

# 統計物理学 III

名古屋大学大学院理学研究科 上羽牧夫<sup>1</sup>

## 目次

- § 1. 量子統計の基礎
  - [1.1] フェルミ粒子とボース粒子
  - [1.2] 理想気体の分布関数
  - [1.3] 分布関数とエントロピー
- § 2. 理想フェルミ気体
  - [2.1] 理想フェルミ気体の基底状態
  - [2.2] 有限温度理想フェルミ気体の性質
- § 3. 理想ボース気体
  - [3.1] ボースアインシュタイン凝縮
  - [3.2] 黒体輻射：真空中の光子気体
  - [3.3] 固体中のフォノン気体
- § 4. 相互作用のある系と相転移
  - [4.1] 非理想古典気体
  - [4.2] 磁性体の相転移 (平均場近似)

---

<sup>1</sup>E-mail:uwaha@nagoya-u.jp; <http://slabat2.phys.nagoya-u.ac.jp/~uwaha/>

# 第1章 量子統計の基礎

量子力学的微視的状态数という考え方がエントロピー  $S = k_B \ln W$  の意味を明確なものとし、状態数を正確に評価することで、平衡統計力学の基礎が築かれた。統計力学の対象となるのは多数の同種粒子からなる系である。理想気体の古典的な分配関数を計算する場合、ギブスの修正因子  $1/N!$  を導入し、同種粒子が区別できないことを考慮して、エントロピーを相加的な量にすることができた。しかしこのやり方では、ふたつの粒子がそれぞれ運動量  $p_1$  と  $p_2$  にある状態と逆の  $p_2$  と  $p_1$  にある状態を区別しないよう  $1/2!$  倍したが、これは  $p_1$  にふたつの粒子がある状態も  $1/2!$  倍してしまったことになる。高温では、同じ運動量に二つの粒子がある可能性は無視できるが、温度が低くなると低エネルギーの1粒子状態にふたつ以上の粒子が来る可能性が見逃せない。このような状態の評価を正しくすることが本質的に重要である。ギブス因子の導入だけでは低温での理想気体のエントロピーが負になるなどの矛盾が生じてしまうのである。こうした問題を解決するために、この章では同種粒子の量子力学的扱いを学ぶ。

## 1.1 フェルミ粒子とボース粒子

はじめに量子力学の復習をしておく。世の中にはたくさんの種類の粒子があるが、それらは経験的に二つに分類されることが分かっている。フェルミ粒子とボース粒子である。

[波動関数の対称性]

経験によれば、2個の粒子の状態を記述するのに1番目の粒子の波動関数  $\psi_1(\mathbf{r}_1)$  と2番目の粒子の波動関数  $\psi_2(\mathbf{r}_2)$  をつかって  $\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$  というような関数で記述することは一般にはできない。2粒子状態は、もっと一般的な、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  という形の関数で記述できる<sup>1</sup>。二つの粒子が量子力学的な意味の同種粒子であれば、どんな方法によっても二つは区別できないので、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  と  $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  は粒子の位置を入れ替えたように見えるが、名前を勝手に付け替えただけに過ぎないから、同じ物理的状态を表している。したがって、この番号の付け替えの

---

<sup>1</sup>波動関数は空間のある位置  $(x, y, z)$  に対して定まるものではなく、あくまでも配位空間  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  上の関数である。

操作は  $\alpha$  を絶対値 1 の複素数として

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \alpha\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.1)$$

と書ける．これを 2 回繰り返せば元に戻るから， $\alpha^2 = 1$ ，つまり  $\alpha = \pm 1$  である．世の中の粒子は  $\alpha = 1$  のボース粒子と， $\alpha = -1$  のフェルミ粒子に分類できることが知られている．

2 個の同種粒子の波動関数は，整数スピンを持つボース粒子 (Boson, boson) では粒子の交換に対し対称，半整数スピンのフェルミ粒子 (Fermion, fermion) では反対称である：

$$\Psi(q_2, q_1) = \pm\Psi(q_1, q_2) \quad (1.2)$$

(複号は上がボース，下がフェルミ粒子)．ここで  $q$  は座標  $r$  であるが，一般にはスピンのような粒子の内部自由度を表す変数もふくめひとつの文字で表した<sup>2</sup>．2 個の自由粒子の波動関数がこの対称性を満たすようにするには，1 粒子の固有関数を  $\psi_1(q)$ ， $\psi_2(q)$  としたとき，2 粒子系の波動関数を

