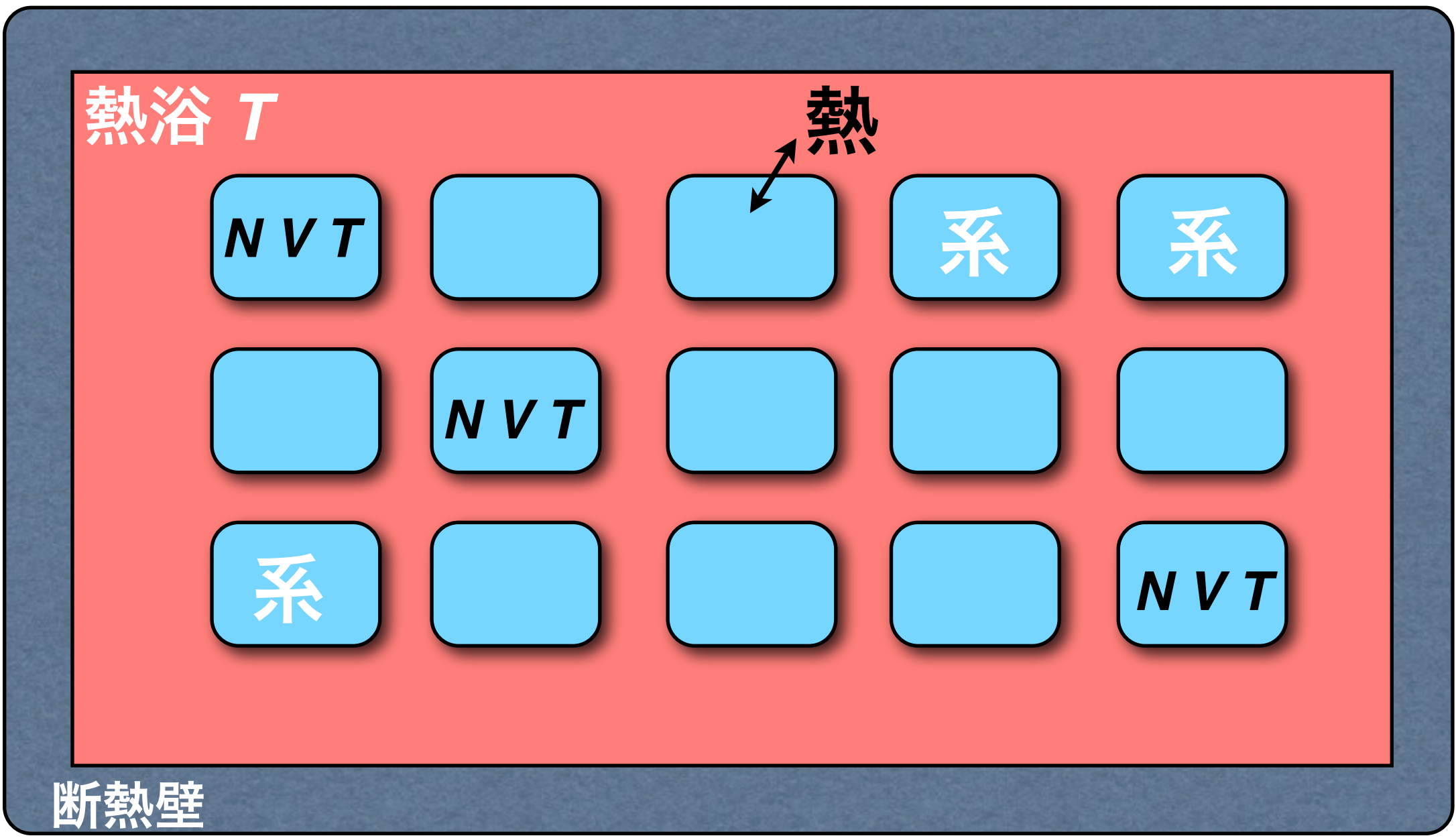


それぞれの系は, N : 粒子数 V : 体積 T : 温度



それぞれの系では, エネルギー E は揺らいでいる。

$\langle E \rangle$ は温度に比例するが, エネルギーはそれぞれゆらでいる。

系が集まったものをアンサンブル(Ensemble : 集団, 合奏団) という。



どれだけ揺らぐか？

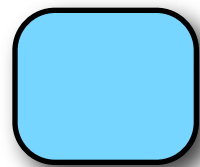


$$\begin{aligned}\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= \langle (E^2 - 2E\langle E \rangle + \langle E \rangle^2) \rangle \\ &= \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle^2 + \langle E \rangle^2 \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2\end{aligned}$$

