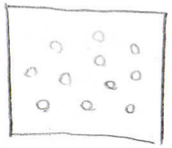
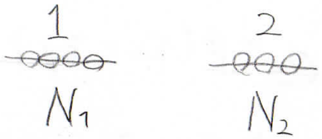
ボルツマン分布 導出

☆ 縮退している2つの状態



分子数N



分子を区別しないとき

W：重複する場合の数

W_{max}：Wの最大値

・Nがとても大きいとき

$$\begin{cases} N_1 = \frac{N}{2} + m \\ N_2 = \frac{N}{2} - m \end{cases}$$ とすると、

$$\ln \frac{W}{W_{max}} \approx -\left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left(1+\frac{2m}{N}\right) - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left(1-\frac{2m}{N}\right)$$

$x \ll 1$のとき $\ln(1+x) \approx x$ より

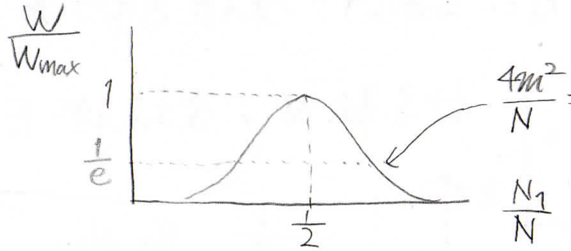
$$\ln(1+x) = \underbrace{\ln 1}_{0} + x - x^2 + \frac{1}{2}x^3 - \cdots$$

$(-1 < x \leq 1)$

$$\ln \frac{W}{W_{max}} \approx -\left(\frac{N}{2}+m\right)\left(\frac{2m}{N}\right) + \left(\frac{N}{2}-m\right)\left(\frac{2m}{N}\right)$$

$$= -\frac{4m^2}{N}$$

$$\frac{W}{W_{max}} \approx \exp\left(-\frac{4m^2}{N}\right)$$



$e^{-\alpha x^2}$ → 正規分布、ガウス分布

ガウス関数

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}\right]$$

σ：標準偏差

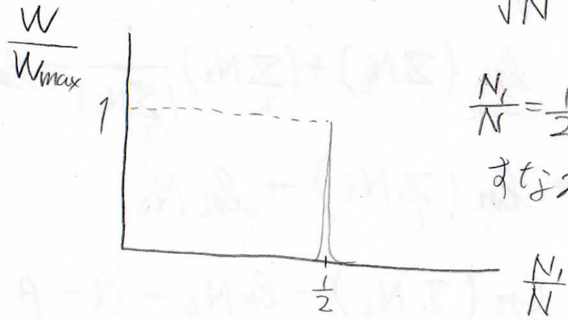
x_0：最頻値

$W/W_{max} = e^{-1}$ のとき、$\frac{4m^2}{N} = 1$

$$m = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

ピークの幅 $\frac{1}{N} \times 2 \times \frac{\sqrt{N}}{2} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

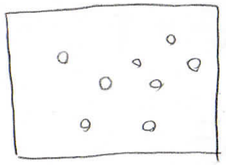
Nは大きい値なので $\frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1$



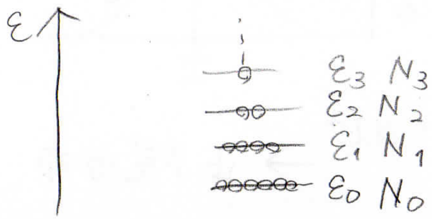
$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{2}$で鋭いピーク

すなわち $N_1 \approx N_2$

☆ 縮退がないエネルギー準位をもつ系



分子数 N，全エネルギー E



$$N = \sum_i N_i \quad , \quad E = \sum_i \varepsilon_i N_i$$

・Lagrangeの未定係数法で W の極大を探す

$$h(N_0, N_1, \cdots) = \ln W - \alpha\left(\sum_i N_i - N\right) - \beta\left(\sum_i \varepsilon_i N_i - E\right)$$

$W = \dfrac{N!}{N_0! N_1! \cdots}$ と $\ln N! \approx N\ln N - N$ より.

$$\ln W \approx N\ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i)$$

$$= N\ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \ln\left(\sum_i N_i\right) + \left(\sum_i N_i\right)\frac{1}{\left(\sum_i N_i\right)} - \ln N_i - N_i \frac{1}{N_i}$$

$$= \ln\left(\sum_i N_i\right) - \ln N_i$$

$$\frac{\partial h}{\partial N_i} = \ln(\Sigma N_i) - \ln N_i - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

$$\ln\frac{N_i}{N} = -\alpha - \beta\varepsilon_i$$

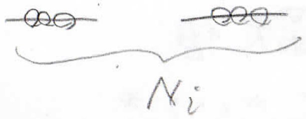
$\dfrac{N_i}{N} = e^{-\alpha}\cdot e^{-\beta\varepsilon_i} = A\, e^{-\beta\varepsilon_i}$ とする

$$\frac{N_j}{N} = A\, e^{-\beta\varepsilon_j}$$

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$$

☆ 縮退があるとき

N_i：エネルギーが ε_i の全分子数



$$\frac{N_i}{N} = g_i A e^{-\beta\varepsilon_i}$$ g：縮退度

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$$

未定係数 $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$ （次回）