

講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター 神谷利夫

物質理工学院材料系 久保田 雄太

第2回第2部 Maxwellの速度分布

統計分布関数を異なる考え方で順次導出していく

第1ステップ: 仮定: 空間の対称性だけ

自由理想気体、外部ポテンシャルなし (一様)

一粒子の速度が分布を決める: $e_i = \frac{1}{2}mv_i^2$

第2ステップ: 仮定: 可能な配置数が最大になる粒子状態が観測される

自由理想気体、外部ポテンシャルあり

一粒子のエネルギーが分布を決める: $e_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + U(r_i)$

最終ステップ: 仮定: 配置数が最大になる系の状態が観測される

粒子間に相互作用がある一般の場合にも適用可能 (正準理論)

系のエネルギーが分布を決める: $E = \sum_i \frac{1}{2}mv_i^2 + \sum_{i,j,k\cdots} U_{i,j,k\cdots}(r_1, r_2, \cdots, r_N)$

この後、粒子数が変わる系や量子統計力学に展開していく

統計分布関数を異なる考え方で順次導出していく

1. 仮定: 空間の対称性だけ

自由理想気体、外部ポテンシャルなし (一様)

$$e_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

2. 仮定: 可能な配置数が最大になる状態が観測される

自由理想気体、外部ポテンシャルあり

$$e_i = \frac{1}{2} m v_i^2 + U(r_i)$$

3. 仮定: 全系の全エネルギーが一定 (正準理論)

粒子間に相互作用がある一般の場合にも適用可能

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{i,j} U_{i,j}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

マクスウェルの仮定

系: 1種類, N 個の単原子分子理想気体。分子間に相互作用、エネルギー交換は無い

仮定0: 空間は均一 (外部ポテンシャルはない): 分布関数は (v_x, v_y, v_z) だけの関数

仮定1: 独立性: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度成分は互いに独立

独立事象の確率: $f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g'(v_y)g''(v_z)$ (3.6')

仮定1': x, y, z方向の等価性: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度分布関数は同じ

$$g(v) = g'(v) = g''(v) \quad (3.6'')$$

仮定2: 回転対称性: 系を回転させても結果は変わらない。

f は座標系の角度 (θ, φ) に依存せず、 $|v|$ だけの関数になる。

都合により、変数を v^2, v_x^2, v_y^2, v_z^2 で表す。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad (3.7')$$

マクスウェルの仮定：方程式を解く

独立性 $: f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g'(v_y)g''(v_z) \quad (3.6')$

x, y, z方向が等価 $: g(v) = g'(v) = g''(v) \quad (3.6'')$

回転対称性 $: f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad (3.7')$

この条件だけから f に関する微分方程式を導出できる

$v_y = v_z = 0, g(0) = a$ を代入: $f(v_x^2) = a^2 g(v_x^2)$

$$\therefore g(v_x^2) = a^{-2} f(v_x^2)$$

同様に

$$g(v_y^2) = a^{-2} f(v_y^2) \quad (v_z = v_x = 0)$$

$$g(v_z^2) = a^{-2} f(v_z^2) \quad (v_x = v_y = 0)$$

$$\therefore f(v^2) = a^{-6} f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

• 変数変換 $v_x^2 = \alpha, \quad v_y^2 = \beta, \quad v_z^2 = \gamma, \quad v^2 = \alpha + \beta + \gamma$

$$f(\alpha + \beta + \gamma) = a^{-6} f(\alpha) f(\beta) f(\gamma) \quad (3.8)$$

数学の定理: $f(\xi + \eta) = C f(\xi) f(\eta)$ の解は指数関数

乗法型Cauchy方程式 $f(x + y) = f(x)f(y)$ の解は

- ・ 定義域が実数全体
- ・ $f(x)$ は連続関数、 $f(x) \geq 0$
- ・ 定義域の積分が有限 (規格化可能)