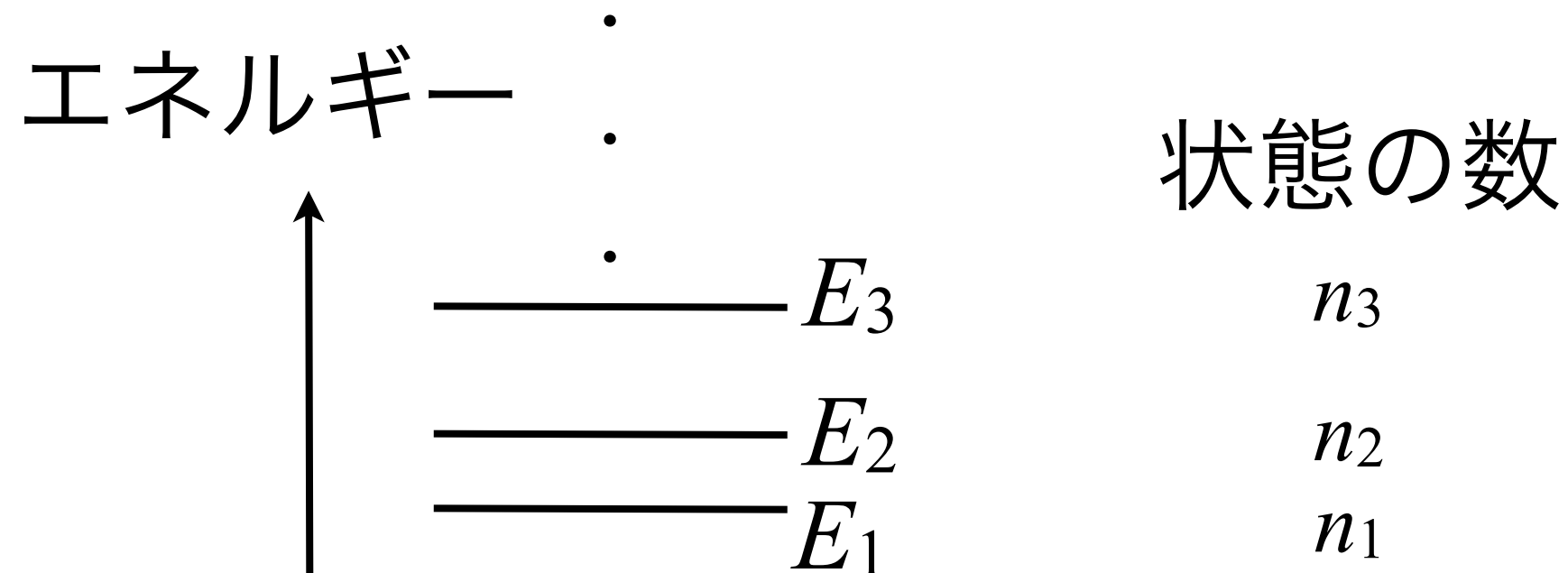
$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V$$

温度の幅 $k_B T$ くらい揺らぐ

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$



のエネルギーに順番をつけ $E_i (N, V)$ とする。



状態 i にあるアンサンブル中の系の数を n_i とする。

同じ状態 i に何個あってもよい

E_i が高くなると → n_i は小さくなるはず
元気な奴の数は少ない！

式で表すとどうなる？

科学の分野で最も重要な
量の一つである

Boltzmann分布

を導く

以下の条件で求める。

1) 各エネルギーレベル ϵ_i への分配の場合の数 W が最大になるようにばらまく (エントロピー $S = k \ln W$ が最大になるようにする。)