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \pm \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)) \quad (1.3)$$

とすればよい．一般にはボース粒子，フェルミ粒子それぞれに対し

$$\begin{aligned} \Psi_B(q_1, \dots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!N_1!N_2!\dots}} \sum_{\text{all permutations of } k_n}^{N!} \psi_{k_1}(q_1) \cdots \psi_{k_N}(q_N) \\ &= \sqrt{\frac{N_1!N_2!\dots}{N!}} \sum_{\text{all transpositions of different } k_n}^{N!/N_1!N_2!\dots} \psi_{k_1}(q_1) \cdots \psi_{k_N}(q_N) \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} \Psi_F(q_1, \dots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{all permutations of } k_n}^{N!} (-1)^P \psi_{k_1}(q_1) \cdots \psi_{k_N}(q_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_i(q_{k_i})) \end{aligned} \quad (1.5)$$

となる．ここで  $(-1)^P$  は偶置換のとき 1，奇置換のとき  $-1$  とする． $N_i$  は  $1, 2, \dots, N$  のうち，同じ  $i$  番目の状態にある粒子数である．多粒子系の状態の指定は，それぞれの 1 粒子状態  $i$  にいくつの粒子が入っているか，つまり  $\{N_i\}$  を指定すれば完全に決まる．フェルミ粒子の場合は，同じ状態にはふたつ以上は入れないので  $N_i$  の値は 0 か 1 である．

<sup>2</sup>波動関数を大文字で表したのは，多粒子状態であることを目立つようにするために深い意味はない．

## 1.2 理想気体の分布関数

[カノニカル分布]

カノニカル分布 (正準分布: canonical distribution) における理想気体の分配関数は<sup>3</sup>

$$Z(T, V, N) = \sum_{\text{all possible configurations of } N=\sum N_i} \exp\left(-\beta \sum_i N_i \varepsilon_i\right) \quad (1.6)$$

ここで  $N_i$  は, フェルミ粒子なら 1 か 0 のみ, ボース粒子ならすべての整数値をとる. しかし, この条件付きの和を計算することは非常に困難である.

[グランドカノニカル分布でのフェルミ粒子]

グランドカノニカル分布 (大正準分布: grand canonical distribution) を採用すると, 分配関数が簡単に計算できてしまう. ひとつの 1 粒子状態  $i$  をひとつの開いた系とみなし, ここに外部との粒子の出入りが可能で平衡分布が実現されると考えよう. フェルミ粒子系なら可能な状態はふたつだけ: i) 1 粒子状態は空になっていて ( $N_i = 0$ ) エネルギーは  $E = 0$ , ii) 1 粒子状態にひとつの粒子があり ( $N_i = 1$ ) エネルギーは  $E = \varepsilon_i$ . したがって大分配関数は

$$\begin{aligned} \Xi_i(T, V, \mu) &= \sum_{N_i=0}^1 e^{-\beta(E_i^{(N_i)} - \mu N_i)} \\ &= 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \end{aligned} \quad (1.7)$$

と求められる. ほかの 1 粒子状態もすべて同様に考えると, 全系の分配関数は部分系の分配関数の積だから

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_i \Xi_i(T, V, \mu) \quad (1.8)$$

である. これからグランドポテンシャルは

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -k_B T \sum_i \ln \Xi_i(T, V, \mu) \\ &= \sum_i \Omega_i(T, V, \mu) \\ &= -k_B T \sum_i \ln \left(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}\right) \end{aligned} \quad (1.9)$$

となる.

熱平衡で, ひとつの 1 粒子状態  $i$  にいる平均粒子数は

$$\langle N_i \rangle = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu}$$

---

<sup>3</sup> $1/k_B T$  をいちいち書くのはわずらわしいので,  $\beta = 1/k_B T$  を適当に混ぜて使う.

