

発展的学習 闇雲に数式を飲み込むことがいやな人に

今、持てる知識だけでボルツマン分布則を誘導する方法を紹介する。(2年次以降再度学習する。)

系の全粒子の数を N として、異なるエネルギーを持つ組 $0,1,2,3,\dots$ に粒子が $N_0, N_1, N_2, N_3, \dots$ 個というように分配されるとすると、その場合の数 W は、次のように書ける。

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots} \quad (1)$$

最も確率の高い分布（これを Boltzmann 分布という）を与えるのは、場合の数が最大になるときで、 W が非常に大きい場合、 W の最大値は、 $\ln W$ の値を調べることで探し出せる。

$$\ln W = \ln N! - \ln(N_0! N_1! N_2! \dots) = \ln N! - (\ln N_0! + \ln N_1! + \ln N_2! \dots) \quad (2)$$

W が最大になるためには、 $\ln W$ の変分 (N_j で微分) が 0 になる必要があり、 $\ln N!$ は定数だから、

$$\delta \ln W = \sum \delta \ln N_j! = 0 \quad (3)$$

ここで重要な公式：Stirling の近似 ($\ln x! = x \ln x - x$) を用いると、

$$\begin{aligned} \sum \delta \ln N_j! &= \delta \sum N_j \ln N_j - \delta \sum N_j = 0 \\ \therefore \sum \delta N_j \cdot \ln N_j + \sum N_j \frac{1}{N_j} - \sum 1 &= 0 \quad (\text{始めの 2 項は積の微分}) \\ \therefore \sum \delta N_j \cdot \ln N_j &= 0 \quad \text{or} \quad \sum \ln N_j \cdot \delta N_j = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

また、今、一定の系を考えているので、全粒子数 N と全エネルギー E は一定であるから、これらの変分もまた 0 である。 j 組のエネルギーを ε_j とすると、

$$\begin{cases} \delta N = \sum \delta N_j = 0 \\ \delta E = \sum \varepsilon_j \delta N_j = 0 \end{cases} \quad (5)$$

(5) の 2 式に任意の定数 α, β を掛けて、(4) 式と一緒に加えると、

$$\sum \alpha \delta N_j + \sum \beta \varepsilon_j \delta N_j + \sum \ln N_j \cdot \delta N_j = 0 \quad (6)$$

この式が成立するためには、和の各項が 0 でなくてはならない。(このようにしなければならないのは N と E に束縛条件が存在し、(4) 式単独では解けないため。この方法を Lagrange の未定乗数法という。)

$$\alpha + \beta \varepsilon_j + \ln N_j = 0 \quad (6 \text{ 式の各項の共通部分に注意する}) \quad (7)$$

よって j 番目の系の粒子数 N_j は次式で与えられる。

$$N_j = \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) \quad (8)$$

次に未定乗数 α, β を求めよう。 α は、 $\sum N_j = N$ より、

$$\sum \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) = e^{-\alpha} \cdot \sum e^{-\beta \varepsilon_j} = N \quad (9)$$

従って、 $N_j = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_j}$ より

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad (10)$$

N の代わりに N_0 を用いると、

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{e^{-\beta \varepsilon_0}} = e^{-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_0)} \quad (11)$$

続いて β を求める。 j 番目の系の粒子の平均エネルギー $\bar{\varepsilon}$ は、

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_j N_j}{\sum N_j} = \frac{\sum \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad (12)$$

この粒子の運動エネルギーを p_j とすると、この粒子の運動エネルギー ε_j は質量を m とすれば、

$$\varepsilon_j = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} p_j^2 \quad (13)$$

(13)式を(12)式に代入して、和を積分に置き換えると、(並進エネルギーは古典的であるから)

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_j \left(\frac{p_j^2}{2m} \right) \exp(-\beta p_j^2 / 2m)}{\sum_j \exp(-\beta p_j^2 / 2m)} = \frac{\frac{1}{2m} \int p^2 \exp(-\beta p^2 / 2m) dp}{\int \exp(-\beta p^2 / 2m) dp} \quad (14)$$

ここで、次の積分公式を利用する。

$$\int e^{-ax^2} dx = (\pi/a)^{1/2}, \quad \int x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2} \quad (15)$$

結局、 $\bar{\varepsilon}$ は β を用いて次のように書ける。

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{\pi \cdot 2m}{\beta} \right)^{1/2} \frac{2m}{\beta}}{\left(\frac{\pi \cdot 2m}{\beta} \right)^{1/2}} = \frac{1}{2\beta} \quad (16)$$

すでに $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT$ であることを知っており、(1次元の並進エネルギー)

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (17)$$

以上より、 $\frac{N_j}{N_0} = e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_0}{kT}}$ を得ることができた。