の条件 (確率密度関数となるなら)があれば、
指数関数に限定される

マクスウェルの仮定：方程式を解く

- $f(\alpha + \beta + \gamma) = a^{-6}f(\alpha)f(\beta)f(\gamma)$ (3.8)

- α, γ を一定とし、(3.8)の両辺を β で2階偏微分

$$f''(\alpha + \beta + \gamma) = a^{-6}f(\alpha)f''(\beta)f(\gamma)$$

- $\beta = \gamma = 0$ とすると (1変数2階微分方程式に変換)

$$f''(\alpha) = a^{-6}f(\alpha)f''(0)f(0)$$

(3.8)に $\alpha = \beta = \gamma = 0$ を代入

$$f(0) = a^{-6}f(0)f(0)f(0) \Rightarrow f(0) = \alpha^3$$

$$\therefore f''(\alpha) = a^{-3}f''(0)f(\alpha)$$

マクスウェルの仮定：方程式の解

$$\therefore f''(\alpha) = a^{-3} f''(0) f(\alpha)$$

- $a^{-3} f''(0) < 0$ の場合、 $-B^2 = a^{-3} f''(0)$ と置くと
$$f''(\alpha) = -B^2 f(\alpha)$$

微分方程式を解くと

$f(\alpha) = A \sin(B\alpha + \theta)$: f が負になることはないので物理的に意味がない

- $a^{-3} f''(0) > 0$ の場合、 $\alpha_c^2 = a^{-3} f''(0)$ と置くと
$$f''(\alpha) = \alpha_c^2 f(\alpha) \tag{3.9}$$

- 微分方程式を解いて

$$f(\alpha) = \begin{cases} Ae^{\alpha_c \alpha} \\ Ae^{-\alpha_c \alpha} \end{cases} \quad \alpha \rightarrow \infty \text{ で } \infty \text{ に発散してしまうので除外} \tag{3.10}$$

- $\therefore f(v^2) = Ae^{-\alpha_c v^2}$

マクスウェル分布の導出: まとめ

仮定2: 回転対称: 分布関数は v^2 の関数 $f(v^2)$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$f(v^2)$ の変数は独立成分の和

仮定1: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度成分は互いに独立、x, y, z方向の等価性。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad \text{同じ関数の積}$$

「変数の和の関数が関数の積になる」という条件から指数関数が出てくる



一般化、抽象化: 正準理論

位置が $r \sim r + dr$, 速度が $v \sim v + dv$ の分子の数は

$$f(v^2)drdv = A \exp(-\alpha_c v^2) drdv \quad (3.11)$$

$dr = dx dy dz$ (dr : ベクトル dr が作る平行六面体の体積)

$$dv = dv_x dv_y dv_z \quad (3.12)$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりに $f(v)$ とあらわす:

$$f(v)drdv = A \exp(-\alpha_c v^2) drdv \quad (3.11)$$

マクスウェル分布：未定定数を決める

- 統計分布関数は r, v の関数 $f(r, v)drdv = A \exp(-\alpha_c v^2) drdv$ だが、Maxwell分布の場合は r によらないので r で積分すると

$$V f(v)dv = V A \exp(-\alpha_c v^2) dv$$

と書ける



規格化条件 から決まる

$$N = V \int f(v)dv \quad (N: \text{体積} V \text{中の分子数})$$

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.13)$$

・ A と α_c の決定: 数密度 (規格化条件)

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v) = A e^{-\alpha_c v^2} \quad (3.10)$$

より

$$N/V = \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z A e^{-\alpha_c v^2} \quad (3.13)$$

$$= A \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\alpha_c v_x^2} dv_y e^{-\alpha_c v_y^2} dv_z e^{-\alpha_c v_z^2}$$

$$= A \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \exp(-\alpha_c v_x^2) \right]^3$$

$$\text{ガウス積分の公式: } \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\alpha > 0) \quad (3.14)$$

から、

$$\frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.15, 16) \Rightarrow A \text{ と } \alpha_c \text{ の条件式}$$

