

講義資料

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

# 統計力学 (C)

フロンティア材料研究所 神谷利夫

元素戦略研究センター 松石 聡

# 講義予定 火・金 16:15~17:55

- |      |       |   |      |
|------|-------|---|------|
| 第01回 | 10/1  | 熱力学の復習  | (神谷) |
| 第02回 | 10/5  | 気体分子運動論、Maxwell分布                             | (神谷) |
| 第03回 | 10/8  | 古典統計力学の基礎 I (気体分子運動論とMaxwell-Boltzmann分布)     | (神谷) |
| 第04回 | 10/12 | 古典統計力学の基礎 II<br>(微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布) | (神谷) |
| 第05回 | 10/15 | カノニカル分布とグランドカノニカル分布                           | (神谷) |
| 第06回 | 10/19 | 量子統計力学の基礎 I (Pauliの排他律、Fermi-Dirac分布)         | (神谷) |
| 第07回 | 10/22 | 量子統計力学の基礎 II (Bose-Einstein分布)                | (神谷) |
| 第08回 | 10/26 | 復習  | (神谷) |
| 第09回 | 11/2  | 理想Bose気体、固体の比熱 (Einstein、Debyeの比熱式)           | (松石) |
| 第10回 | 11/5  | 光子と熱輻射  | (松石) |
| 第11回 | 11/9  | 理想Fermi気体、金属中の電子                              | (松石) |
| 第12回 | 11/12 | 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング                         | (松石) |
| 第13回 | 11/16 | スピン系の磁化率                                      | (松石) |
| 第14回 | 11/19 | 復習  |      |
| 第15回 | 11/26 | 試験  |      |

# 課題 2021/10/1

課題： Legendre変換と自由エネルギーの  
関係について述べよ  
数行程度の説明でよい

# 熱力学関数の(可逆過程における)関係

熱力学の状態変数は3つ(粒子数を含めれば4種)あるが、そのうちの2つ(3種)だけが独立変数。

\* 独立変数を入れ替えても関数の利便性が同等になる変換

$$dU(S, V) = +TdS - pdV (= \delta Q + \delta W)$$

$$dH(S, p) = +TdS + Vdp$$

$$dF(T, V) = -SdT - pdV$$

$$dG(T, p) = -SdT + Vdp$$

このような場合に、

(例えば)「 $U$ は $S, V$ を(独立)変数とする関数」と呼ぶ

# Legendre変換

$x, y$  を変数とする関数  $f$  がある。

$$f = f(x, y)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = Xdx + Ydy$$

とし、変数  $x$  を  $X$  に置き換えることを考える。

$$g = f(x, y) - x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = f(x, y) - xX$$

$$dg = df(x, y) - d[xX] = Xdx + Ydy - Xdx - x dX = -x dX + Ydy$$

**Legendre変換:**

$x, y$  を変数とする関数  $f(x, y)$  は、

$$g(X, y) = f(x, y) - x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

の変換により変数を  $X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ ,  $y$  とする関数  $g(X, y)$  に変換できる。

この時、 $Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_X$  の関係があり、

$f(x, y)$  および  $g(X, y)$  への独立変数  $y$  の数学的寄与は等価である。

# Legendre変換の例: $U \Rightarrow F$

Legendre変換:

$$f = f(x, y)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = Xdx + Ydy$$

$$g = f(x, y) - x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = f(x, y) - xX$$

例:  $U(S, V) = TS - pV$

$$dU(S, V) = TdS - pdV$$

$\Rightarrow$

$$g = f(x, y) - x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = U(S, V) - S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = U - ST = F(T, V)$$

$$dF = dU - d(ST) = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

# Legendre変換における変数の寄与の等価性

Legendre変換で結ばれる関数  $f(x, y)$ ,  $g(X, y)$  には

$$Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_X$$

の関係がある。

自由エネルギーはLegendre変換で変換される。

$$\begin{aligned}\mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,(N_j,j\neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p,(N_j,j\neq i)} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,(N_j,j\neq i)} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p,(N_j,j\neq i)}\end{aligned}$$

などの関係がある

# 課題 2021/10/5

課題:

統計分布関数はなぜエネルギーに関して指数関数の形になっているのか、  
数行以内で説明せよ

提出方法: OCW-i

ファイルは、一般的に読める形式であればよい。  
(JPEGなどの画像ファイルも可)

提出期限: 10月5日(火) 23:59:59

# 質量・温度・電流など4つの自然界の基本定数が更新される

2017/10/24 PC Watch <https://pc.watch.impress.co.jp/docs/news/yajiuma/1087748.html>

