統計熱力学 練習問題編

福島孝治 (東京大学大学院総合文化研究科)

Ver. 1.1:

2　統計力学の基礎的考え方

問題 2-1 スターリングの公式 1：

N を十分大きいとして，スターリングの公式

$$\log N! = N \log N - N \tag{1}$$

が成り立つことを示せ．ここでは左辺を和に分解して，それを積分で近似して，評価せよ．また，実際に左辺と右辺をコンピューターで計算して，どの位の良さかを調べよ．

問題 2-2 ガウス積分の公式：

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha(x-\beta)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \tag{2}$$

を以下のように示す．ただし，$\alpha > 0$ とする．

1. 極座標に変数変換することで，
$$I^2 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha(x-\beta)^2}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} dx dy e^{-\alpha(x-\beta)^2-\alpha(y-\beta)^2} \tag{3}$$
を計算せよ．
2. $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha(x-\beta)^2}$ を計算せよ．ヒント，($\frac{d}{d\alpha} I =$??)

問題 2-3 ガウス分布：

確率変数 x が従う分布関数 $P(x)$ が

$$P(x) = A \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{4}$$

で表されるとする．x_0, σ は定数であり，A は規格化定数である．

1. 規格化定数 A を求めよ．
2. x の期待値を計算せよ．
3. x^2 の期待値を計算せよ．

4. x^n の期待値を計算せよ.
5. 2つの変数 x_1, x_2 がガウス分布しているときに，$y = x_1 + x_2$ が従う分布は?

問題 2-4 スターリングの公式 2： スターリングの公式再考.

ガンマ関数 $\Gamma(x)$ は以下のように定義される.

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt t^{x-1} e^{-t} \tag{5}$$

次の問いに答えよ.

1. 整数の x に対して，$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ を示せ.
2. ガンマ関数を
$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt \exp(-f(t))$$
と表したときの，$f(t)$ を求めよ．その関数形を調べ，x が大きいときの様子を考えよ (グラフに描いてみよ).
3. $f(t)$ を最小値 t^* の周りで二次まで展開せよ.
4. その展開式を積分して，スターリングの公式を求めよ.

問題 2-5 おはじき分配問題：

1. M 個のおはじきを N 人で分配する場合の数 $W_M(N)$ は,
$$W_M(N) = \frac{(M+N-1)}{M!(N-1)!}$$
であることを示せ.
2. ある人が x 個持っている確率を，M, N が大きいとして,
$$P(x) = \frac{1}{1+m}\left(\frac{m}{1+m}\right)^x$$
となることを示せ．ただし，$m = M/N$ である.
3. 前問の $P(x)$ が規格化条件を満たしていることを確認せよ.
4. 次の恒等式が成り立つことを示せ.
$$\sum_{M_1=0}^{\infty} \frac{(M_1+N-1)!}{M_1!(N-1)!} y^{M_1} = (1-y)^{-N}$$
5. それぞれ N_1 人と N_2 人の二つのグループに分れたとき，N_1 人が M_1 個持つ確率 $P_{N_1}(M_1)$ を求めよ.

6. 人数とおはじきの数がともに十分大きいときに，$P_{N_1}(M_1)$ がガウス分布になることを示せ．
7. N_1 が大きいときの $P_{N_1}(M_1)$ をグラフに描いてみよ．

問題 2-6 コイン投げ問題：

コインを無作意に投げて，表がでるか裏がでるかは 1/2 の確率であるとする．同じ種類のコインを同時に N 枚投げたとする．

1. N 枚なげたコインのうち n 枚が表になる確率 $P_N(n)$ を求めよ．
2. N が大きいとして，スターリングの公式を用いて，尤もらしい枚数を求めよ．
3. 確率 $P_N(n)$ をもっともらしい値から 2 次までのテイラー展開をすることにより，$P_N(n)$ がガウス関数になることを示せ．
4. 確率 P を規格化定数まで求めよ．
5. その分布関数について，期待値と分散を計算せよ．
6. 実際にコインを投げてみて，比較せよ．[1]