2) 全粒子数 $N = \sum_i n_i$ は一定である。

3) 全エネルギー $E = \sum_i n_i \epsilon_i$ は一定である。

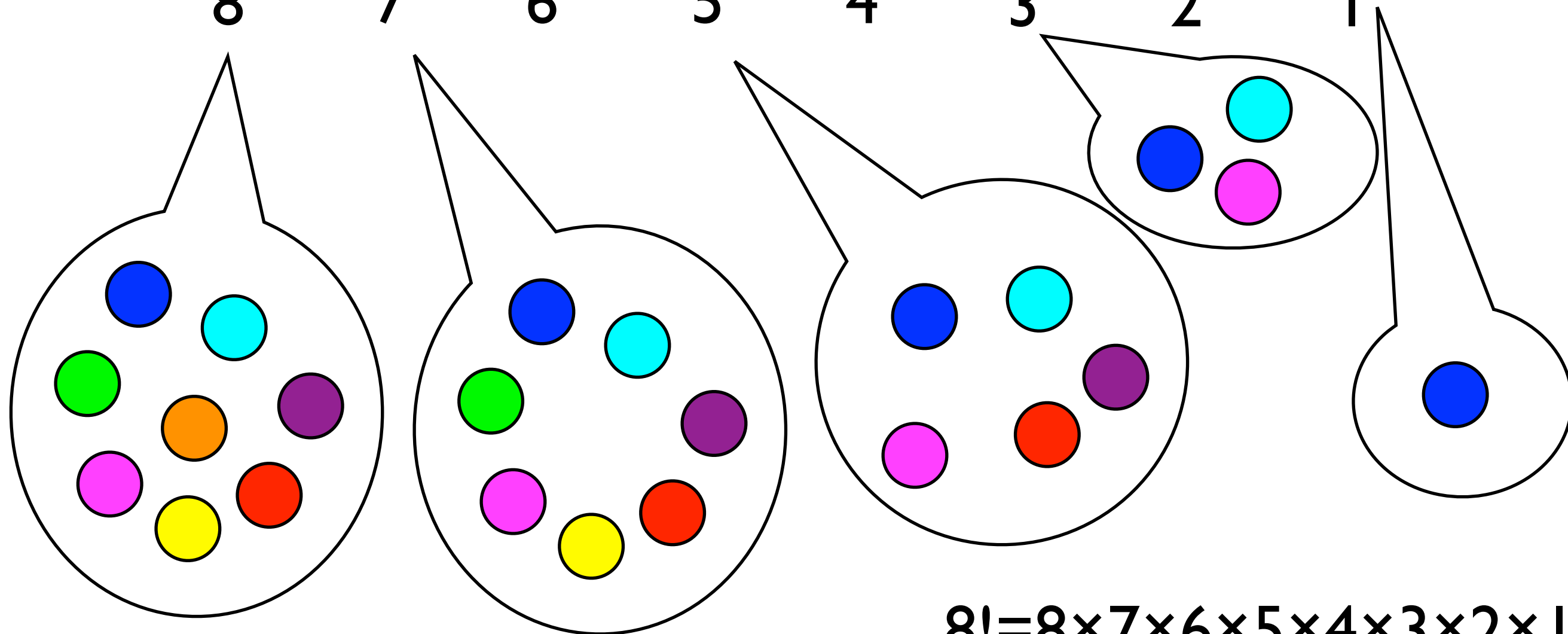
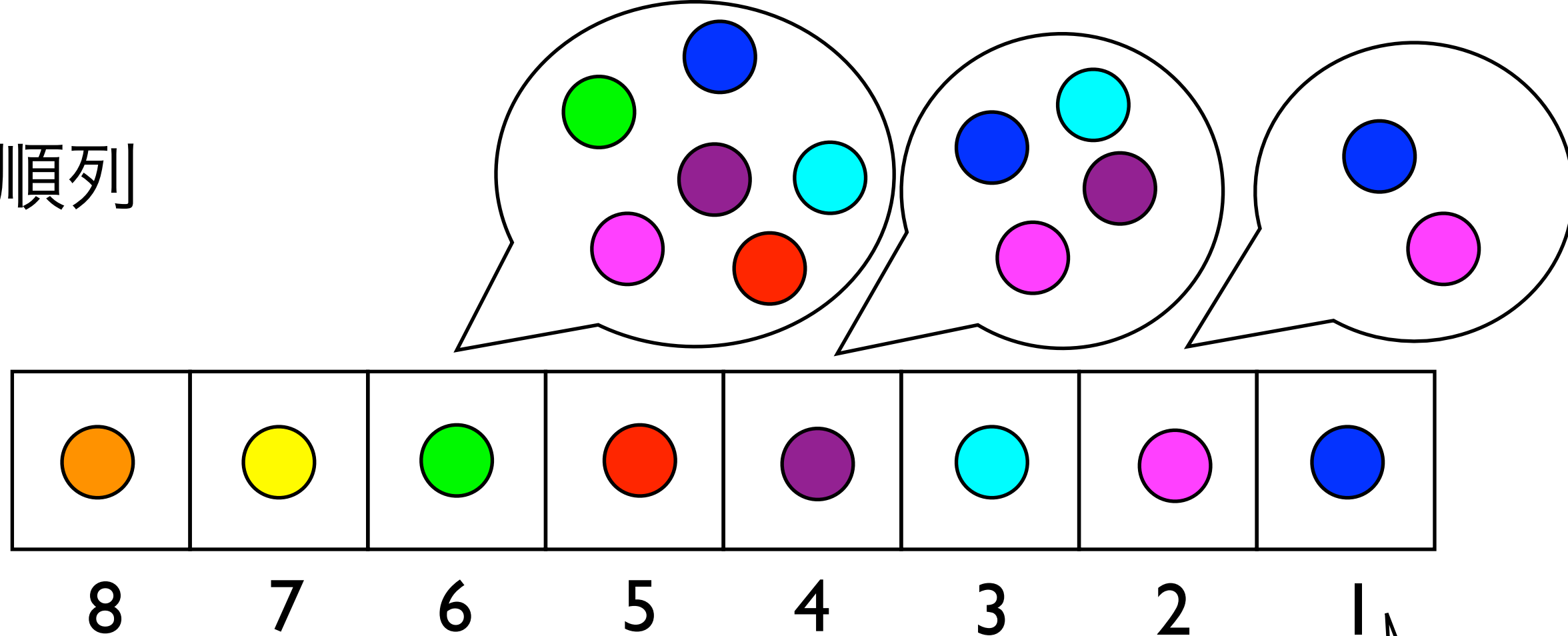
Lagrangeの未定乗数法をつかう。



