

ボルツマン分布則を誘導したい。次の手順に従って、重要な式を書きこみなさい。

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。

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (1)$$

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。

$$\ln W = \ln N! - \sum_j \ln N_j! \quad (2)$$

$W$  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、

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

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

$$\delta \ln N_j! = \delta (N_j \ln N_j - N_j) \quad (4)$$

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  $\epsilon_j$  とすると、

$$\delta \ln W = - \sum_j \delta (N_j \ln N_j - N_j) = 0 \quad (5)$$

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

$$\delta \left( \sum_j \alpha N_j \ln N_j - \sum_j \beta N_j \right) = 0 \quad (6)$$

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。）

$$\alpha \ln N_j - \beta = 0 \quad (7)$$

よって  $j$  番目の系の粒子数  $N_j$  は次式で与えられる。

$$N_j = \frac{1}{\alpha} e^{\beta} \quad (8)$$

次に未定乗数  $\alpha, \beta$  を求めよう。

$\alpha$  は、 $\sum N_j = N$  より、

$$\sum \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) = \quad = N \quad (9)$$

従って、

$$\frac{N_j}{N} = \quad (10)$$

$N$  の代わりに  $N_0$  を用いると、

$$\frac{N_j}{N_0} = \quad (11)$$

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

$$\bar{\varepsilon} = \quad (12)$$

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

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

(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)

$$\bar{\varepsilon} = \quad (14)$$

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  $\beta$  を用いて次のように書ける。

$$\bar{\varepsilon} = \quad (16)$$

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)

$$\beta = \quad (17)$$

以上より、

$$\frac{N_j}{N_0} = \quad \text{を得ることができた。}$$