9.4 マクスウェル–ボルツマンの分布

熱学・統計力学要論 (2014)

田中担当クラス
http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html

第 9 章 統計力学の考え方

N 個の質点から成る (古典) 系

質点の質量を m として，全エネルギーは，

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

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．

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

式 (1) を代入．

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

一方，Z は，

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

$$= \int e^{-\beta V(q)} \frac{d^3q_1 \cdots d^3q_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}^2} d^3p \right)^N , \tag{4}$$

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

よって，

$$\mathcal{P}^{(C)}(\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N) \equiv \int \mathcal{P}^{(C)}(q,p) \frac{d^3q_1 \cdots d^3q_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \tag{6}$$

$$= \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3N/2} \prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}_i^2} .$$

つまり，どの質点も等方的な運動量分布を持つ．

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

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

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

より，

マクスウェル–ボルツマンの (速度) 分布

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

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，

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

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

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \qquad (11)$$

質点系が古典力学に従うときの結果.