少々， 高校の確率のお話を

順列

$N!$ 順列



$$8! = 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$$

組み合わせ

N 個の箱に r 個の赤玉と $N-r$ 個の白球をばらまく方法

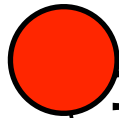
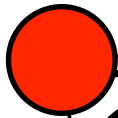
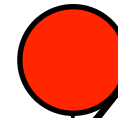
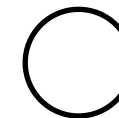
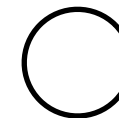
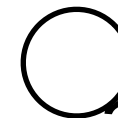
N 個の箱に番号をつけておく

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
---	---	---	---	---	---	---	---

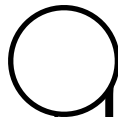
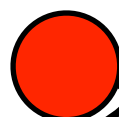
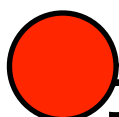
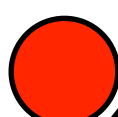
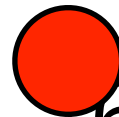
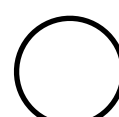
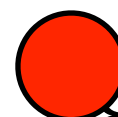
並べ替える

⑥	③	⑧	②	④	①	⑦	⑤
---	---	---	---	---	---	---	---

先頭の r 個に赤い球をいれる 残りの $N-r$ 個に白球をいれる

 ⑥	 ③	 ⑧	 ②	 ④	 ①	 ⑦	 ⑤
---	---	--	---	---	---	---	---

箱を番号順に戻す

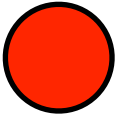
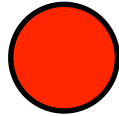
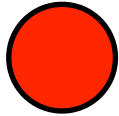
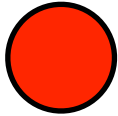
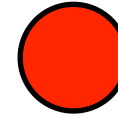
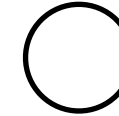
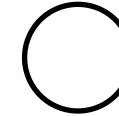
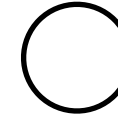
 ①	 ②	 ③	 ④	 ⑤	 ⑥	 ⑦	 ⑧
---	---	--	---	---	---	---	---