アメリカ国立標準技術研究所 (NIST)

新国際単位系(SI)の定義が決定されたことを発表。2018年に国際機関による採択予定

- ・ K (温度)

現在: 水の三重点の熱力学温度の273.16分の1を1K

新SI: **ボルツマン定数**を絶対値として規定

- ・ A (電流)

現在: キログラムとメートルの定義に依存

新SI: **電気素量**を基に規定

- ・ アボガドロ定数

新SI: 物質量の単位であるモル(mol)の定義を更新し、固定

- ・ プランク定数 [kg (質量)]

現在: 国際キログラム原器の測定値

新SI: **プランク定数**を規定 => キログラムは、秒およびメートルの定義に依存する形となる

| Defining constant                    | Symbol                  | Numerical value                   | Unit               |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| hyperfine transition frequency of Cs | $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ | 9 192 631 770                     | Hz                 |
| speed of light in vacuum             | $c$                     | 299 792 458                       | m s <sup>-1</sup>  |
| Planck constant*                     | $h$                     | 6.626 070 15 × 10 <sup>-34</sup>  | J Hz <sup>-1</sup> |
| elementary charge*                   | $e$                     | 1.602 176 634 × 10 <sup>-19</sup> | C                  |
| Boltzmann constant*                  | $k$                     | 1.380 649 × 10 <sup>-23</sup>     | J K <sup>-1</sup>  |
| Avogadro constant*                   | $N_{\text{A}}$          | 6.022 140 76 × 10 <sup>23</sup>   | mol <sup>-1</sup>  |
| luminous efficacy                    | $K_{\text{cd}}$         | 683                               | lm W <sup>-1</sup> |

\*These numbers are from the CODATA 2017 special adjustment. They were calculated from data available before the 1<sup>st</sup> of July 2017.

参考: **秒**: 基底状態で0 Kの<sup>133</sup>Cs原子の超微細構造の周波数

メートル: **光が真空中を進む長さ**から規定

# エネルギー保存則

- 力学的エネルギーの保存 (Newtonの運動方程式)

$F = m \frac{dv}{dt}$  から、

$$\int F dx = \int m \frac{dv}{dt} dx + C = m \int \frac{dv}{dt} \frac{dx}{dt} dt + C = m \int \frac{dv}{dt} v dt + C = \frac{1}{2} m v^2 + C$$

$F$ が粒子に与えている力の場合:

仕事は運動エネルギーに等しく変換される

$F$ をポテンシャルが作る力  $F = -\frac{dU}{dx}$  の場合

$$\frac{1}{2} m v^2 + U = E \quad (\text{積分定数 } C \text{ を全エネルギー } E \text{ に置き換え})$$

運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和は保存される

- 熱的エネルギーへの拡張 (蒸気機関の開発、産業革命へ)

カルノー、マイヤー、ジュールなどの実験:

機械的仕事は比例定数を用いて熱量に変換される (熱の仕事等量)

単位を合わせると 力学エネルギーと熱量は保存する。

熱量はエネルギーの一形態である

熱力学では内部エネルギーの「中身」はわからないが、  
仕事と熱量を含めて「保存されるように変わる量」として  
「内部エネルギー」を考える

# エネルギー保存則

- 電気エネルギーへの拡張  
ジュールなどの実験: 水に入れた電線に電流を流すと、電力は比例定数を用いて熱量に変換される  
電気エネルギーを加えたエネルギーの総和は保存する
- 電磁気エネルギーへの拡張 (Maxwellの方程式)  
電磁気エネルギーを加えたエネルギーの総和は保存する
- 光子エネルギーへの拡張 (Einsteinの光電効果の理論)  
光子エネルギー  $h\nu$  を加えたエネルギーの総和は保存する
- 質量エネルギーへの拡張 (Einsteinの特殊相対性理論)  
質量エネルギー  $mc^2$  を加えたエネルギーの総和は保存する  
=> 核爆弾、原子力発電

# 現在の保存則の考え方

## ネーターの定理 (1915):

系に連続的な対称性がある場合はそれに対応する保存則が存在する  
=> 少しわかりやすく

「全エネルギー関数\*」に微分可能な対称性がある場合は  
それに対応する保存則が存在する

\* 正確にはラグランジアン  $L(t, p_i, x_i) = \text{運動エネルギー} - \text{ポテンシャルエネルギー}$

- 時間に関する並進対称性 : エネルギー保存則
- 空間に関する並進対称性 : 運動量保存則
- 回転に関する対称性 : 角運動量保存則
- 波動関数の位相に関する対称性 : 粒子数 ( $|\psi|^2$ ) 保存則
- ゲージ対称性 : 電荷保存則

