環境応用化学演習　小テスト　2024.1.25

学籍番号＿＿＿＿＿＿＿＿　氏名＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿：

区別できる N 個のきわめて多数の粒子の全エネルギーが E であるとする。この粒子をエネルギー準位ε_1へ n_1 個，ε_2へ n_2 個・・・ε_rへ n_r 個分配する仕方の数を W とするとき，W が最大となる場合の n_i とε_iの関係を求めてみよう。ただし，準位ε_iの縮重度を g_i とする。

まず，分配の仕方 W は$W = {g_1}^{n_1} {g_2}^{n_2} {g_3}^{n_3} \cdots {g_r}^{n_r} \dfrac{N!}{n_1! n_2! n_3! \cdots n_r!}$の式で表される。この W が最大のとき，$\ln W$ が最大値をとるので，$\ln W$ の最大値を求めればよい。このとき，W の全微分 $\mathrm{d}\ln W = 0$ となる。W が $n_1, n_2 \ldots n_r$ の関数であることを考慮すると $\mathrm{d}\ln W = \sum_{i=1}^{r} \dfrac{\partial \ln W}{\partial n_i} \mathrm{d}n_i$ となる。いっぽう，全粒子数 N には $N = \Sigma n_i$，全エネルギーE に関しては $E = \Sigma \varepsilon_i n_i$ という束縛条件があるので，$n_1, n_2 \ldots n_r$ はそれぞれ完全に独立な変数ではない。そこで，$\mathrm{d}\ln W = 0$ を単純に解くことはできず，*Lagrange* の未定乗数法という方法を用いる必要がある。

上の２つの束縛条件にある係数αおよび $-\beta$を掛け，もとの $\ln W$ に加えると $\ln W + \alpha(\Sigma n_i - N) - \beta(\Sigma \varepsilon_i n_i - E)$ となる。これを $n_1, n_2 \ldots n_r$ で，すなわち各 n_i で偏微分すると $\sum_{i=1}^{r} \dfrac{\partial \ln W}{\partial n_i} \mathrm{d}n_i + \alpha \sum_{i=1}^{r} \mathrm{d}n_i - \beta\varepsilon_i \sum_{i=1}^{r} \mathrm{d}n_i$ となる。この段階ではすでに $n_1, n_2 \ldots n_r$ の束縛条件を含んでいることから，$\sum_{i=1}^{r} \dfrac{\partial \ln W}{\partial n_i} \mathrm{d}n_i = 0$ すなわち $\mathrm{d}\ln W = 0$ を解くには，すべての i において $\sum_{i=1}^{r} \dfrac{\partial \ln W}{\partial n_i} \mathrm{d}n_i + \alpha \sum_{i=1}^{r} \mathrm{d}n_i - \beta \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i \mathrm{d}n_i = 0$ を満たす n_i とε_iの関係を求めればよいことになる。ここで W に $W = {g_1}^{n_1} {g_2}^{n_2} {g_3}^{n_3} \cdots {g_r}^{n_r} \dfrac{N!}{n_1! n_2! n_3! \cdots n_r!}$ を代入し，n_i による偏微分に関して $\dfrac{\partial N}{\partial n_i} = 0$，$\dfrac{\partial n_j}{\partial n_i} = 0 \ (i \neq j)$，$\dfrac{\partial n_j}{\partial n_i} = 1 \ (i = j)$等を考慮すると，$\alpha - \beta\varepsilon_i = \ln \dfrac{n_i}{g_i}$ となり，式を変形すれば $n_i = g_i \exp(\alpha - \beta\varepsilon_i)$ の関係式が得られる。

解答欄

1	2	3	4	5	6	7	8	9	１０