箱に番号をつけて，その並べ替えの数 $N!$

N	$N-1$	$N-2$				2	1
-----	-------	-------	--	--	--	---	---

先頭の r 個に赤い球をいれる

残りの $N-r$ 個に白球をいれる

							
--	--	---	--	--	--	--	--

先頭の r 個は箱を入れ替えても同じ：その場合の数 $r!$

$N-r$ 個の白球の入った箱を入れ替えても同じ：その場合の数 $(N-r)!$

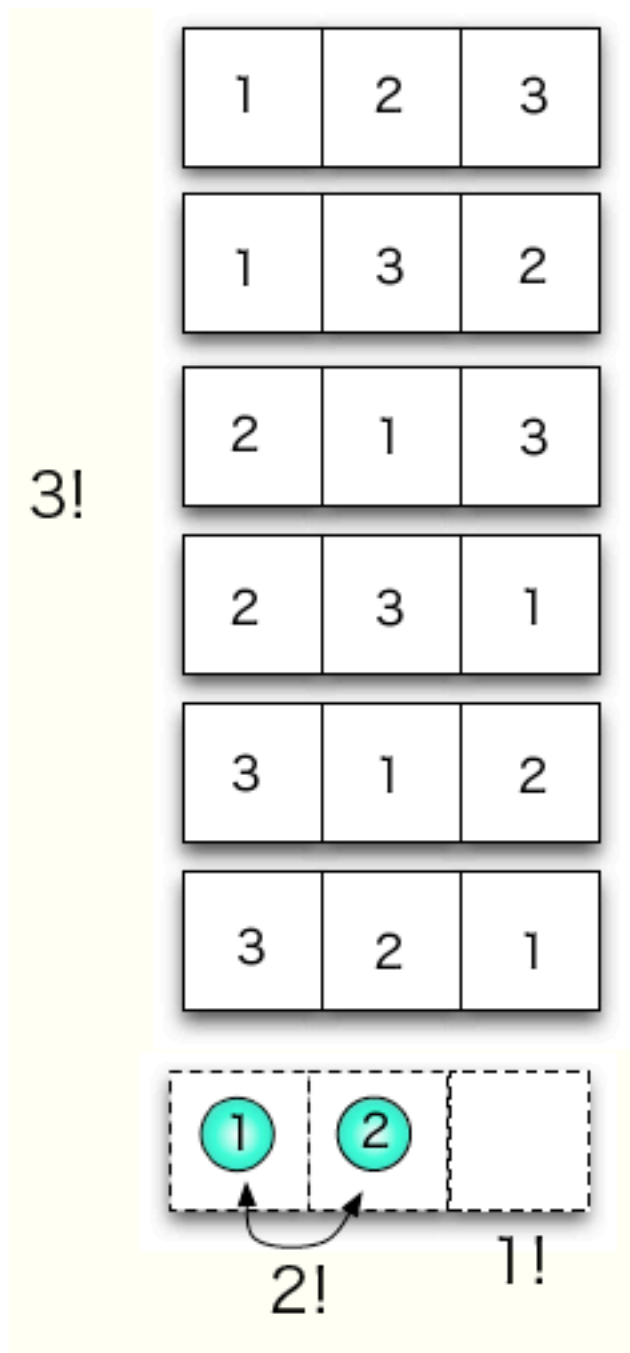
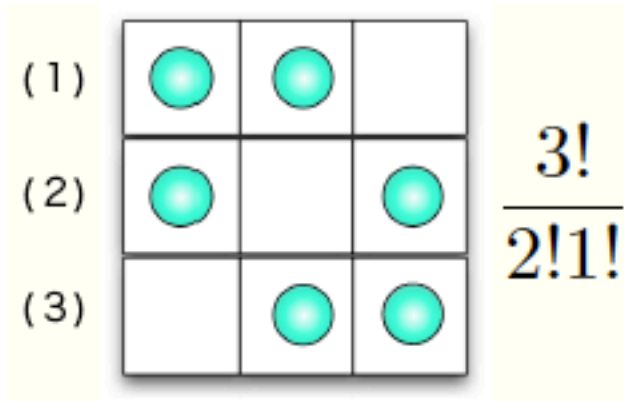
→箱を番号順に戻す

(N 個の箱に r 個の赤玉と $N-r$ 個の白球をばらまく場合の数 W)

$$N! = W \times r! \times (N-r)! \qquad W = {}_N C_r = \frac{N!}{r!(N-r)!}$$

求める場合の数

$W =$
 ${}_3C_2 = \frac{3!}{2!1!} = 3$



box,玉に番号を
つける
boxを並べる $3!$ 通り
最初の2つのbox
に玉を入れる
玉は区別されない
玉の並び方 $2!$ 通り
空箱は1並べ変える
必要なし

Figure 3: 3つの箱に2つの玉をばらまく場合の数の考え方

$3! = \text{求める場合の数} = (W) \times 2!$

箱を並べ替える

箱の順番を元に戻す

3!

1	2	3
---	---	---

1	3	2
---	---	---

2	1	3
---	---	---

2	3	1
---	---	---

3	1	2
---	---	---

3	2	1
---	---	---

① ₁	② ₂	3
----------------	----------------	---

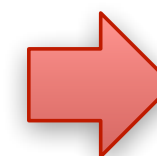
① ₁	2	② ₃
----------------	---	----------------