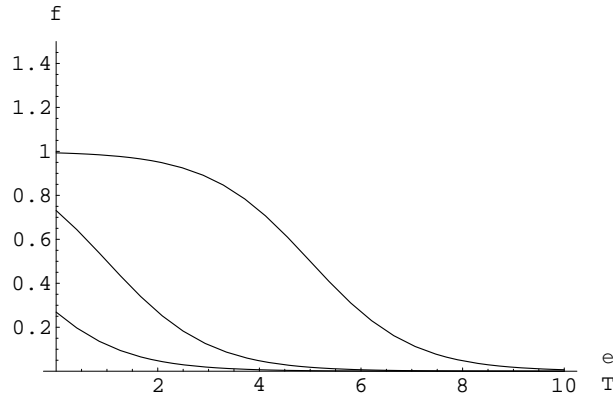


図 1.1: 粒子数 (化学ポテンシャル) を変えたときのフェルミ分布 ( $k_B T = 1$ ):  $\mu = -1, \mu = 1, \mu = 5$ .

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\beta} \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \\
 &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

である．これは状態  $i$  のエネルギーで決まる．この式が理想フェルミ気体の粒子数分布である．この分布に従う統計をフェルミ・ディラック統計 (Fermi-Dirac statistics) と呼ぶ．

フェルミ分布関数 (Fermi distribution function)

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \tag{1.11}$$

ここで化学ポテンシャル  $\mu$  は系の平均粒子数

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \tag{1.12}$$

が系内の粒子数に一致するように決める．容器内の粒子数は厳密に一定であり，グランドカノニカル分布の粒子数はゆらぎを持っているが，巨視的な系では，この違いは無視できる．

フェルミ分布関数の形は  $x \equiv (\varepsilon - \mu)/k_B T$  とすると

$$\begin{aligned}
 f_{\text{FD}}(\varepsilon) &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \\
 &= \frac{1}{e^x + 1} = \frac{e^{-x/2}}{e^{x/2} + e^{-x/2}} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{e^{x/2} - e^{-x/2}}{e^{x/2} + e^{-x/2}} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left( 1 - \tanh \frac{x}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

であり,  $\varepsilon = \mu$  で  $f_{\text{FD}}(\mu) = 1/2$  となる.

低温の極限では

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) \rightarrow \theta(\mu - \varepsilon) \quad (1.14)$$

で, 分布関数は階段状になる. 高温では,  $\varepsilon$  の大きな状態にまで広く分布し, 一つ一つの状態の占拠率は低い. つまり  $\langle N_i \rangle = f_{\text{FD}}(\varepsilon) \ll 1$  となっているので,  $e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \gg 1$  のはずである. とくに  $e^{-\beta\mu} \gg 1$  なので化学ポテンシャルが負の値をとることがわかる ( $\beta\mu \ll -1$ ). (3.1) 式の分母で 1 を無視できるから

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) \approx e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \quad (1.15)$$

と書けば, これはマクスウェル・ボルツマン分布 (Maxwell-Boltzmann distribution) に他ならない.

[グランドカノニカル分布でのボース粒子]

ボース粒子系でもフェルミ粒子の場合と同じように, ひとつのエネルギー状態  $i$  をひとつの系とみなし, ここに外部との粒子の出入りが可能で, 平衡分布が実現されると考えよう. ボース粒子系では 0 から無限大までのすべての粒子数を取ることができる.

大分配関数は

$$\begin{aligned} \Xi_i(T, V, \mu) &= \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{\beta\mu N_i} Z_i(T, V, N_i) \\ &= \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{\beta\mu N_i} e^{-\beta\varepsilon_i N_i} \\ &= \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \varepsilon_i) N_i} \\ &= \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \end{aligned} \quad (1.16)$$

と計算できる. ほかの 1 粒子状態もすべて考えて, 全系の分配関数は

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_i \Xi_i(T, V, \mu) \quad (1.17)$$

となる. よってグランドポテンシャルは

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -k_B T \sum_i \ln \Xi_i(T, V, \mu) \\ &= \sum_i \Omega_i(T, V, \mu) \\ &= k_B T \sum_i \ln \left( 1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right) \end{aligned} \quad (1.18)$$

である.

