

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Um einzusehen, daß die statistische Mittelung mit dem Boltzmanngewicht p_n in Abhängigkeit von der Energie E_n des Zustandes n und der Temperatur T

$$p_n \propto \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right)$$

vernünftig ist, kann man die Dynamik von Stößen benutzen. Die Geschwindigkeitsverteilung sollte als Maxwellverteilung herauskommen, d.h.,

$$p(v) = \sqrt{m/(2\pi k_B T)} e^{-m v^2/(2 k_B T)},$$

wobei v die Geschwindigkeit und m die Masse des Partikels ist. Am einfachsten, beschränkt auf eindimensionale Bewegung von Partikeln, genügen zur Berechnung von Stößen Energie und Impulssatz

$$\begin{aligned} m v_1^2 + M V_1^2 &= m v_2^2 + M V_2^2 \\ m v_1 + M V_1 &= m v_2 + M V_2, \end{aligned}$$

um die Geschwindigkeiten v_1 und V_1 vor dem Stoß mit den Geschwindigkeiten nach dem Stoß v_2 und V_2 festzulegen. Die Gleichungen umgestellt, ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} m(v_1^2 - v_2^2) &= M(V_2^2 - V_1^2) \\ m(v_1 - v_2) &= M(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$v_1 + v_2 = V_1 + V_2,$$

wobei die letzte Gleichung aus der ersten durch Division der zweiten entsteht. Mit den beiden linearen Gleichungen erhält man schließlich

$$v_2 = \frac{2M}{M+m} V_1 - \frac{M-m}{M+m} v_1 \quad (\star)$$

$$V_2 = \frac{M-m}{M+m} V_1 + \frac{2m}{M+m} v_1. \quad (\star\star)$$

Sind die Massen gleich, dh. $M = m$, dann werden die Geschwindigkeiten einfach ausgetauscht. Mit anderen Worten, bei einer eindimensionalen Stoßmechanik muß man die Massen verschieden wählen, sonst verhält sich das System nicht "ergodisch", denn bei gleichen Massen bleiben trotz der Stöße die verschiedenen Geschwindigkeiten ungeändert. Ein Teilchen nimmt dann je nach Abfolge der Stöße verschiedene Geschwindigkeiten an, aber es sind immer dieselben Werte.

Mit den beiden letzten Gleichungen kennt man im Prinzip die Dynamik. Ohne strikte Buchführung geht es jedoch nicht, wenn ein Rechenmaschine die Stoßdynamik ausführen soll. Abfolge und Zeitpunkt der Zusammenstöße müssen bestimmt werden, ehe man (\star) und $(\star\star)$ verwenden kann. Weiter braucht man auch noch zwei Wände, die die Partikel elastisch reflektieren:

$$v_2 = -v_1 \quad \& \quad V_2 = -V_1. \quad (\star\star\star)$$

Die Buchführung ist einfach. Da die Teilchen nicht aneinander vorbeikommen, bleibt ihre Anordnung $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N$ gleich. Die Zeit eines Zusammenstoßes läßt sich einfach durch

$$\tau_{n,n+1} = \frac{x_{n+1} - x_n}{v_n - v_{n+1}}$$

bestimmen. Dabei ist $x_{n+1} - x_n \geq 0$ und die Geschwindigkeiten beliebig. Gesucht wird die kleinste positive Zeit $\tau_{n,n+1} > 0$. Den Fall $\tau_{n,n+1} = 0$ sollte man ausschließen, weil er sich auf einen Stoß bezieht, der gerade stattgefunden hat. Hat man diese minimale positive Zeit $\tau_{m,m+1}$ bestimmt, dann berechnet man alle neuen Positionen

$$x_n^{neu} = x_n^{alt} - v_n \tau_{m,m+1}$$

und verwendet (*) und (***) um, die neuen Geschwindigkeit v_m und v_{m+1} zu finden. Im Rundungsfehler zu kompensieren, muß man die $x_m^{neu} = x_{m+1}^{neu}$ setzen, sonst käme die Reihenfolge $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N$ durcheinander.