## 現代素粒子物理学

1. 実験結果から要請される対称性をもつラグランジアンを作る
2. ラグランジアンをLegendre変換してハミルトニアンを作る
3. ハミルトニアンから導出される結果が  
他の実験結果を説明できるかどうかを検証する

# エントロピー

熱は自発的には高温から低温にしか移動しない

⇒ 数学的に表現する状態関数が必要:

温度に関する単調関数

- カルノーサイクル (可逆過程):

高温熱源  $T_1$  と低温熱源  $T_2$  の1カルノーサイクルで、それぞれの系に  $Q_1, Q_2$  の熱量を与える場合を考える

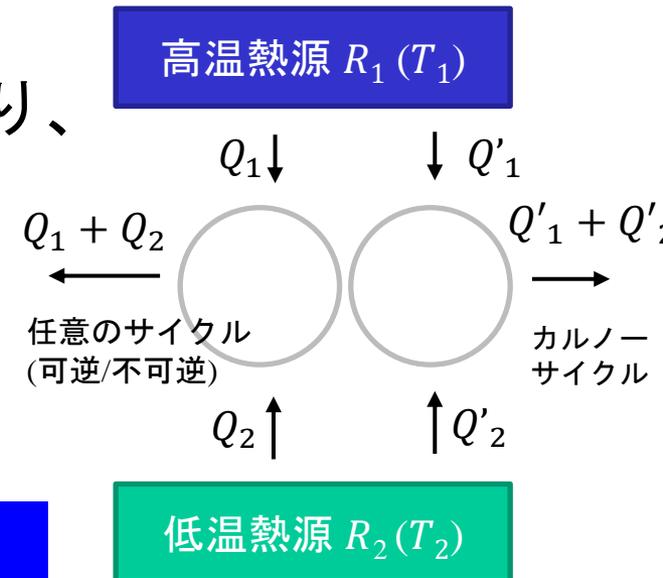
熱効率の定義  $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$  と

カルノーサイクルの効率  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$  より、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{クラウジウスの式})$$

- カルノーサイクルと不可逆過程

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{クラウジウスの不等式})$$



$$\text{エントロピー: } S_{\text{系}} = Q_{\text{系}} / T_{\text{系}}$$

# 状態変数、状態量、自由エネルギー

状態変数: マクロな系の状態を指定する変数。

$$n_i, T, P, V$$

これら4種の状態変数のうち自由に換えられるのは3種だけ  
物質ごとに、 $g(n_i, T, P, V) = 0$ の制約がある: 状態方程式

状態量: 系の状態を表す物理量。

$$U, S, H, F, G \text{ など}$$

- ・ 平衡状態では、状態変数の一意的関数  $f(n_i, T, P, V)$   
(履歴に依存しない)

⇔  $W, Q$ などは履歴に依存するので状態量ではない

自由エネルギー:

- ・ 平衡状態を決める ( $\Delta G = 0$ )
- ・ 状態変化の方向を決める ( $\Delta G < 0$ )
- ・  $-\Delta G$  は系外へ行える最大仕事を与える
- ・ 状態変数の束縛条件により、異なる自由エネルギーが対応する

|                                 |                |                   |
|---------------------------------|----------------|-------------------|
| $V, Q$ 一定 (定積・断熱):              | 内部エネルギー        | $U$               |
| $P, Q$ 一定 (定圧・断熱):              | エンタルピー         | $H = U + PV$      |
| $V, T$ 一定 (定積・定温):              | Helmholtzエネルギー | $F = U - TS$      |
| $P, T$ 一定 (定圧・定温):              | Gibbsエネルギー     | $G = U + PV - TS$ |
| $P, T, \mu$ 一定 (定圧・定温・ $N$ 可変): | ゼロポテンシャル       | $G^* = G + \mu N$ |
| など                              |                |                   |

# 統計力学

微視理論から多粒子のマクロ状態を統計的に説明する

1. 自由エネルギー  $U, H, F, G$  を微視理論で表現する  
物性を計算できる
2. 自由エネルギー  $U, H, F, G$  を巨視変数  $T, P, V, S$  で表現する  
熱力学と対応させられる

## 方法

1. 全ての粒子に関する運動方程式を解く  
 $N_A \sim 10^{23}$  個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
2. 個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、  
統計的に取り扱う

