

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

フロンティア材料研究所 伊澤誠一郎

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、等価。

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

「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

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

$d\mathbf{r} = dx dy dz = dV$ ($d\mathbf{r}$: ベクトル $d\mathbf{r}$ が作る平行六面体の体積)

$$d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z \quad (3.12)$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりに $f(v)$ とあらわす:

$$f(v)drdv = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) \quad (3.11)$$

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

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

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

系のエネルギーは E と書く

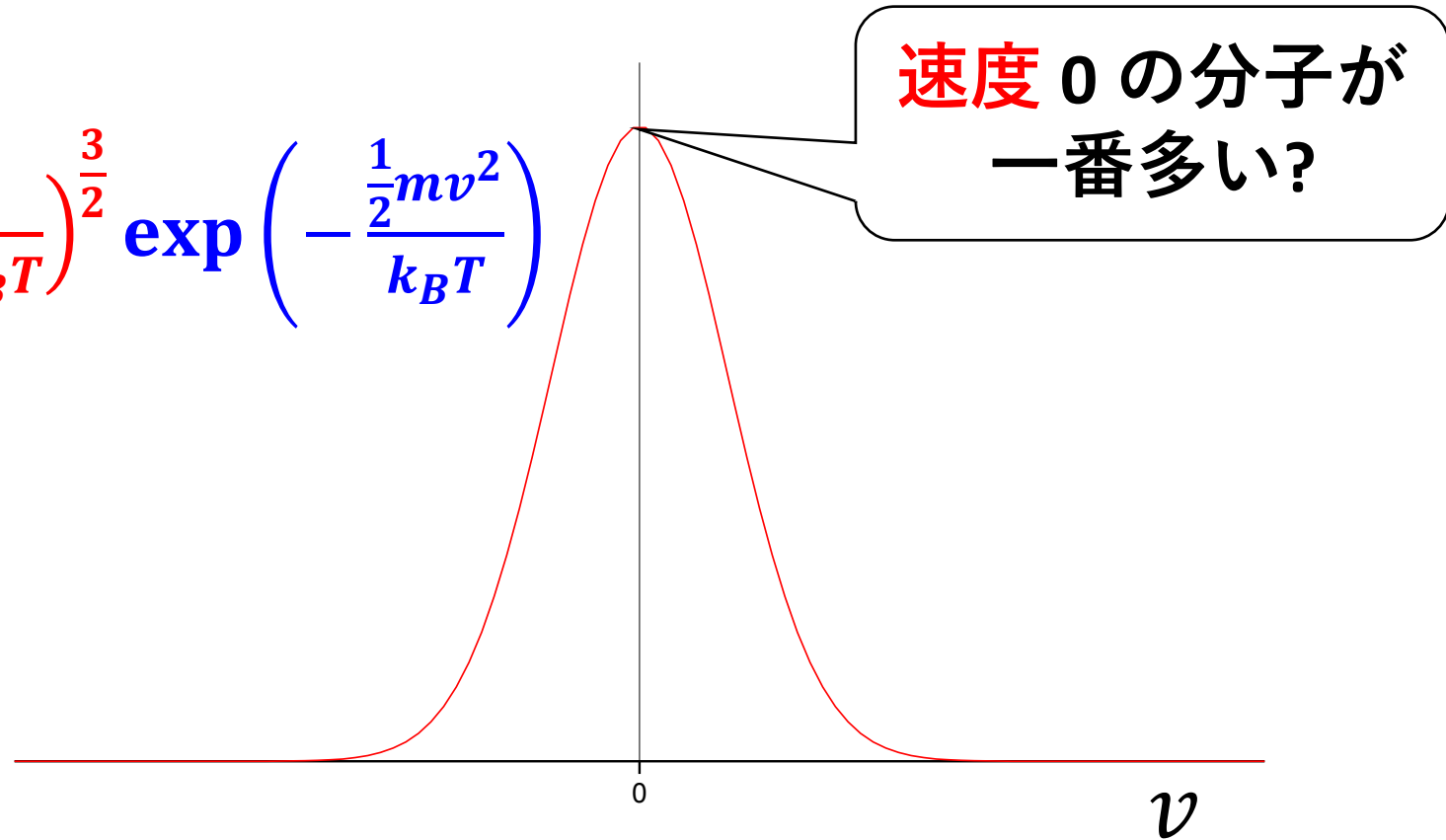
$$f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

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

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?

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

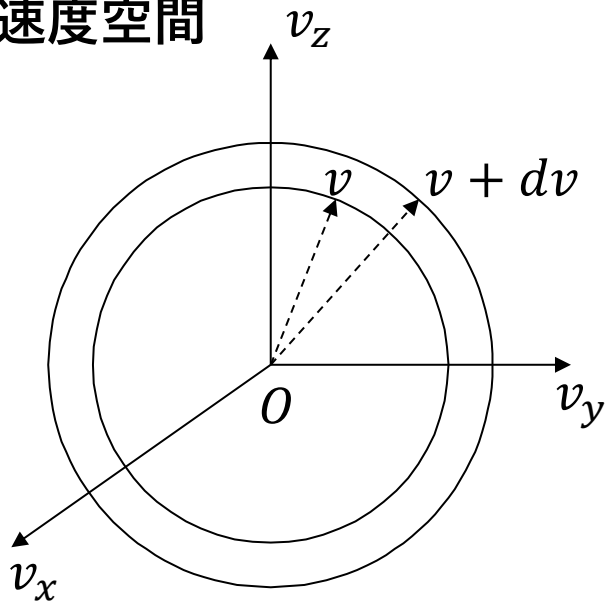


v_x の場合は $-\infty \sim +\infty$ に分布しているので、平均値、最大値は 0

$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ の分布は？

$|v|$ の速度分布

速度空間



- 速度が v から $v + dv$ の間にある単位体積あたりの分子数

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

$\Rightarrow v_x, v_y, v_z = 0$ に最大確率

- 速度空間内で速度が $v = |v|$ から $|v| + d|v|$ にある微小体積

$$dv_{v \sim v+dv} = \frac{4\pi(v+dv)^3}{3} - \frac{4\pi v^3}{3} = \frac{4\pi(v^3 + 3v^2 dv + 3v dv^2 + dv^3 - v^3)}{3}$$