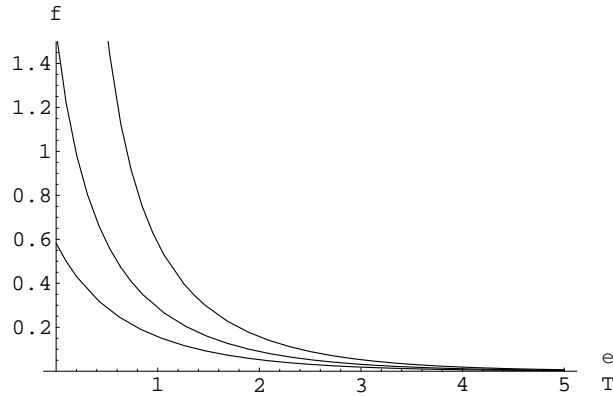


図 1.2: 粒子数 (化学ポテンシャル) を変えたときのボース分布 ( $k_B T = 1$ ):  $\mu = -1$ ,  $\mu = -0.5$ ,  $\mu = 0$ ,

熱平衡でのひとつの状態  $i$  の平均粒子数は, 状態  $i$  のグランドポテンシャルを化学ポテンシャルで微分すれば

$$\begin{aligned}
 \langle N_i \rangle &= -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \\
 &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

と求められる. これは状態  $i$  のエネルギーで決まる. この式が理想ボース気体のエネルギー分布である. この分布に従う統計をボース・アインシュタイン統計 (Bose-Einstein statistics) と呼ぶ.

ボース分布関数 (Bose distribution function)

$$f_{\text{BE}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \tag{1.20}$$

ボース粒子系でも, 化学ポテンシャル  $\mu$  は系の平均粒子数

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \tag{1.21}$$

が系内の粒子数に一致するように決める. しかし, ボース粒子系の低温でのエネルギー分布は, 実はボース・アインシュタイン凝縮と呼ばれる現象があり単純ではない. これについては, 3 で詳しく学ぶ. 温度が高いときはフェルミ分布のときと同じく  $e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \gg 1$  であり

$$f_{\text{BE}}(\varepsilon) \approx e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \tag{1.22}$$

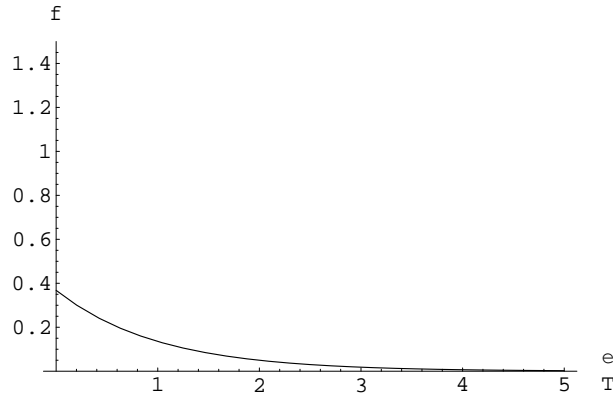


図 1.3: ボルツマン分布 ( $\mu = -1, k_B T = 1$ )

となって，マクスウェル・ボルツマン分布で近似できる．

いくつかの物理量を表す記号は必ずしも統一されていないので一覧表にまとめておく．

記号対照表							
物理量	III,IV	I,II	Blundel	Greiner	ランダウ	久保	長岡
温度	$T$	$T$	$T$	$T$	$T$	$T$	$T$
圧力	$P$	$P$	$p$	$p$	$P$	$p$	$p$
エントロピー	$S$	$S$	$S$	$S$	$S$	$S$	$S$
化学ポテンシャル	$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$
内部エネルギー	$E$	$U, E$	$U$	$U$	$E$	$U$	$E$
分配関数	$Z$	$Z$	$Z$	$Z$	$Z$	$Z$	$Z$
自由エネルギー	$F$	$F$	$F$	$F$	$F$	$F$	$F$
大分配関数	$\Xi$	$\mathcal{Z}$	$\mathcal{Z}$	$\mathcal{Z}$		$\Xi$	$\Xi$
グランドポテンシャル	$\Omega$	$\Phi$	$\Phi_G$	$\Phi, \phi$	$\Omega$	$J$	
$T$ - $P$ 分配関数		$\Xi$		$\Xi$		$Y$	
ギブス自由エネルギー	$G$	$G$	$G$	$G$	$\Phi$	$G$	$G$