# 統計力学

個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、統計的に取り扱う

→ 系の時間変化は調べない

・異なる状態  $X$  の系を集めた統計母集団「アンサンブル」の確率分布を求める: **統計分布関数**  $f(X)$

・物性  $P$  の統計平均値 (期待値)  $\langle P \rangle = \frac{\sum_X P(X)f(X)}{Z}$

が実験で観測されるとする ( $Z = \sum_X f(X)$ : 分配関数)

系の状態を記述する微視的な変数  $X$  は何か

経験的に、それぞれの粒子の座標、運動量  $r_i, P_i$

→  $\{r_i, P_i\}$  を独立変数とする空間「**位相空間**」を考える

これから学ぶ方法:

1.  $\{r_i, P_i\}$  で表される状態の場合の数を考え、最も出やすい分布として統計分布関数を求める
2. 実は、空間の対称性と関数の制約条件だけから統計分布関数を求められる: **正準分布 (カノニカル分布)**

# 「正準」理論とは

正準理論 (canonical): canon

原則, 標準, 根本原理 + 正則 = 正準?

個別の原理などに依存しない、  
一般性の高い理論

**【注意】** Maxwell-Boltzmann分布の導出において配置数  $W$  を計算する際、  
それぞれの状態  $i$  が  $\{r_i, p_i\}$  の関数であることは使っていない。  
 $\Rightarrow W$  の計算と Maxwell-Boltzmann分布は、抽象的な状態へ一般化できる

# 「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

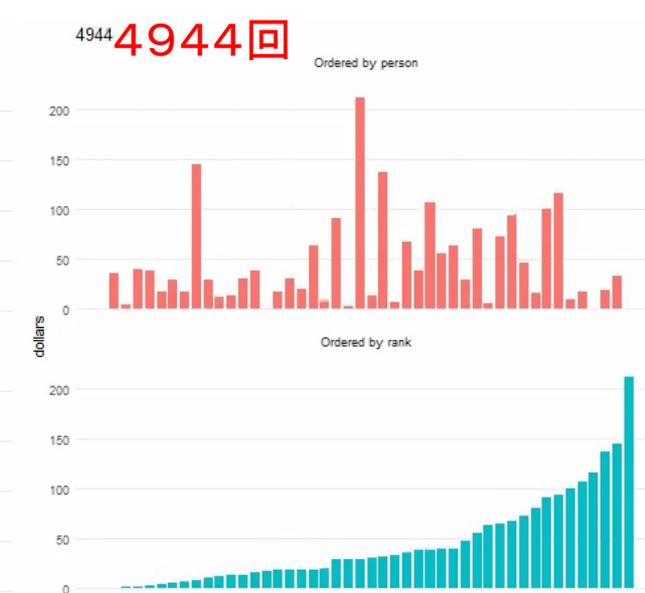
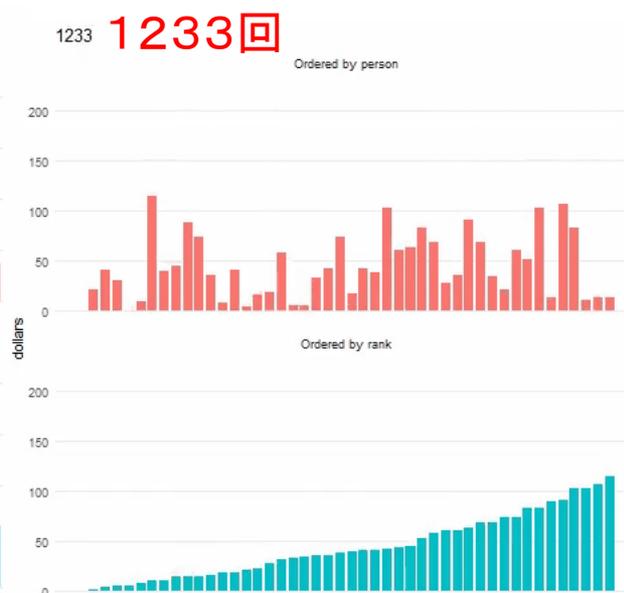
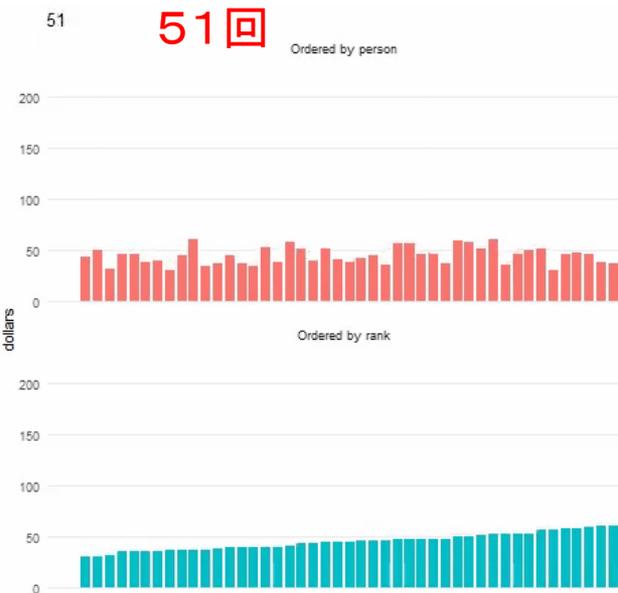
2017/9/11 Gigazine