問題 2-7 気体分子の分布 (ポアソン分布の例)：

気体粒子 N 個の入った体積 V の容器の中に体積 $v(\gg V)$ の領域を考える．各粒子の存在確率は容器中に一様であるとして，以下の問題を考えよ．

1. 領域 v に入っている粒子の数が n である確率 $P_N(n)$ を求めよ．
2. この領域にある気体粒子の平均数 $\bar{n}$ と分散 σ を求めよ．
3. N/V を一定に保ちながら，$V, N \to \infty$ の極限をとったとき，$P_N(n)$ は Poisson 分布
$$P(n) = \frac{\bar{n}^n e^{-\bar{n}}}{n!}$$
4. この $P_N(n)$ も n,$\bar{n}$ が大きいときに，ガウス分布になることを示せ．(前問と同様に尤もらしい値の周りでテイラー展開せよ．)

問題 2-8 カノニカル分布の導出：

大きな熱浴 (系 II) に接している系 I の統計力学はカノニカル分布で記述できることを以下の手順に従って示せ．各設問には答えだけでなく，その理由も明確に記すこと．

1. 全系 I+II は孤立しているものとして，そのミクロな状態には等重率を仮定する．また，簡単のためにエネルギー状態は離散的になっているとする．全系のエネルギー $E_{\rm tot}(= E_I + E_{II})$ の時の状態数を $W_{\rm tot}(E_{\rm tot})$ とする．また，熱浴の状態数を $W_{II}(E_{II})$ とすると，系 I のエネルギーが E_I^α のあるミクロ状態 α の実現する確率 p_I^α を $W_{\rm tot}$，W_{II} を用いて表せ．

[1] N をどうするか?何回投げるか?何を比較するかは，各自設定されよ．

2. 熱浴のエネルギーが，系 I のエネルギよりも十分大きい ($E_{\mathrm{tot}} \gg E_I$) として，確率 p_I^α が
$$p_I^\alpha \propto \exp\left(CE_I^\alpha\right)$$
となることを示せ．比例定数 C も求めよ．
3. ミクロな状態数とエントロピーの関係 (Boltzmann の関係式)
$$S(E) = k_B \log W(E)$$
と熱力学関係式
$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$
を用いて，カノニカル分布を導け．ここで，T は温度，k_B はボルツマン定数である．
4. 確率 p_I^α を規格化せよ．
5. 系 I のエネルギーのその分布に関する期待値と前問の規格化定数との関係を示せ．

問題 2-9 統計力学的なエントロピーについて：

1. 2 つの系 1，2 からなる結合系 (1+2) のエントロピーを考える．系 1 のエネルギーが E_1 のときのミクロな状態数を $W_1(E_1)$，同様に系 2 のエネルギーが E_2 のときのミクロな状態数を $W_2(E_2)$ とする．結合系 (1+2) のエントロピー S_{1+2} を W_1, W_2 を用いて表せ．
2. 結合系 (1+2) のエントロピーは，2 つの系 1,2 のエントロピーの和で書けることを示せ．(ヒント：最も確からしいエネルギー分配を考えよ．)
3. 2 つの系 1，2 を最初離しておいて，温度の異なる別々の熱浴に接触させて，平衡状態に達しているとする．このときの温度はそれぞれ T_1, T_2 であったとする．この 2 つの系を接触させて，十分長い時間が経過した後で，2 つの温度は一致した．このとき，全系エントロピーは，最初の状態から増大していることを示せ．

問題 2-10 コインの統計力学的なエントロピー：
確率 p で表を向くコインが N 枚ある．この系の統計力学的エントロピーを求めよ．また，このエントロピーを最大にする p はいくつか?

問題 2-11 合成系の分配関数と自由エネルギー：
ほぼ独立な系 A,B,C の分配関数を Z_A, Z_B, Z_C とし，その自由エネルギーを F_A, F_B, F_C とする．それらの合成系の分配関数 Z_{A+B+C} と自由エネルギー F_{A+B+C} がそれぞれ，
$$\begin{aligned} Z_{A+B+C} &= Z_A \cdot Z_B \cdot Z_C \\ F_{A+B+C} &= F_A + F_B + F_C \end{aligned}$$
と表せることを示せ．