I,II,III,IV: 私の統計物理学 I-IV の講義ノート

Blundel: S. J. Blundel, K. M. Blundel, “Concepts in Thermal Physics”

Greiner: W. Greiner, L. Neise, H. Stoöcker, “Thermodynamics and Statistical Physics”

ランダウ: ランダウ, リフシッツ「統計物理学」

久保: 久保亮五, 市村浩, 碓井恒丸, 橋爪夏樹「大学演習 熱学・統計力学」

長岡: 長岡洋介「統計力学」



### 1.3 分布関数とエントロピー

ここでは状態の粗視化を行って任意の分布に対するエントロピーを定義し、フェルミ分布とボース分布が、それぞれの統計を満たし、与えられた粒子数とエネルギーを持つものの中でエントロピー最大の分布であることを示す。

[フェルミ粒子系]

1粒子のエネルギー準位  $\{\varepsilon_i\}$  を、ある種の粗視化を行い、束にして考える。束にした準位のエネルギーを  $\varepsilon_l$  とし、このなかに  $M_l$  個の準位があり、そこに  $N_l$  個のフェルミ粒子が入っているとしよう。ひとつの準位には一つの粒子しか入れないから  $N_l \leq M_l$  である。その配置の仕方の数は

$$\begin{array}{cccccccccccc} M_l & & | & | & | & | & | & | & | & | & | & | & | & | & | \\ N_l & & \circ & & \circ & & \circ & & \circ & & \circ & & \circ & & \circ \end{array}$$

というように  $M_l$  個の準位の中から  $N_l$  個の占拠された状態を選ぶ組み合わせの数だから

$$W_l = {}_{M_l}C_{N_l} = \frac{M_l!}{N_l!(M_l - N_l)!} \quad (1.23)$$

である。ある粒子数分布  $\{N_l\}$  に対するエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \prod_l W_l \\ &\approx k_B \sum_l \left( M_l \ln \frac{M_l}{e} - N_l \ln \frac{N_l}{e} - (M_l - N_l) \ln \frac{(M_l - N_l)}{e} \right) \\ &= -k_B \sum_l M_l [f_l \ln f_l + (1 - f_l) \ln (1 - f_l)] \end{aligned} \quad (1.24)$$

ここで  $f_l = N_l/M_l$  は粗視化した状態  $l$  の占拠率である。このエントロピーを粒子数

$$N = \sum_l M_l f_l \quad (1.25)$$

とエネルギー

$$E = \sum_l M_l \varepsilon_l f_l \quad (1.26)$$

が一定の条件下で最大にするのが平衡分布である。ラグランジュの未定乗数法を使って

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial f_l} \left( \frac{S}{k_B} - \alpha N - \beta E \right) &= \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial f_l} - (\alpha + \beta \varepsilon_l) M_l \\ &= -M_l \left( \ln \frac{f_l}{1 - f_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.27)$$

が必要条件として導かれる．よって粗視化した状態  $l$  の占拠率は

$$f_l = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l + \alpha} + 1} \quad (1.28)$$

でなければならない．未定乗数の  $\alpha$  と  $\beta$  は，粒子数とエネルギーが与えられたものと一致するよう決める．つまり

$$N = \sum_l M_l \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l + \alpha} + 1} \quad (1.29)$$

$$E = \sum_l M_l \frac{\varepsilon_l}{e^{\beta\varepsilon_l + \alpha} + 1} \quad (1.30)$$

となるように  $\alpha$  と  $\beta$  を調節するのである．

[未定乗数の意味]

このようにして  $\alpha$  と  $\beta$  が決まれば，エントロピーを  $N$  と  $E$  の関数として表すことができる:  $S(E, V, N)$  (いま  $V$  は一定)．これから温度を求めてみると，(1.27) 式の条件を使って