<http://gigazine.net/news/20170711-random-people-give-money-to-random-other-people/>

100ドルを持った100人を1つの部屋に集めて、それぞれ無作為に選ばれた人に1ドルを渡したらどうなるか。

⇒ お金を渡す機会が増えれば増えるほど偏り、つまりは貧富の差が生まれる。

**\$45を持った45人でスタートした例:**



# 「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

## Pythonプログラム: randomtrade.py

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

pythonのインストール (英語):

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/InstallPython/InstallPython.html>

使い方: 引数無しで `python randomtrade.py` を実行すると、Usageを表示

`python randomtrade.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)`

## 使用例: `python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21`

200人が、最初に50ドルずつもっていて、1ドルずつ交換を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

## 実行例: `python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21`

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

下段: 青線 金額に関する分布関数。

赤線 総数が `npersons`、

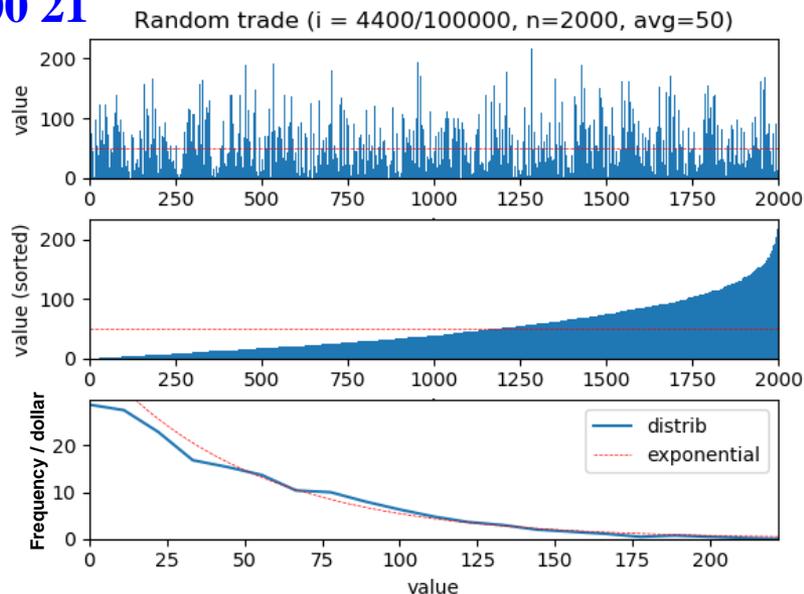
平均所有額  $m$  が value(average)になる

指数関数分布曲線  $f(m) = A \exp(-bm)$

$$b = 1 / \langle m \rangle$$

$$A = Nb$$

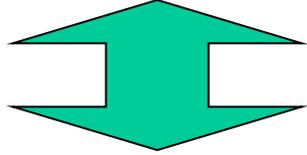
右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



# 物質中の粒子も同じ: Boltzmann分布

「 $N$ 人が全財産  $M_{\text{tot}}$  を分け合います。  
それぞれが出会うたびに小さな金額  $\Delta m$  を交換していくと、  
最後にはどのような財産分布になるでしょうか？」