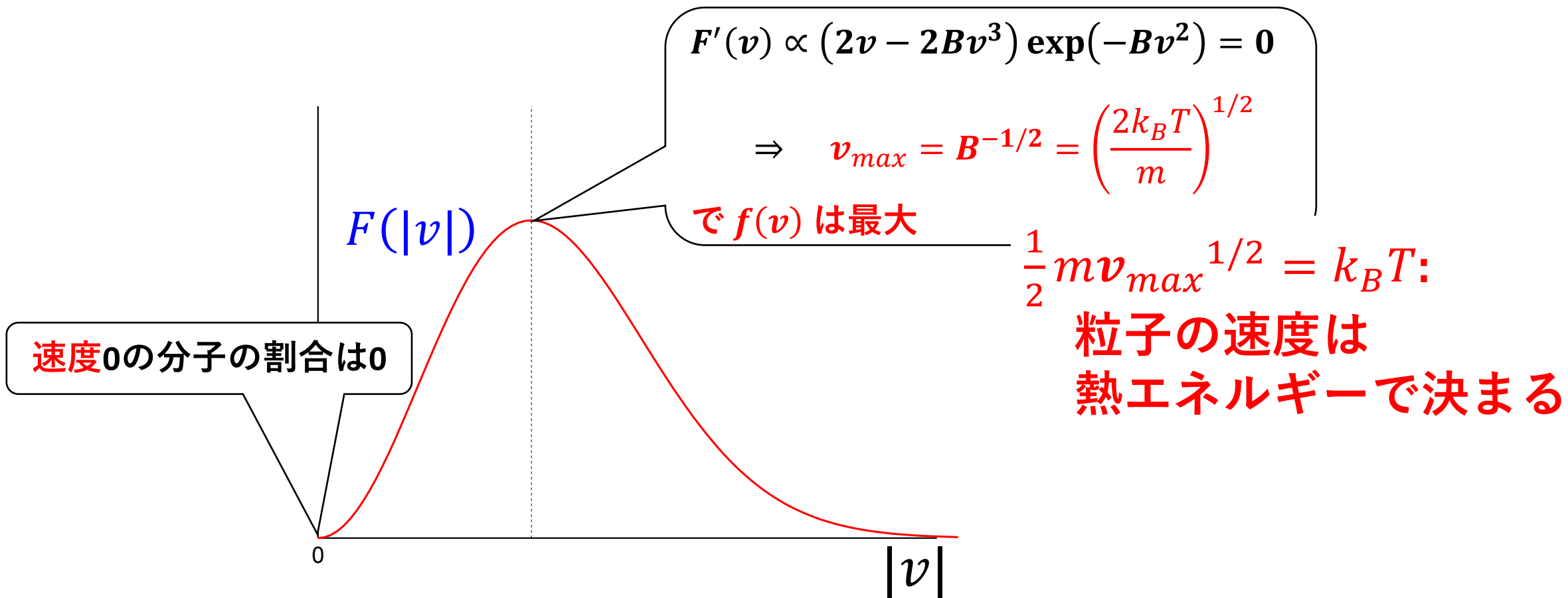
$$dv_{v \sim v+dv} \cong 4\pi v^2 d|v|$$

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

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

$|v|$ 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

まとめ: 統計分布関数とは何か？

統計分布関数 $f(X)$: 系が状態 X を取る確率

Maxwellの速度分布関数:

ある粒子が $\{r, v\}$ の状態を取る確率: $\int f(r, v) dr dv = 1$ で規格化

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

状態を取る粒子数: $\int f(r, v) dr dv = N$ で規格化

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

$\{r, v\} \sim \{r + dr, v + dv\}$ の状態を取る粒子の数

$$f_N(r, v) dr dv$$

べき乗を含む指数関数の積分: Γ 関数

べき乗と指数関数含む積分のやり方: 微分可能なパラメータ a を利用する

$$I_0(a) = \int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$$

$$I_1(a) = \int_0^\infty x e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} \int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2}$$

$$I_2(a) = \int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} I_1(a) = \frac{2}{a^3}$$

$$I_{1/2}(a) = \int_0^\infty x^{1/2} e^{-ax} dx = \int_0^\infty (t/a)^{1/2} e^{-t} dt = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$I_{3/2}(a) = \int_0^\infty x^{3/2} e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-ax} dx = \frac{1}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{3/2}}$$

$$I_{5/2}(a) = \int_0^\infty x^{5/2} e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} I_{3/2}(a) = \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{5/2}}$$

Γ 関数 $I_{s-1}(1) = \Gamma(s) = \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} dx \quad (s > 0)$ (3.39)

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s) \quad * \text{階乗}(n!) \text{の実数バージョン}$$

$$\Gamma(1) = I_0(1) = 0! = 1 \quad \Gamma(2) = I_1(1) = 1! = 1 \quad \Gamma(3) = I_2(1) = 2! = 2$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2} \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = I_{1/2}(1) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = I_{3/2}(1) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{4} \pi^{1/2}$$

Gauss関数の積分

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

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

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

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 $r = [0, \infty]$

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

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