Zuletzt muß man sich noch um die "Messung" der Geschwindigkeit kümmern. Man wählt alle Teilchen gleicher Masse aus und sortiert die Geschwindigkeit v_n in ein Histogramm. Man muß sich also nur das Histogramm merken. Die Schwierigkeit dabei ist, eine vernünftige Wahl für die kleinsten Differenzen, sogenannte "bins" zu treffen, um die Geschwindigkeit zu diskretisieren sonst ist das Histogramm wertlos.

Dieses Problem kann man durch ausprobieren lösen. Man wählt statistisch Anfangsgeschwindigkeiten und Anfangspositionen aus. Dann bestimmt man die kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_1^N m_n v_n^2$. Für große Teilchenzahlen N gilt $\frac{2}{N} E_{kin} = T$ (dabei ist $k_B = 1$). Nach dieser Formel kann man also die Temperatur fixieren, z.B. auf $T = 1$, was bedeutet daß man die kinetische Energie und damit die Geschwindigkeiten am Anfang der Rechnung entsprechend skaliert. Bleibt noch die Kontrolle der Energie. Dazu genügt es wohl, die kinetische Energie am Ende noch einmal auszurechnen, um nachzuprüfen, ob sie faktisch konstant geblieben ist. Man muß bei vielen Stößen und vielen Teilchen in "Double Precision" rechnen, denn "Single Precision" hat zu kurze Zahlen für 10 000 Stöße. Soviele Stöße braucht man, um die auch für großer Geschwindigkeiten die Maxwellverteilung sehen zu können.

Der Rest sind die üblichen Programmierungsschritte, die ihrer eigenen Logik folgen. Das Ergebnis ist das Histogramm auf eine Datei geschrieben. Mit "gnuplot" läßt sich dann das Histogramm betrachten und analysieren:

```
gnuplot> plot 'fort.11'
gnuplot> f(x) = a*exp(-x**2/b)
gnuplot> fit f(x) 'fort.11' via a, b
```

oder besser mit "using 1:2:3", wobei die Spalte '3' die Abweichung σ enthalten sollte, die es aber nicht gibt, deshalb wird sie durch die Quadratwurzel ersetzt. Sonst wäre $\sigma \equiv 1$.

```
gnuplot> fit [-2.5:2.5] f(x) 'fort.11' u 1:2:(sqrt($2)) via a, b
```

Außerdem ist zu empfehlen, die größeren Geschwindigkeiten beim Fit nicht zu berücksichtigen: [-2.5:2.5] ist das eingeschränkte Intervall. Zum Schluß überprüft man den Fit mit:

```
gnuplot> plot 'fort.11', f(x)
```

Möglicherweise findet die Fitprozedur keine sinnvollen Wert. Der Ausweg besteht darin an Hand der Graphik z.B. ungefähre Werte für 'a' und 'b' einzugeben:

```
gnuplot> z.B. a = 2000 und b = 1.5
gnuplot> fit f(x) 'fort.11' via a, b
```

und die Prozedur zu wiederholen. Die Fitprozedur beruht auf dem Verfahren von Levenberg & Marquardt. Diese Prozedur brauch eigentlich noch Angaben über die statistische Signifikanz der Histogrammwerte. Diese Angabe ist im Histogrammfile **fort.11** nicht da, kann aber nachträglich durch die Wurzel des Histogrammwertes ersetzt werden, wie schon erwähnt. Hilfe beim "Fitten" kann man durch

```
gnuplot> help fit
```

finden. Besser ist es den Exponenten $g(x) = -x^2/b + c$ zu fitten, d.h., den Logarithmus:

```
gnuplot> fit g(x) 'fort.11' using 1:(log($2)):(1/sqrt($2)) via c, b
```

so daß das "Auge" beurteilen kann, ob der Fit gut ist. Siehe dazu die Abbildung am Ende.