補足資料: Gauss関数の定積分の導出

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\alpha > 0)$$

$$\int_0^{\infty} dx x \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{d}{dx} \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} [\exp(-\alpha \infty^2) - \exp(-\alpha 0^2)] = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\int_0^{\infty} dx x^2 \exp(-\alpha x^2) = -\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{3/2}}$$

Gauss積分 $I = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2)$ の導出:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\alpha y^2) = \int_{-\infty}^{\infty} dx dy \exp(-\alpha(x^2 + y^2))$$

2次元極座標へ変換: $r^2 = x^2 + y^2$, $dx dy = 2\pi r dr$, 積分範囲 $r = [0, \infty]$

$$I^2 = \int_0^{\infty} dr 2\pi r \exp(-\alpha r^2) = 2\pi \cdot \left(-\frac{1}{2\alpha}\right) [\exp(-\alpha \infty^2) - \exp(-\alpha 0^2)] = \frac{\pi}{\alpha}$$

$$\text{※ } I = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

マクスウェル分布: α の決定

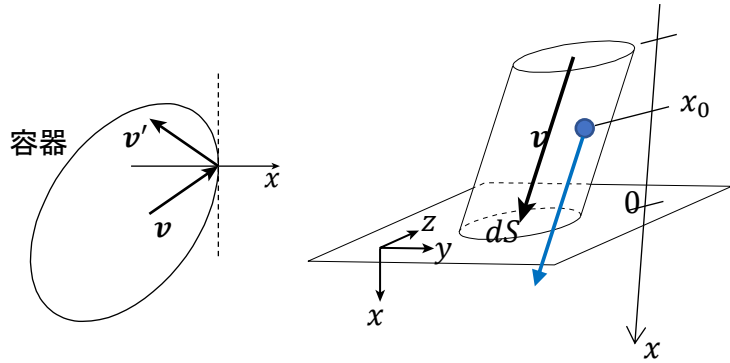
$$Vf(v)dv = V A \exp(-\alpha_c v^2) dv$$



理想気体の状態方程式

$$PV = Nk_B T$$

分子の運動から圧力を計算する



x 軸に垂直な面に、
面直速度 v_x をもつ分子が衝突する条件: $v_x > 0$

単位時間中に面積 dS に衝突する分子数を考える:
単位時間後の x 位置: $-x_0 + v_x \geq 0$

$\Rightarrow x_0 \leq v_x$ の体積 $dV = v_x dS$ の微小体積体内の分子が壁に衝突した
速度 v を持つ分子数 $f(v)dv$ を考えると、単位時間中に dS に衝突する分子数は:

$$dV f(v) dv = A v_x dS \exp(-\alpha_c v^2) dv \quad (3.17)$$

分子一個が弾性衝突で跳ね返る際に壁にかかる力:

運動量変化から計算 $F = \frac{dP}{dt}$

弾性衝突の条件 : $v'_x = -v_x$ $v'_y = v_y$ $v'_z = v_z$

運動量変化 : $\Delta P = m v'_x - m v_x = -2m v_x$

分子の運動から圧力を計算する

圧力 $p = \frac{F}{dS} = \frac{1}{dS} \frac{dP}{dt}$ 単位時間の変化: $\Delta P = -2m v_x$

- 面積 dS の壁に分子の衝突が与える全運動量の単位時間変化

$$dP/dt = -2mdSA \int_0^\infty dv_x \iint_{-\infty}^\infty dv_y dv_z v_x^2 \exp(-\alpha_c v^2)$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{dS} \frac{dP}{dt} = 2mA \int_0^\infty dv_x v_x^2 \exp(-\alpha_c v_x^2) \int_{-\infty}^\infty dv_y \exp(-\alpha_c v_y^2) \int_{-\infty}^\infty dv_z \exp(-\alpha_c v_z^2) \\ &= 2mA \int_0^\infty dv_x v_x^2 \exp(-\alpha_c v_x^2) \left\{ \int_{-\infty}^\infty dv_y \exp(-\alpha_c v_y^2) \right\}^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\int_0^\infty dx x^2 \exp(-\alpha_c x^2) = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha_c^{3/2}}, \quad \int_{-\infty}^\infty dx \exp(-\alpha_c x^2) = \left(\frac{\pi}{\alpha_c} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

