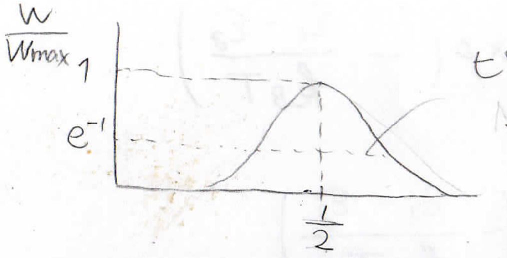
ボルツマン分布

☆ 前回までのおさらい

- 縮退している2状態

$$\frac{W}{W_{max}} = \exp\left(-\frac{4(N_1 - N/2)^2}{N}\right)$$

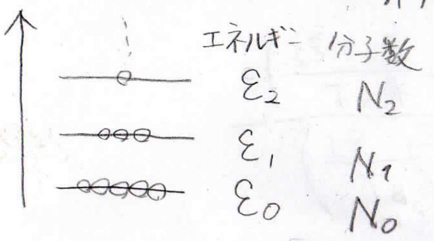


ピーク幅

$\frac{1}{\sqrt{N}} \to 0 \ (N \to \infty)$

$\frac{N_1}{N}$

- 縮退がないエネルギー準位



$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left[-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)\right]$$

- 縮退を考えた場合

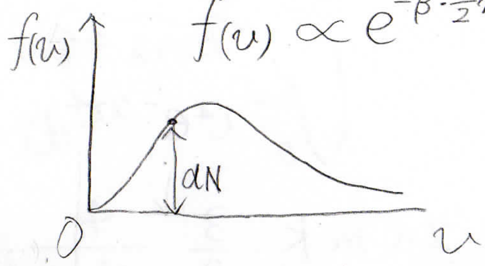
$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j}\exp\left[-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)\right]$$

☆ β を求める

全エネルギーが並進エネルギーだけになる単原子完全気体分子

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$$

$$f(v) \propto e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}mv^2}$$



$$N = \int 1 \cdot dN$$

$$dN = N(v+dv) - N(v)$$

$$= k\, e^{-\beta\frac{1}{2}mv^2} dv_x dv_y dv_z$$

$$N = \int_V k\, e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}mv^2} \underbrace{dv_x dv_y dv_z}_{} \to \underbrace{v^2 \sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi}_{\text{ヤコビアン}}$$

$$= 4\pi k \underbrace{\int_0^\infty v^2 e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}mv^2} dv}_{\text{ガウス積分}}$$

$$\left(\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)$$

$$= 4\pi k \cdot \frac{1}{4} \frac{2}{\beta m}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

$$= \frac{2\pi k}{\beta m}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

$$E = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2}mv^2\right)\cdot 4\pi k v^2 e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}mv^2} dv$$

$$= \frac{1}{2}m\cdot 4\pi k \underbrace{\int_0^\infty v^4 e^{-\beta\frac{1}{2}mv^2} dv}$$

ガウス積分

$$\left(\int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^4} dx = \frac{3}{8\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)$$

$$= 2\pi m k \cdot \frac{3}{8}\ \frac{4}{\beta^2 m^2}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

$$= \frac{3\pi k}{\beta^2 m}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

$E = \frac{3}{2}Nk_BT$ より

$$\frac{3\pi k}{\beta^2 m}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} = \frac{3}{2}\Bigg(\underbrace{\frac{2\pi k}{\beta m}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}}_{N}\Bigg) k_BT$$

$$= \frac{3\pi k}{\beta m}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}\ k_BT$$

両辺を $\frac{3\pi k}{\beta m}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$ で割ると、

$$\frac{1}{\beta} = k_BT$$

したがって、

$$\beta = \frac{1}{k_BT}\ ,\quad \frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_BT}\right)$$

ボルツマン分布

☆ カノニカル分布

$$N = \sum_i N_i$$

両辺をある N_j で割ると、

$$\frac{N}{N_j} = \sum_i \frac{N_i}{N_j}$$

$$= \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_BT}\right)$$

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_BT}\right)$$

したがって

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_BT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_BT}\right)}$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_BT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_BT}\right)}$$

カノニカル分布（正準分布）

$$Z \equiv \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_BT}\right)$$

Z : 分配関数