

補足2 Maxwell-Boltzmann分布から揺らぎの平均速度の導出

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

$p(v)dv$ は速度が $v \rightarrow v+dv$ の範囲にある粒子の割合を示している。

全部でN個の粒子があるとしよう。平均速度はすべての粒子の速度を足して、Nで割ればよい。

$v \rightarrow v+dv$ の範囲の粒子の数: $Np(v)dv$

この範囲の速度を全部足すと $vNp(v)dv$

Nで割って平均速度を得る

ゼロから無限大までの速度の粒子を全部足すと $\int_0^\infty vNp(v)dv$

$$\int_0^\infty vp(v)dv$$

平均速度 $v_a = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^3 dv$

上と同様に $\frac{mv^2}{2k_B T} = v'^2$ と変数変換する。

$$v_a = 4 \left(\frac{\pi m}{2k_B T} \right)^{-1/2} \int_0^\infty v'^3 \exp(-v'^2) dv' = 4 \left(\frac{\pi m}{2k_B T} \right)^{-1/2} \times \frac{1}{2}$$

$$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

ここの積分過程

$$\begin{aligned} \int_0^\infty v'^3 \exp(-v'^2) dv' &= \left[\left(\frac{-v'^2}{2} \right) \exp(-v'^2) \right]_0^\infty + \int_0^\infty v' \exp(-v'^2) dv' \\ &= -\frac{1}{2} \left[\exp(-v'^2) \right]_0^\infty = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

部分積分を適用

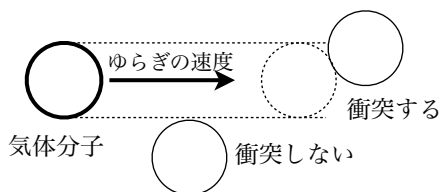
補足2' 平均自由行程の考え方 (教科書11ページ)

熱活性化過程では、粒子(気体分子等)は熱エネルギーをもって運動しており、単純に考えれば、進んで衝突して方向を変えて、進んで衝突して方向を変えて・・・を繰り返して、結局粒子全体の移動(風など)がなければ、一定の位置でふらふらとゆらいでいるように見える(コロイドのブラウン運動のような感じ)。これが熱活性化過程におけるゆらぎ!

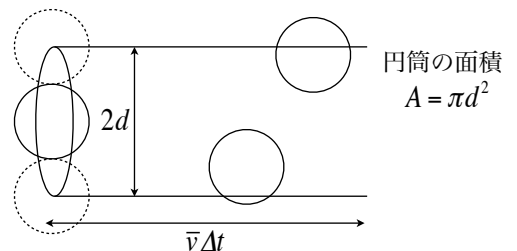
ではそのゆらぎの速度はというと、Maxwell-Boltzmann分布に従えば、上で導出した速度であり、結構速い!

300Kで酸素分子で 445m/s (1603km/h) 音速より速い。

この速度で動いているとして、だいたいどれくらいで衝突するのか・・・ それが平均自由行程



つまり次のモデルで考えれば良い。
直径2dの円筒内に他の分子がどれだけあるのか?



ある時間 Δt で粒子が動く距離は $\bar{v}\Delta t$

その際、衝突する可能性のある領域の体積は $\bar{v}\Delta t \times A = \pi d^2 \bar{v}\Delta t$

粒子密度 ($n = (\text{粒子の数}) / (\text{体積})$) を用いて衝突する可能性のある粒子の数を表すと $\pi n d^2 \bar{v}\Delta t$

Δt の行程を粒子の数で割れば、次に衝突するまでの距離 平均自由行程 が求められる。 $\ell = \frac{\bar{v}\Delta t}{\pi n d^2 \bar{v}\Delta t} = \frac{1}{\pi n d^2}$

進行方向のゆらぎを考える等厳密に取り扱おうと

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}$$