Das Programm heißt **waxwell.f** und sollte mit dem Fortran-Compiler **g77** übersetzt werden (ist "frei" und für alle Systeme zu haben). Für dieses "schlichte" Programm ist "g77 maxwell.f" der richtige Befehl zum Kompilieren. Der zu erwartende Wert für $b = 2T/m$, d.h. mit $T = 1$ und $m = 4/3$ ist $b = 3/2$.

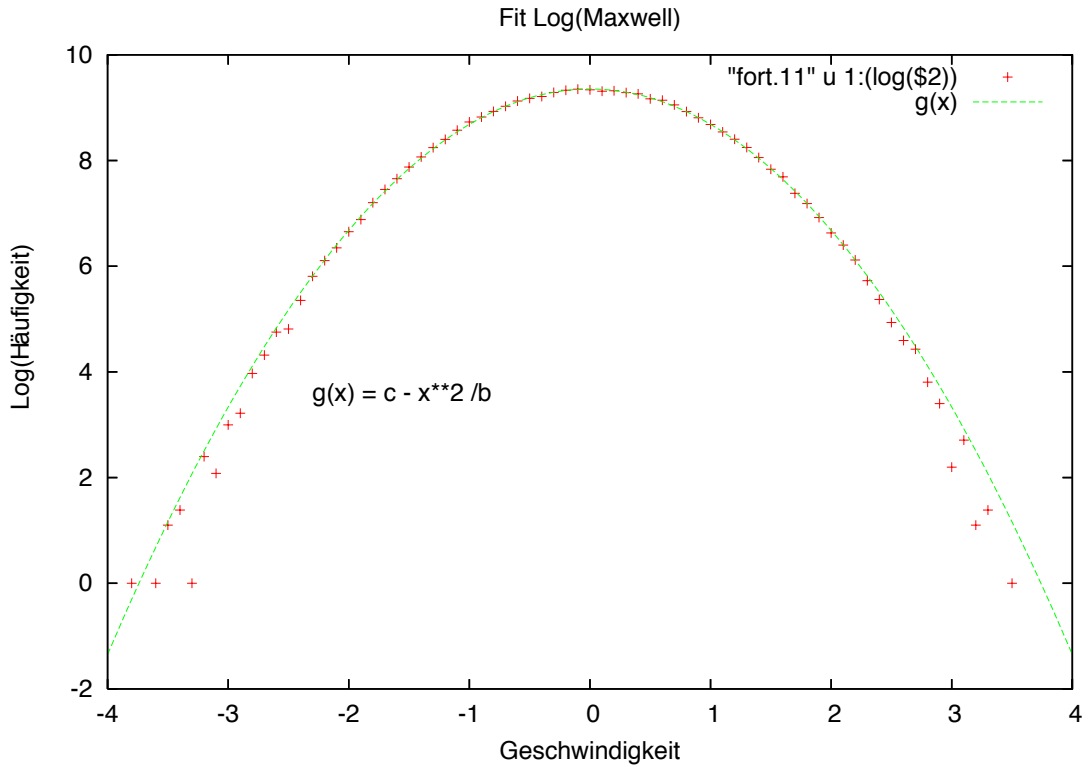


Abb. 1 Der Logarithmus der durch Stöße erzeugten Maxwell-Verteilung. 50 Partikel, abwechselnd mit Masse $\frac{4}{3}$ und $\frac{2}{3}$ in einem Intervall $[0...1]$ plaziert, führen $10\,000 \cdot 50$ Stöße aus. Für große Geschwindigkeit $|v| > 2.5$ sind die Häufigkeiten systematisch kleiner als die für kleinere Geschwindigkeiten angepaßte Parabel. Beschränkt man den Fit auf die kleineren Werte der Geschwindigkeit, dann erhält man für $b = 1.50 \pm 0.01$ entsprechend einer Temperatur $T = 1.00$