を使うと、 $p = \frac{mA}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha_c} \right)^{3/2}$ (3.21)

$$\frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha_c} \right)^{3/2} \text{ から、 } \mathbf{p} = \frac{N}{V} \frac{m}{2\alpha_c} \quad (3.22)$$

補足資料: Gauss関数の定積分の導出

$$\alpha > 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_0^{\infty} dx x \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{d}{dx} \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} [\exp(-\alpha \infty^2) - \exp(-\alpha 0^2)] = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\int_0^{\infty} dx x^2 \exp(-\alpha x^2) = -\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{3/2}}$$

A と α_c の決定: 理想気体と対応させる

$p = \frac{N}{V} \frac{m}{2\alpha_c}$ と 理想気体の状態方程式 $p = \frac{N}{V} k_B T$ を比較 (k_B : ボルツマン定数)

$$\Rightarrow \alpha_c = \frac{m}{2k_B T} \quad (3.25, 27)$$

$$\frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha_c} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ に代入 } \Rightarrow A = \frac{N}{V} \left(\frac{\pi}{\alpha_c} \right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.28)$$

マクスウェルの速度分布関数

$$f(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right)$$

ボルツマン定数・ボルツマン因子

今後、以下の記号を多用する

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.31)$$

$$e = \frac{mv^2}{2}: \text{粒子のエネルギー} \quad (3.32)$$

系のエネルギーは E と書く

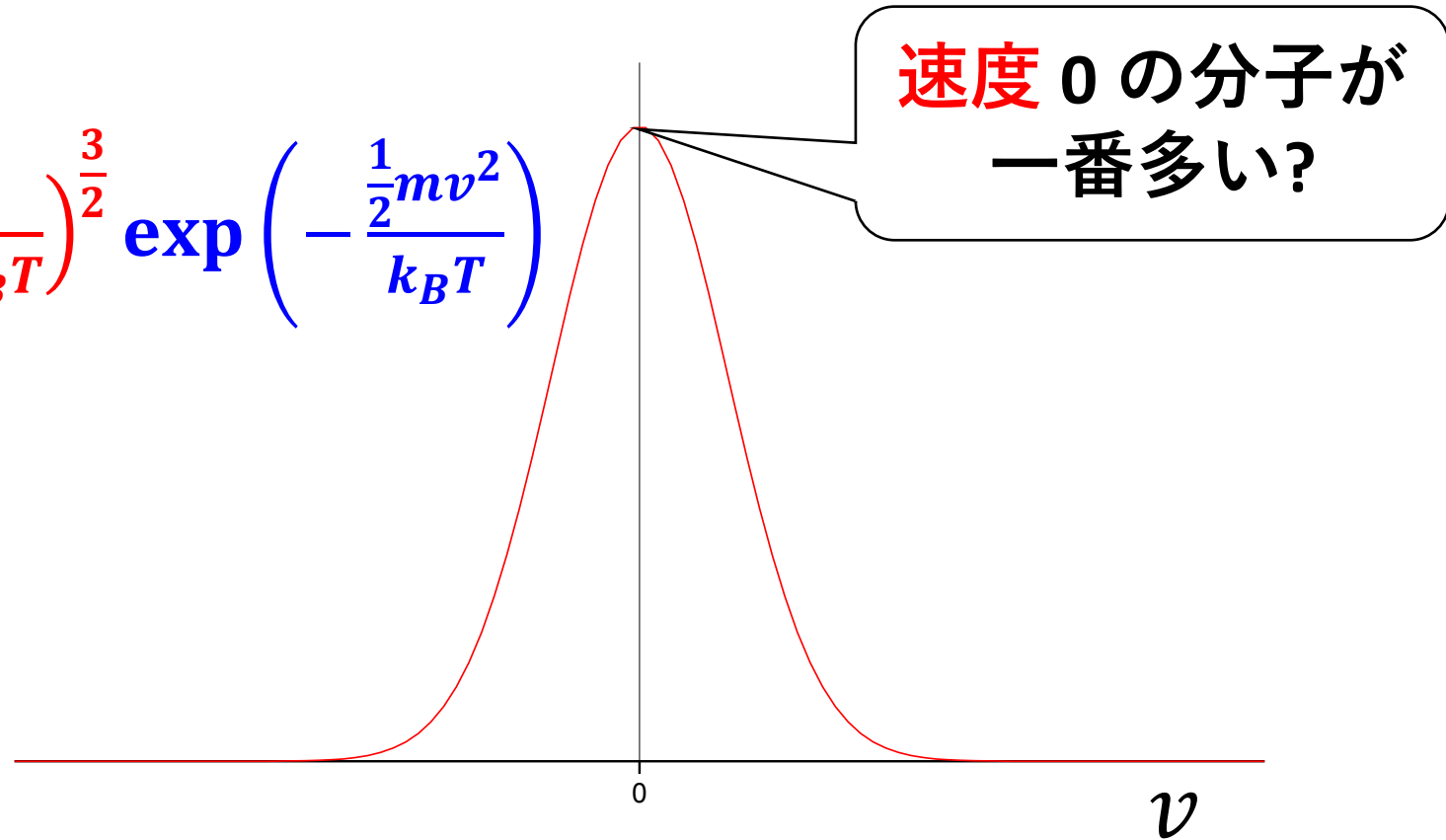
$$f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