② ₁	① ₂	3
----------------	----------------	---

1	① ₂	② ₃
---	----------------	----------------

② ₁	2	① ₃
----------------	---	----------------

1	② ₂	① ₃
---	----------------	----------------



●	●	
---	---	--

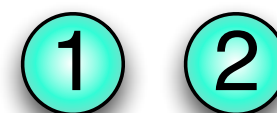
●		●
---	--	---

	●	●
--	---	---

①	②	
---	---	--

最初の二つの箱に二つ玉をいれる

玉にも番号を



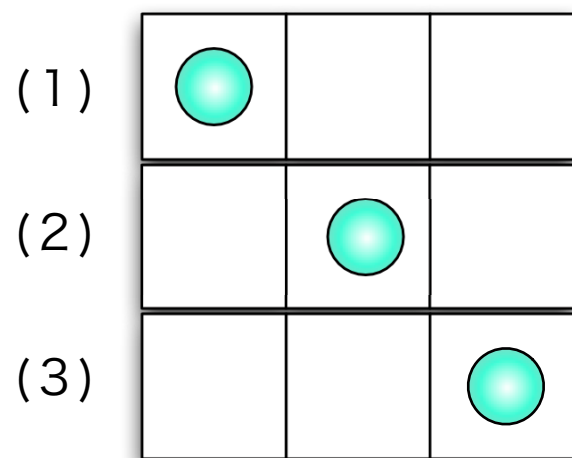
2!

玉の入れ替え

$$3! = W \times 2!$$

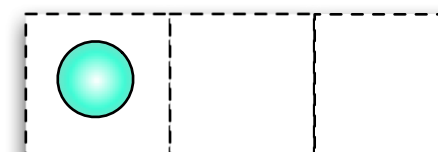
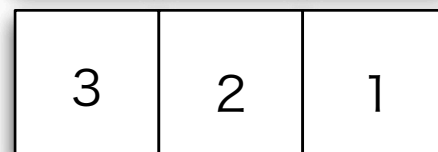
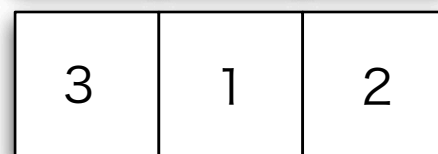
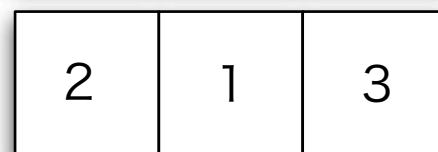
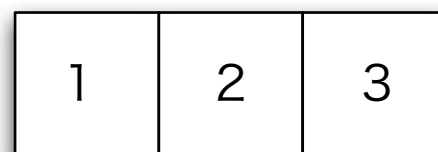
求める場合の数

$$W = {}_3C_1 = \frac{3!}{1!(3-1)!} = 3$$



$$\frac{3!}{1!2!}$$

3!



1!



2!

box,玉に番号を
つける

boxを並べる 3!通り

最初の1つのboxに

玉を入れる

玉の並び方 1!通り

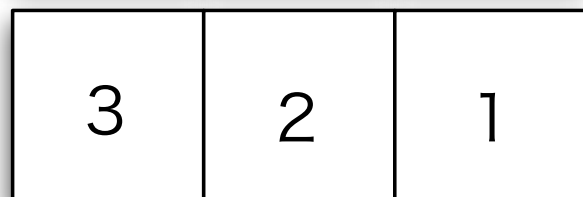
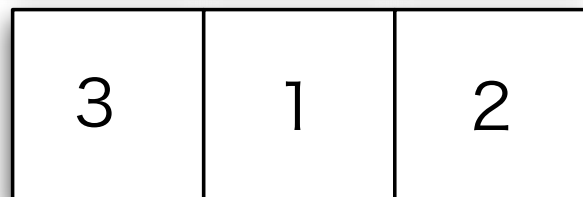
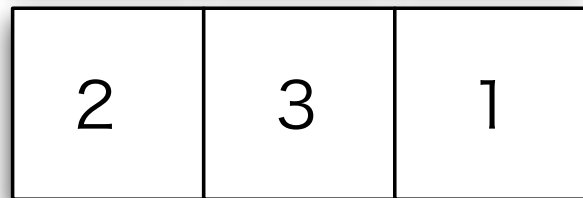
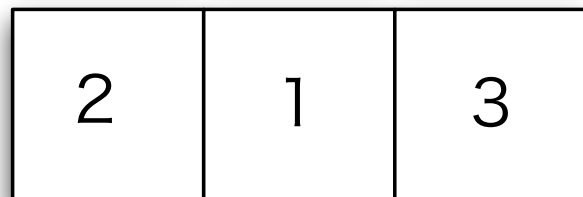
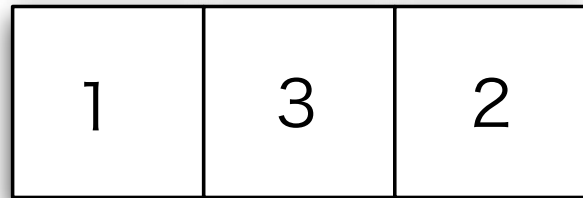
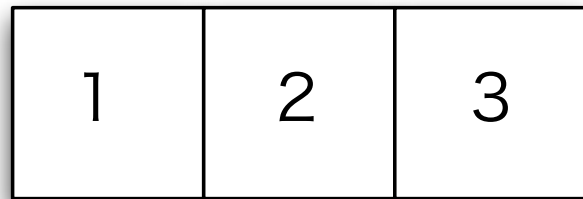
空箱は2 箱区別されな

