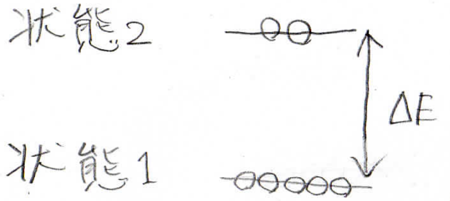
ボルツマン分布 導出

☆ ボルツマン分布



$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

$$(\Delta E = E_2 - E_1)$$

T小又はΔE大のとき低い方のエネルギー状態に集中する

☆ 導出で使う数学のテクニック

・スターリングの近似式

スターリング展開

$$\ln n! = n\ln n - n + \frac{1}{2}\ln(2\pi n) + \frac{1}{12n} - \frac{1}{360n^3} + \frac{1}{1260n^5} - \cdots$$

nがとても大きいとき、

$$\ln n! \approx n\ln n - n \; .$$

スターリングの近似式

・Lagrangeの未定係数法

$g(x,y)=0$ 上で $f(x,y)$ が極値をとる点を求める際,

$$h(x,y) = f(x,y) - \overset{\text{未定係数}}{\lambda}\, \underbrace{g(x,y)}_{0}$$

を定義すると求められる.

例) $x+3y=2$ 上で $f(x,y)=x^2+3y^2$ が極値をとる点

$$h(x,y) = x^2+3y^2-\lambda(x+3y-2)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x} = 2x-\lambda = 0 \qquad x=\frac{\lambda}{2}$$

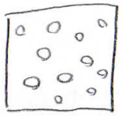
$$\frac{\partial h}{\partial y} = 6y-3\lambda = 0 \qquad y=\frac{\lambda}{2}$$

$$\frac{\lambda}{2}\times 1 + \frac{\lambda}{2}\times 3 = 2\lambda = 2$$

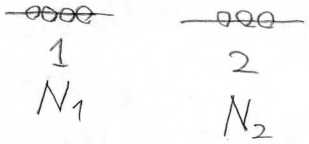
$$\lambda = 1$$

したがって $(x,y) = \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

☆ 縮退している2つの状態

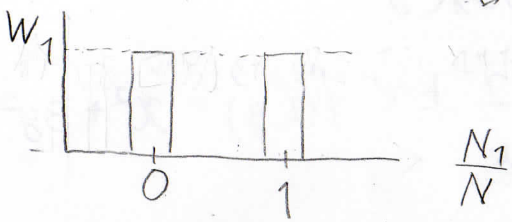


分子数N



・$N=1$のとき

(1), (2)　, W:場合の数



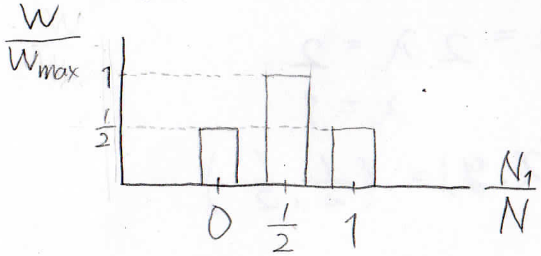
・$N=2$のとき

(1, 1), (1, 2), (2, 1), (2, 2)

分子を区別しない時、(1, 2)と(2, 1)は同じ

重複する場合の数の最大値W_{max}とする

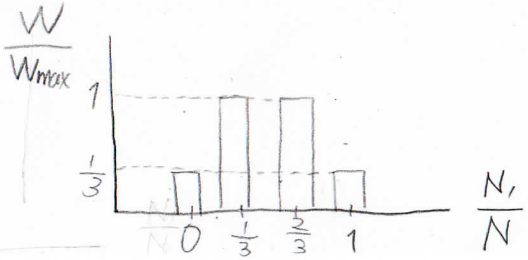
$W_{max}=2$



・$N=3$のとき

$$W=\frac{N!}{N_1!\,N_2!}$$

$W_{max}=3$



・Nがとても大きいとき

$$\begin{cases} \dfrac{N_1}{N}=\dfrac{1}{2}+\dfrac{m}{N} \\ \dfrac{N_2}{N}=\dfrac{1}{2}-\dfrac{m}{N} \end{cases}$$

変数を1つだけで表す

$$W=\frac{N!}{N_1!\,N_2!}$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \ln\left(\frac{N}{2}+m\right)! - \ln\left(\frac{N}{2}-m\right)! \\ &\approx N\ln N - N - \left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left(\frac{N}{2}+m\right) + \left(\frac{N}{2}+m\right) \\ &\quad - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left(\frac{N}{2}-m\right) + \left(\frac{N}{2}-m\right) \end{aligned}$$

$$W_{max}=\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}$$

奇数、偶数は考えない

$$\begin{aligned} \ln W_{max} &= \ln N! - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! \\ &\approx N\ln N - N - 2\left(\frac{N}{2}\right)\ln\left(\frac{N}{2}\right) + 2\left(\frac{N}{2}\right) \\ &= N\ln N - N\ln\left(\frac{N}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln\frac{W}{W_{max}} &\approx N\ln N - \left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left(\frac{N}{2}+m\right) - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left(\frac{N}{2}-m\right) \\ &\quad - N\ln N + N\ln\left(\frac{N}{2}\right) \\ &= \frac{N}{2}\ln\left(\frac{N}{2}\right) - \left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left[\frac{N}{2}\left(1+\frac{2m}{N}\right)\right] \\ &\quad + \frac{N}{2}\ln\left(\frac{N}{2}\right) - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left[\frac{N}{2}\left(1-\frac{2m}{N}\right)\right] \\ &= -\left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left(1+\frac{2m}{N}\right) - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left(1-\frac{2m}{N}\right) \end{aligned}$$