9.4　マクスウェル–ボルツマンの分布

- N 個の質点 (質量 m) から成る (古典) 系

全エネルギーは,

(1)
$$E(q,p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N)\,.$$

以下では，ポテンシャル $V(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N)$ を $V(q)$ と略記する.
温度 T のカノニカル分布で考える.

(2)
$$p^{(C)}(q,p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(q,p)}\,, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}\,.$$

式 (1) を代入.

(3)
$$p^{(C)}(q,p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta V(q)} \prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}_i^2}$$

一方，Z は，

(4)
$$Z = \int e^{-\beta E(q,p)} d\Gamma$$
$$= \int e^{-\beta V(q)} \prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}_i^2} \frac{d^3q_1 \cdots d^3q_N d^3p_1 \cdots d^3p_N}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$
$$= \int e^{-\beta V(q)} \frac{d^3q_1 \cdots d^3q_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}^2} d^3p \right)^N ,$$

(5)
$$\int e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}^2} d^3p = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} dp \right)^3 = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} .$$

よって,

(6)
$$p^{(C)}(\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N) \equiv \int p^{(C)}(q,p)\,\frac{d^3q_1\cdots d^3q_N}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$
$$= \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2}\prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}_i^2}$$

つまり, どの質点も等方的な運動量分布を持つ.

(7)
$$p^{(C)}(\boldsymbol{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}^2}$$
$$= \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}\, e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2}\, e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2}$$

速度 ($\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$) の分布に直す.

$$p^{(C)}(\boldsymbol{p})d^3p = p^{(\mathrm{M-B})}(\boldsymbol{v})d^3v = p^{(\mathrm{M-B})}\frac{1}{m^3}d^3p \tag{8}$$

より

$$p^{(\mathrm{M-B})}(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta}{2}m\boldsymbol{v}^2} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2k_B T}\right) \tag{9}$$

$\boxed{\text{マクスウェル–ボルツマンの (速度) 分布}}$

注) 任意のポテンシャル $V(q)$ について成り立つ.

- エネルギー等分配則

1 自由度 (1 つの質点の 1 方向の運動) の運動エネルギーの期待値は,

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} dp = \frac{1}{2} k_B T \, . \tag{10}$$

すべての自由度に対して，同じ期待値 $k_B T/2$ が得られる.
“エネルギー等分配則” (質点系が古典力学に従うときの結果)