

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。

$$\ln W = \ln N! - \ln N_0! - \ln N_1! - \ln N_2! - \ln N_3! - \dots \quad (2)$$

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、

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

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 ϵ_j とすると、

$$\delta \ln W = -\delta (N_j \ln N_j - N_j) + \delta (N_j \epsilon_j - E_j) = 0 \quad (5)$$

(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、

$$-\delta (N_j \ln N_j - N_j) + \delta (N_j \epsilon_j - E_j) + \alpha \delta (N_j \ln N_j - N_j) + \beta \delta (N_j \epsilon_j - E_j) = 0 \quad (6)$$

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。）

$$-\ln N_j + 1 + \epsilon_j + \alpha = 0 \quad (7)$$

よって j 番目の系の粒子数 N_j は次式で与えられる。

$$N_j = \exp(-\alpha - \epsilon_j) \quad (8)$$

次に未定乗数 α, β を求めよう。

α は、 $\sum N_j = N$ より、

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

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

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

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、

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

(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 β 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、

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