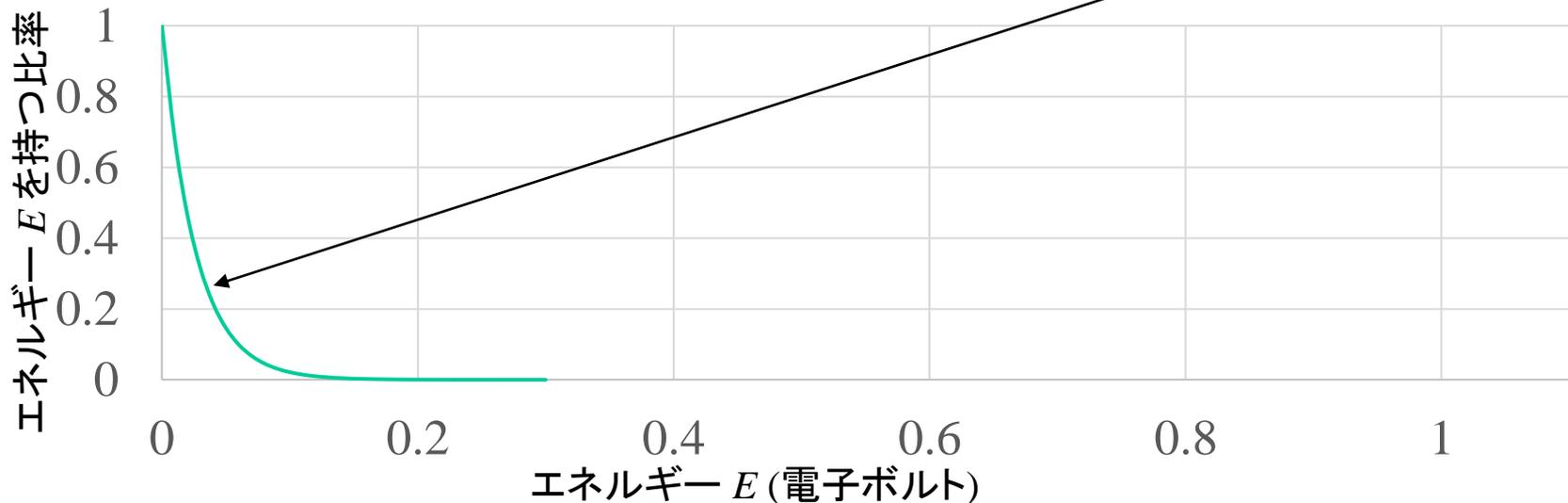
$$P(m) \propto \exp\left(-\frac{m}{\langle m \rangle}\right)$$
$$\langle m \rangle = M_{\text{tot}}/N$$



温度  $T$  はエネルギー平均  $\langle e \rangle$  と等価:  $\langle e \rangle = k_B T$   
「温度  $T$  において、エネルギー  $e$  を持つ電子はどれくらいの割合いるのだろうか？」

「 $N$ 個の粒子が全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  を分け合います。  
電子が衝突するたびに小さなエネルギー  $\Delta e$  を交換していくと、  
最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか？」

$$P(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right)$$

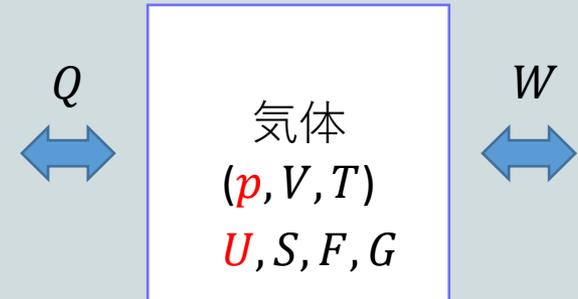


# 第2回 §3 気体分子運動論

## 熱力学

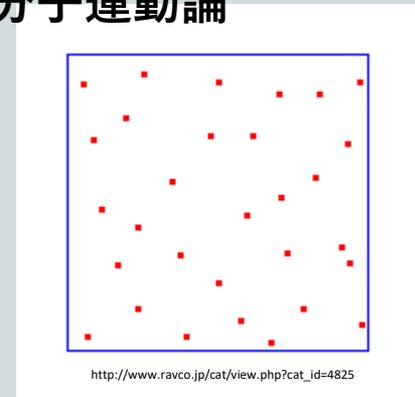
理想気体の状態方程式を分子運動から説明

- 気体の速度分布
  - マクスウェルの仮定
- 気体の圧力
- マクスウェルの速度分布則
  - ボルツマン定数
  - 速さの分布
- 各種の平均値
  - ガンマ関数
  - エネルギー等分配則
  - 熱速度
- 理想気体の内部エネルギー
  - 比熱比
- 位相空間における分布関数
- ボルツマン方程式



状態方程式の理由・内部エネルギーの起源は考えない

## 分子運動論



分子の運動量・運動エネルギーと温度・圧力の関係

## § 3 Maxwellの速度分布: まとめ

### 仮定

- 1種類,  $N$ 個の分子理想気体
- 物理的状态 (分布関数) は分子の位置  $\mathbf{r}(x, y, z)$  と速度  $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$  だけの関数
- 分子の運動は古典力学に従う
- **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