い。

並べ変える場合の数2!

$$3! = \text{求める場合の数} \times 2!$$

箱を並べ替える

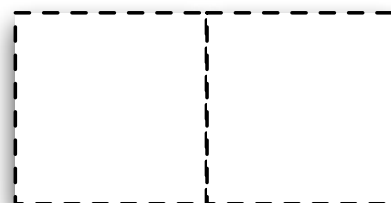
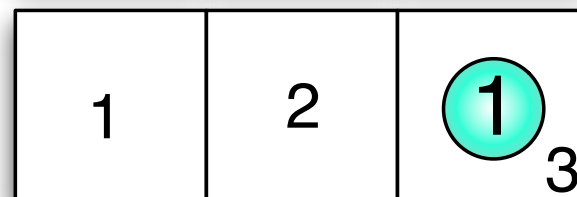
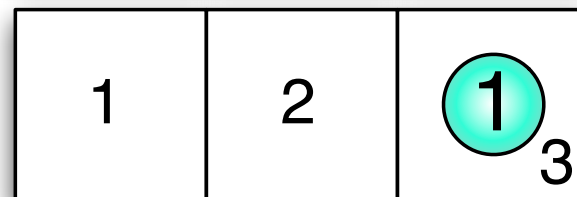
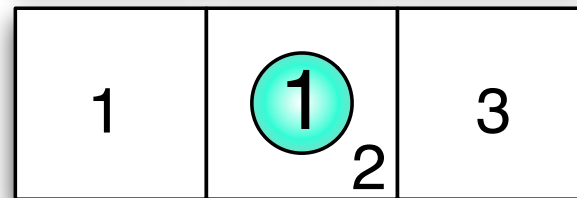
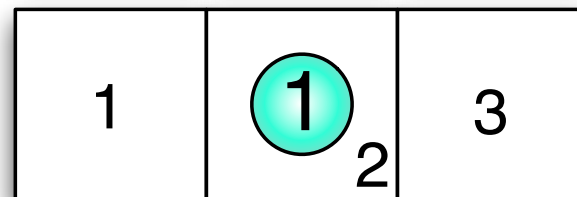
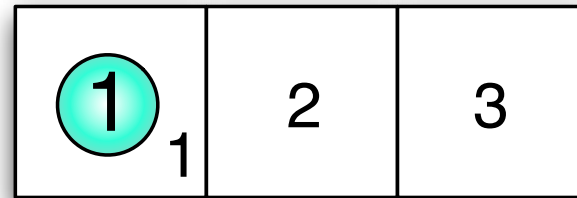
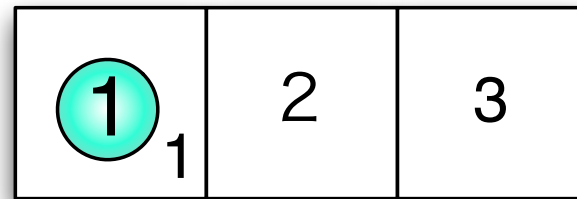


3!



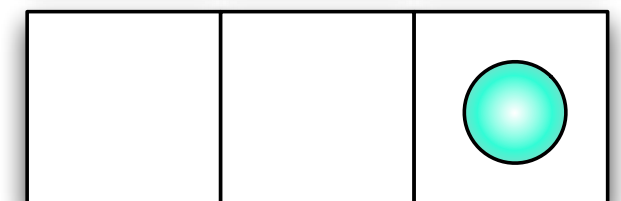
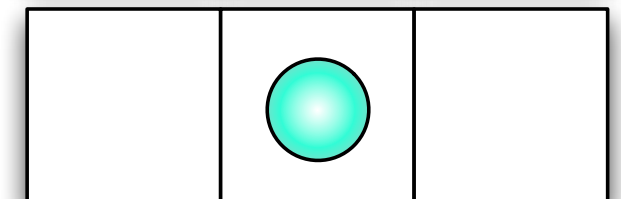
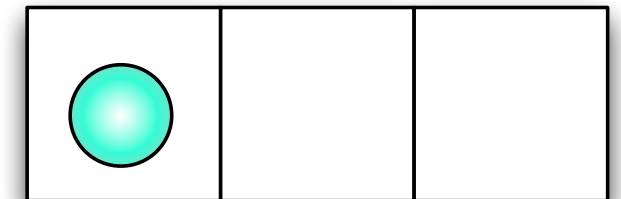
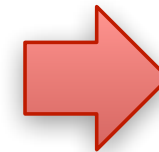
最初の箱に一つ玉をいれる

箱の順番を元に戻す



2!