$$= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta e) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

ボルツマン因子

Maxwellの速度分布関数: 速度 0 の粒子が一番多い?

$$f(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right)$$

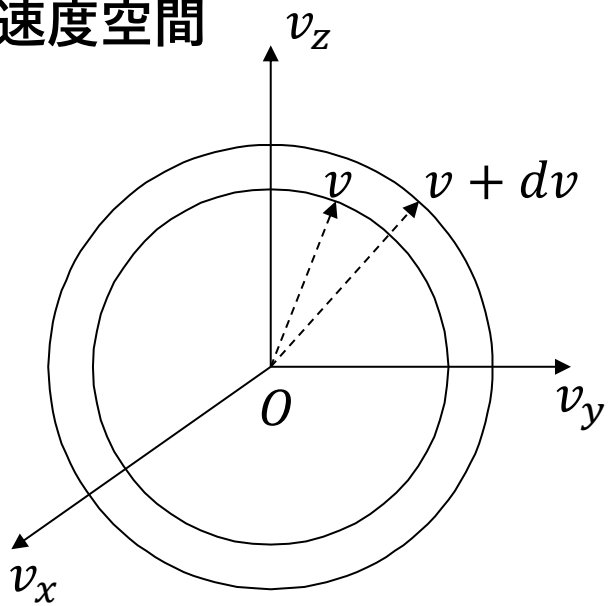


v_x の場合は $-\infty \sim +\infty$ に分布しているので、平均値、最大値は 0

$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ の分布は？

$f(\boldsymbol{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$ の極座標での積分

速度空間



デカルト座標 (x, y, z) から極座標 r への積分変数の変換

$$dxdydz_{r \sim r+dr} = 4\pi r^2 dr$$

$$f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) dv_x dv_y dv_z$$

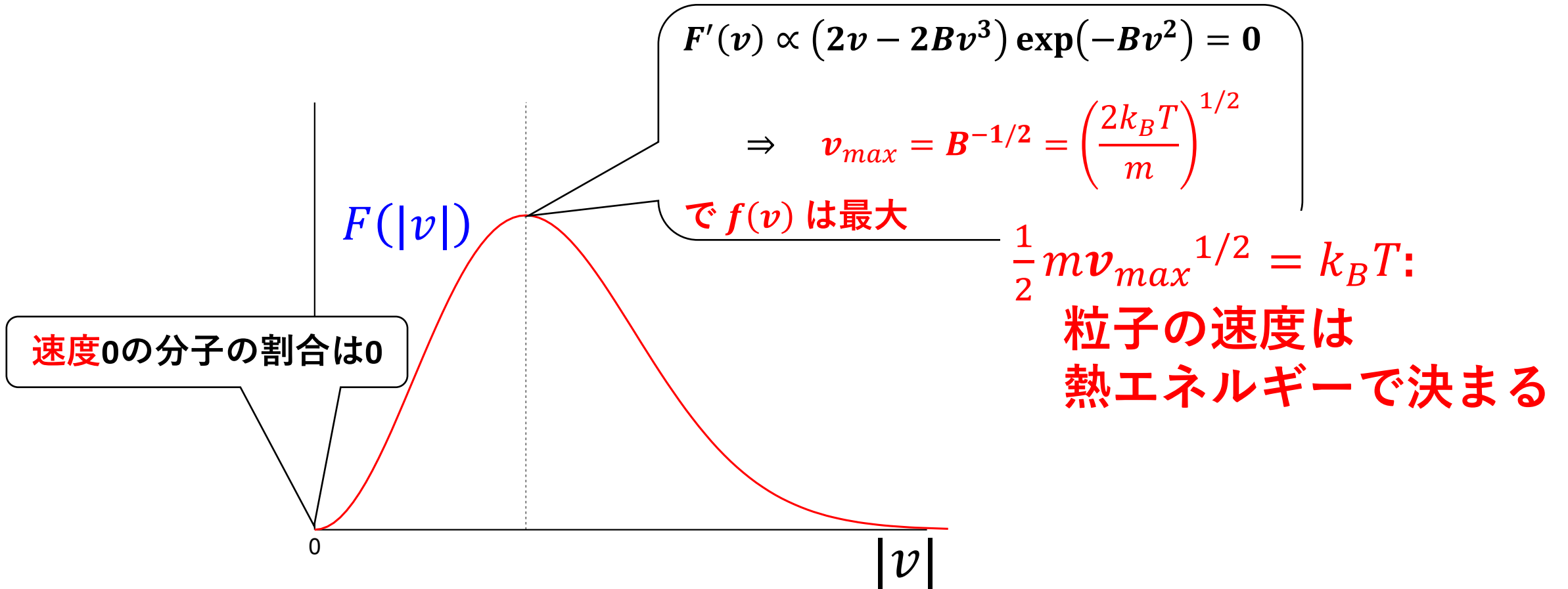
$\Rightarrow v_x, v_y, v_z = 0$ に最大確率

$$f(|\boldsymbol{v}|)d\boldsymbol{v}_{v \sim v+dv} = f(v)4\pi v^2 d|v|$$

$$= 4\pi\rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \boldsymbol{v}^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) d|v| \quad (\rho = N/V)$$

$|v|$ の速度分布

$$F(|v|)d|v| = 4\pi\rho\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d|v|$$



§ 3 Maxwellの速度分布: まとめ

仮定

- 1種類, N 個の単原子分子理想気体。分子間に相互作用、エネルギー交換は無い
- 物理的状态 (分布関数) は分子の位置 $r(x, y, z)$ と速度 $v(v_x, v_y, v_z)$ だけの関数
- 分子の運動は古典力学に従う ($e = \frac{1}{2}mv^2$)
- ポテンシャルは一様 $\Rightarrow$ 分布関数は r に依存しない: $f(v_x, v_y, v_z)$
- **空間は等方的、分布関数(確率)は独立事象の積**

$$f(v^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) \quad (3.7)$$

v_i^2 の和の関数が v_i^2 (v_i) の関数の積になる

$\Rightarrow$ 解は $f(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}$ になる

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ との対応から、 $\alpha = \frac{m}{2k_B T}$

$$f(v)drdv = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) drdv$$

重要: 指数関数のかたちは、空間の等方性の条件から出てくる