=> 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、

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}$$

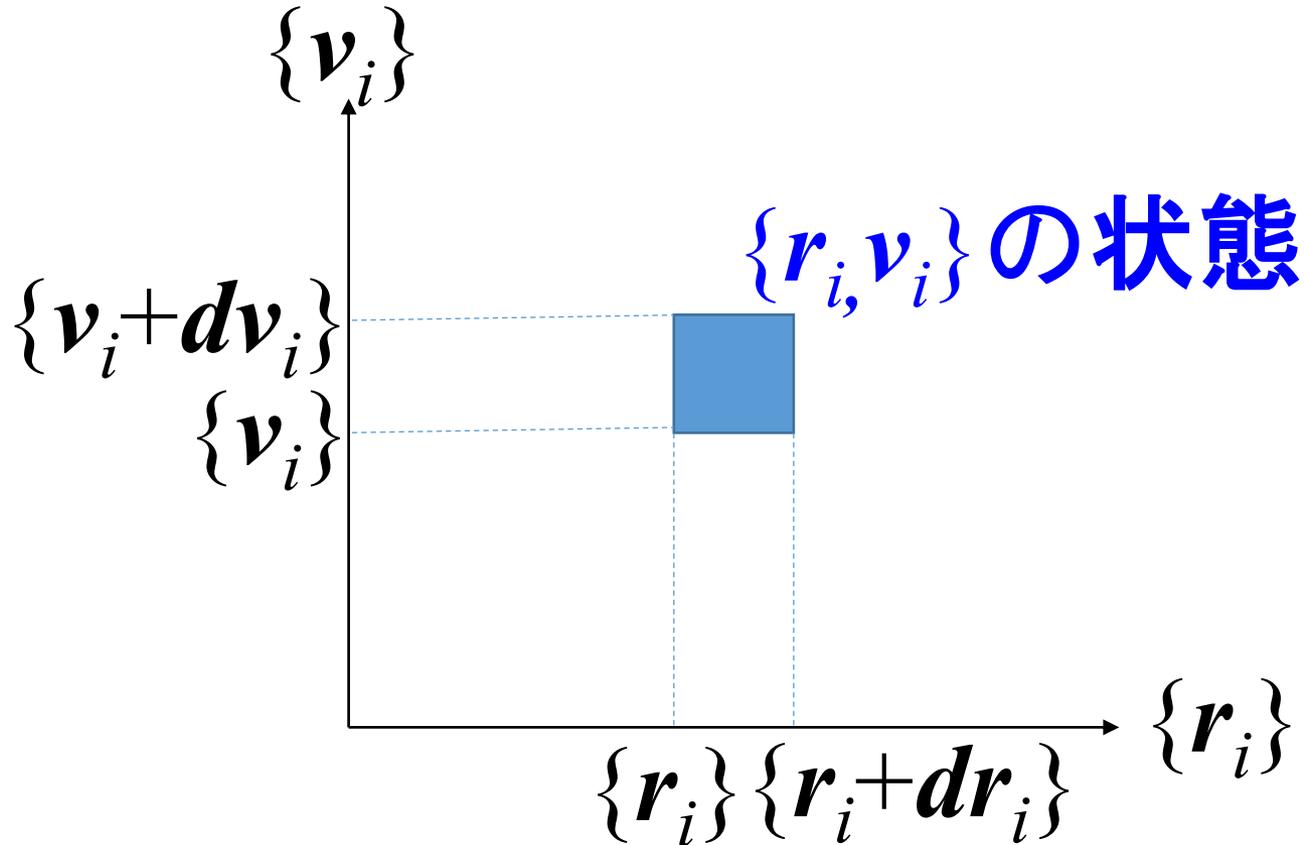
$$f(\mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \rho \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