箱の入れ替え



$$3! = W \times 2!$$

同様に、 N 個の箱に、 N_A 個の赤玉、 N_B 個の白玉、 N_C 個の青玉.... をばらまく場合の数は、

$$\frac{N!}{N_A!N_B!N_C!...(N - N_A - N_B - N_C - ...)!}$$

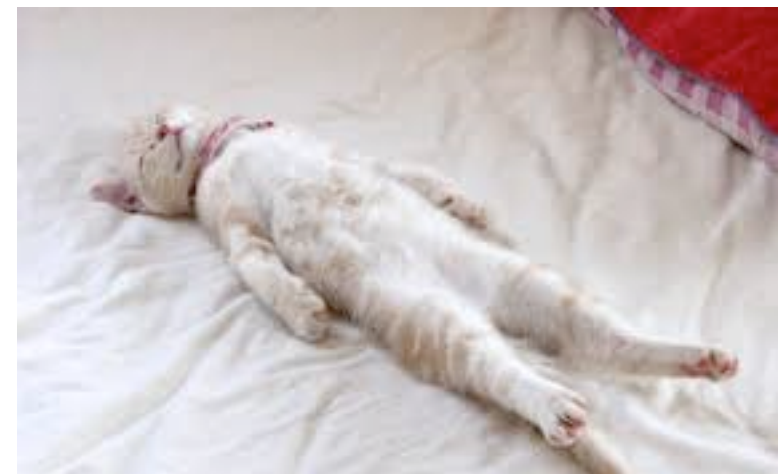
となる。ここで、 $(N - N_A - N_B - N_C - ...)!$ は空箱同士の並び方の場合の数である。

$$N = n_1 + n_2 + \dots + n_2 + \dots = \sum_i n_i$$

$$E = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots + n_i \epsilon_i = \sum_i n_i \epsilon_i$$

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

N 個の粒子を各エネルギーレベルにばらまく
 場合の数 W (粒子の区別はつかないとする)



$$\ln W = \ln N! - \ln(\Pi_i n_i!) = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

$$\simeq N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \quad \text{スターリングの式}$$

$$\{n_i\} \rightarrow \{n_i + \mathrm{d}n_i\}$$

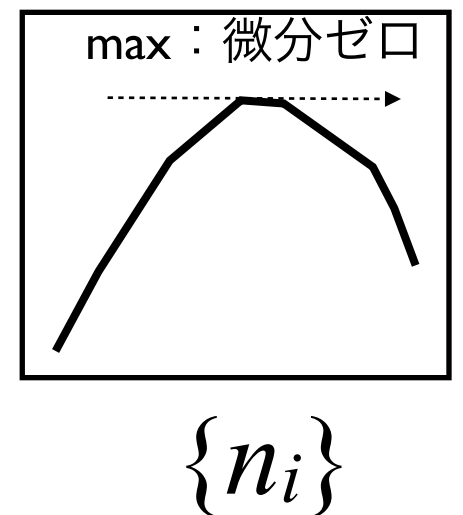
$$\mathrm{d}(\ln W) = - \sum_i \left(\mathrm{d}n_i \ln n_i + n_i \frac{1}{n_i} \mathrm{d}n_i - \mathrm{d}n_i \right) = - \sum_i \ln n_i \mathrm{d}n_i$$

微分して $\mathrm{d}n_i$ を乗じた

$$\mathrm{d}N = \sum_i \mathrm{d}n_i = 0$$

$$\mathrm{d}E = \sum_i \epsilon_i \mathrm{d}n_i = 0$$

$\ln W$



$$\begin{aligned} \mathrm{d}(\ln W) &= - \sum_i \ln n_i \mathrm{d}n_i - \alpha \sum_i \mathrm{d}n_i - \beta \sum_i \epsilon_i \mathrm{d}n_i \\ &= - \sum_i \underbrace{(\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i)}_{=0} \mathrm{d}n_i = 0 \end{aligned}$$

$$\ln n_i = -\alpha - \beta \epsilon_i, \quad n_i = A \exp(-\beta \epsilon_i)$$