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \\ &= \sum_l \left( \frac{\partial S}{\partial f_l} \right)_{V, N} \left( \frac{\partial f_l}{\partial E} \right)_{V, N} \\ &= k_B \sum_l M_l (\alpha + \beta\varepsilon_l) \left( \frac{\partial f_l}{\partial E} \right)_{V, N} \\ &= k_B \left[ \alpha \sum_l M_l \left( \frac{\partial f_l}{\partial E} \right)_{V, N} + \beta \sum_l M_l \varepsilon_l \left( \frac{\partial f_l}{\partial E} \right)_{V, N} \right] \\ &= k_B \left[ \alpha \left( \frac{\partial N}{\partial E} \right)_{V, N} + \beta \left( \frac{\partial E}{\partial E} \right)_{V, N} \right] \\ &= k_B \beta \end{aligned} \quad (1.31)$$

という関係が得られる．よって未定乗数  $\beta$  は  $1/k_B T$  である．同様に化学ポテンシャルを求めると

$$\begin{aligned} -\frac{\mu}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \\ &= \sum_l \left( \frac{\partial S}{\partial f_l} \right)_{E, V} \left( \frac{\partial f_l}{\partial N} \right)_{E, V} \\ &= k_B \sum_l M_l (\alpha + \beta\varepsilon_l) \left( \frac{\partial f_l}{\partial N} \right)_{E, V} \\ &= k_B \left[ \alpha \sum_l M_l \left( \frac{\partial f_l}{\partial N} \right)_{E, V} + \beta \sum_l M_l \varepsilon_l \left( \frac{\partial f_l}{\partial N} \right)_{E, V} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= k_B \left[ \alpha \left( \frac{\partial N}{\partial N} \right)_{E,V} + \beta \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{E,V} \right] \\
&= k_B \alpha
\end{aligned} \tag{1.32}$$

となって  $\alpha = -\mu/k_B T$  であることがわかる。

[ボース粒子系]

ボース粒子系の熱平衡分布関数もフェルミ粒子系の場合と同様にエントロピー最大の条件から求めることができる。1 粒子のエネルギー準位  $\{\varepsilon_i\}$  を粗視化して、束にして考える。ボース粒子は一つの準位にいくつでも入れるから、 $N_l$  個の粒子の配置の仕方の数は

$$M_l \quad \circ || \circ \circ \circ || \circ || \circ \circ || \circ || \circ \circ \circ \circ \circ || \circ || \circ$$

というように、 $N_l$  個並べた粒子の間に  $M_l - 1$  個の仕切りを入れる場合の数だから

$$\begin{aligned}
W_l &= \frac{M_l + N_l - 1}{N_l!} C_{N_l} \\
&= \frac{M_l + N_l - 1}{N_l!(M_l - 1)!}
\end{aligned} \tag{1.33}$$

である。これから、ある粒子数分布  $\{N_l\}$  に対するエントロピーは

$$\begin{aligned}
S &= k_B \ln \prod_l W_l \\
&\approx k_B \sum_l \left[ (M_l + N_l) \ln \frac{(M_l + N_l)}{e} - M_l \ln \frac{M_l}{e} - N_l \ln \frac{N_l}{e} \right] \\
&= k_B \sum_l M_l [(1 + f_l) \ln (1 + f_l) - f_l \ln f_l]
\end{aligned} \tag{1.34}$$

と表される。ラグランジュの未定乗数法を使って、 $N$  と  $E$  が一定のときにエントロピーが最大となる条件は

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial f_l} \left( \frac{S}{k_B} - \alpha N - \beta E \right) &= M_l \left( \ln \frac{1 + f_l}{f_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{1.35}$$

である。よって粗視化した状態  $l$  の占拠率は

$$f_l = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_l + \alpha} - 1} \tag{1.36}$$

と求められる。未定乗数の  $\alpha$  と  $\beta$  の決め方とその意味はフェルミ粒子の場合と同様である。

ここではエントロピーが最大となるという条件から平衡状態での  $N_i$  あるいは  $f_i$  を決めただが,  $f_i$  を使って定義されたエントロピーは, 平衡状態に限らず意味を持つことに注意しよう. 分布関数の時間変化を追えば, それに伴うエントロピーの時間変化を求めることができるのである. このことはボルツマンが  $\int f(\boldsymbol{v}) \ln f(\boldsymbol{v}) d^3v$  によってエントロピーに相当する量を定義し, エントロピー増大の法則を示したことに対応した, 分布関数による記述である.