**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

# 位相空間

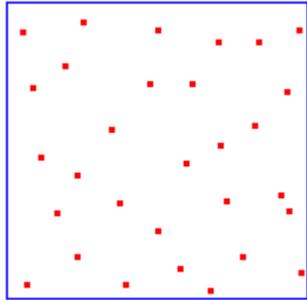
系の状態を記述する微視的な変数  $X$  は何か

経験的に、それぞれの粒子の座標、運動量  $r_i, P_i$   
 $\{r_i, P_i\}$  を独立変数とする空間「位相空間」を考える



以下では、 $\{r_i, P_i\}$  の代わりに  $\{r_i, v_i\}$  を独立変数として考える

# 気体の速度分布

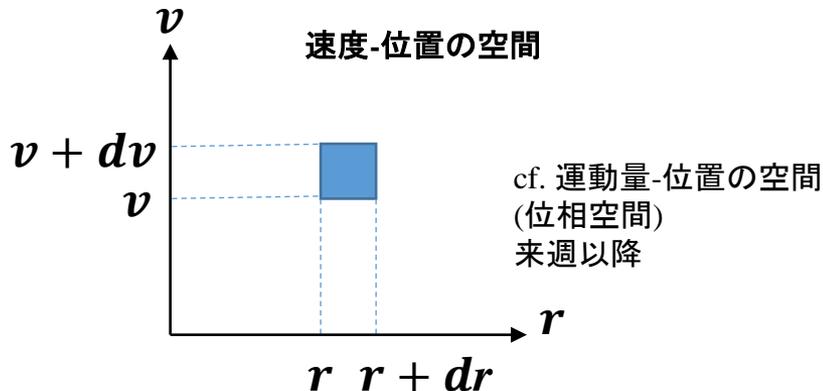


[http://www.ravco.jp/cat/view.php?cat\\_id=4825](http://www.ravco.jp/cat/view.php?cat_id=4825)

## 理想気体

- $N$ 個の分子
  - 1種類
  - 分子間力なし
  - 質点と見なせる
- 体積  $V$
- 温度  $T$

- 分子は壁とだけぶつかる
- 熱平衡  
(系のマクロ状態は時間変化しない)
- 分子の運動は古典力学に従う



分子の位置  $r(x, y, z)$  と速度  $v(v_x, v_y, v_z)$  を考える

## 分布関数 $f(v_x, v_y, v_z)$

位置が

一つの分子を取り出した時、  
その分子の速度が  $(v_x, v_y, v_z)$   
付近である確率

$$(x, y, z) \sim (x + dx, y + dy, z + dz) \quad (3.1)$$

速度が

$$(v_x, v_y, v_z) \sim (v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z) \quad (3.2)$$

である分子の数を

$$f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (3.3)$$

とする。  $f(v_x, v_y, v_z)$  は  $x, y, z$  に依存しない。

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z f(v_x, v_y, v_z) \quad (3.4)$$

分子一個当たりの  $v_x^2$  の平均値

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{V}{N} \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) \quad (3.5)$$

# マクスウェルの仮定(1)

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。

あとの都合があるので、変数を  $v_x^2, v_y^2, v_z^2$  とする。

$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad (3.6)$$

最終的に  $f$  が  $v^2$  の関数で表されるはず

仮定2:  $x, y, z$  の3方向は特別ではなく、 $f$  は  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  のみに依存

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

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  $v_x^2 = \xi, \quad v_y^2 = \eta, \quad v_z^2 = \zeta, \quad v^2 = \xi + \eta + \zeta$

$$f(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6} f(\xi) f(\eta) f(\zeta) \quad (3.8)$$

# マクスウェルの仮定 (2)

$$f(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6}f(\xi)f(\eta)f(\zeta) \quad (3.8)$$

$\xi = \eta = \zeta = 0$ を(3.8)に代入

$$f(0) = a^{-6}f(0)f(0)f(0) \quad \therefore a^3 = f(0)$$

$\xi, \zeta$ 一定とし、(3.8)の両辺を $\eta$ で2階微分

$$f''(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6}f(\xi)f''(\eta)f(\zeta)$$

$\eta = \zeta = 0$ とすると (2階微分方程式に変換)

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

(3.8)から

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

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

# マクスウェルの仮定 (3)

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

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

$$f''(\xi) = -\beta^2 f(\xi)$$

微分方程式を解くと

$$f(\xi) = A \sin(\beta\xi + \theta)$$

$f$ が負になることはないので物理的に意味のある解ではない。

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

$$f''(\xi) = \alpha^2 f(\xi) \tag{3.9}$$

微分方程式を解いて

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

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

# マクスウェル分布: まとめ

仮定2:  $x, y, z$  の3方向は等方的

分布関数は  $v^2$  の関数  $f(v^2)$

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

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

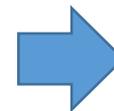
$f(v^2)$  の変数は独立成分の和

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。

$$f(v^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2)$$

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  $\mathbf{r} \sim \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ , 速度が  $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$  の分子の数は

$$f(v^2) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = A \exp(-\alpha v^2) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (3.11)$$

$d\mathbf{r} = dx dy dz$  ( $d\mathbf{r}$ : 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:

$$f(v) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = A \exp(-\alpha v^2) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (3.11)$$