

練習問題の解答例集

福島 孝治 (東京大学大学院総合文化研究科)

平成 18 年 11 月 10 日

2006.11.3 Ver. 1 2-11 まで
2006.11.10 Ver. 2 ちょっと加筆

2 統計力学の基礎的思考方

問題 2-1 スターリングの公式 1 :

和を積分で近似する .

$$\begin{aligned}\log N! &= \log N + \log(N-1) + \cdots + \log 1 = \sum_{x=1}^N \log x \\ &\simeq \int_1^N dx \log x = x \log x \Big|_1^N - \int_1^N dx 1 = N \log N - N + 1\end{aligned}$$

数値の比較は後です .

問題 2-2 ガウス積分の公式 :

ガウス積分は統計力学の中ではたびたび出てくる計算である . これができないとことがはじまらない . 多変数関数の積分は学部の冬学期にならうだろうか . どんな解析学の本あるいは物理数学の本にも載っているのだから勉強しておいて欲しい¹ .

(1) 元の積分変数 (x, y) から極座標

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cos \theta + \beta \\ r \sin \theta + \beta \end{pmatrix}, \quad dxdy = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix} drd\theta = \begin{vmatrix} \cos \theta & -r \sin \theta \\ \sin \theta & r \cos \theta \end{vmatrix} drd\theta = r drd\theta$$

に変数変換する . 積分領域は , $r = [0 : \infty], \theta = [0 : 2\pi]$

$$I^2 = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r drd\theta \exp(-\alpha r^2) = 2\pi \int_0^\infty r dr e^{-\alpha r^2} = 2\pi \left(-\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha r^2} \right) \Big|_0^\infty = \frac{\pi}{\alpha}$$

$$\text{よって, } \boxed{I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}.$$

(2) ガウス関数は偶関数なので奇数次の平均は 0 である . 偶数次はやはり微分して求めるのがよい .

$$\frac{d}{d\alpha} I = \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha(x-\beta)^2} dx = - \int (x-\beta)^2 e^{-\alpha(x-\beta)^2} dx$$

左辺は前問の結果から直接微分して求め , 右辺についてはひとつひとつ計算すると ,

$$-\frac{1}{2} \pi^{1/2} \alpha^{-3/2} = - \int dx x^2 e^{-\alpha(x-\beta)^2} + \beta^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

より ,

が求まる .

$$\boxed{\int dx x^2 e^{-\alpha(x-\beta)^2} = \left(\frac{1}{2\alpha} + \beta^2 \right) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}$$

¹ ちょっと冷たい言い方かも知れないが , 自分で勉強する楽しみも学んで欲しいと思うのである .

問題 2-3 ガウス分布：

(1) 規格化条件は， $1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x)$ である．前問の結果より，

$$1 = \int dx A \exp \left\{ -\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right\} = A \sqrt{2\sigma^2\pi}$$

であるから， $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}$ である．

(2) 確率分布は x_0 に対して，対称である：

$$0 = \int dx (x - x_0) P(x) = \bar{x} - x_0$$

ゆえに， $\bar{x} = x_0$ ．

(3) 前問 (2) より， $\overline{x^2} = x_0^2 + \sigma^2$ ．

(4) 前問の別解にもなるが，期待値の計算では特性関数を計算するのが便利である．特性関数は，

$$Q(y) \equiv \int dx e^{xy} P(x)$$

で定義される．一般の n 次モーメントの期待値は，

$$\langle x^n \rangle = \int dx x^n P(x) = \left(\frac{d}{dy} \right)^n Q(y) \Big|_{y=0}$$

と表される．ガウス分布の特性関数は，

$$Q(y) = \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} + xy \right] = \exp \left[-\frac{x_0^2}{2\sigma^2} + \frac{(x_0 + \sigma^2 y)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.1)$$

である．例えば，一次の期待値は，

$$\langle x \rangle = \frac{d}{dy} Q(y) \Big|_{y=0} = \exp \left[-\frac{x_0^2}{2\sigma^2} \right] (\sigma^2 y + x_0) \exp \left[\frac{(x_0 + \sigma^2 y)^2}{2\sigma^2} \right] \Big|_{y=0} = x_0$$

であることが確かめられる．一般の n については ...

(5) y の従う分布関数は，Dirac のデルタ関数を用いて，

$$P(y) = \int dx_1 dx_2 P(x_1) P(x_2) \delta(y - x_1 - x_2)$$

であるが，これを計算するとガウス分布になることがわかる．

$$\begin{aligned} P(y) &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int dx_1 dx_2 \exp \left(-\frac{(x_1 - x_0)^2}{2\sigma^2} - \frac{(x_2 - x_0)^2}{2\sigma^2} \right) \delta(y - x_1 - x_2) \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int dx_1 \exp \left(-\frac{(x_1 - x_0)^2}{2\sigma^2} - \frac{(y - x_1 - x_0)^2}{2\sigma^2} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int dx_1 \exp \left(-\frac{1}{2\sigma^2} \left(2 \left(x_1 - \frac{y}{2} \right)^2 + \frac{1}{2} (y - 2x_0)^2 \right) \right) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sigma} \exp \left(-\frac{1}{4\sigma^2} (y - 2x_0)^2 \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

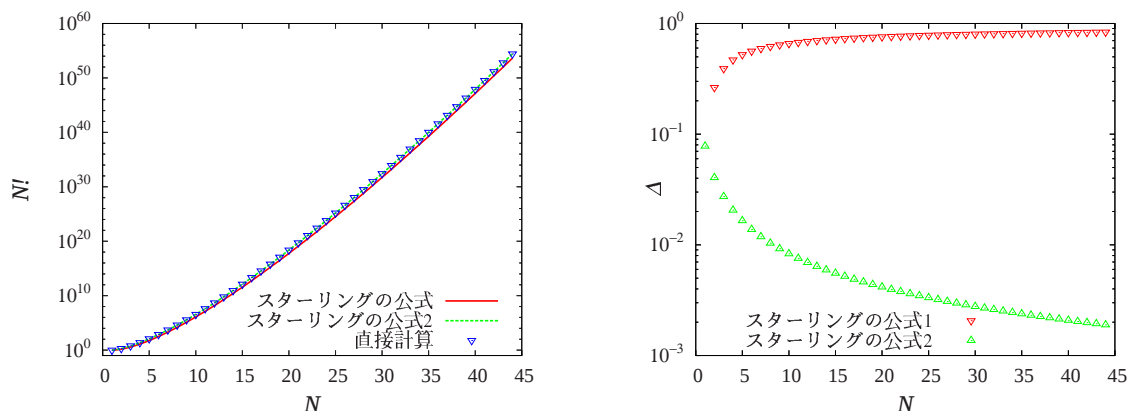


図 1: 階乗 $N!$ の値を正確な計算とスターリングの公式を比べた．左図は $N!$ の値と，スターリングの公式と補正項付きの公式 (公式 2) を N の関数として示した．右図は，2つの公式と $N!$ との相対誤差を N の関数として示した．補正項付きの方が真の値に近く，その相対誤差は N の増大とともに減少していくことがわかる．

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．

ガンマ関数の漸近評価から階乗を評価してみる．

(1) ガンマ関数の定義から一度部分積分をすればよい．

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty dt t^x e^{-t} = \left| -t^x e^{-t} \right|_0^\infty + \int_0^\infty dt x t^{x-1} e^{-t} = x \Gamma(x) \quad (2.3)$$

(2) 全ての指数関数の肩に乗せる．例えば， $x = \exp(\log x)$ である．

$$f(t) = t - x \log t \quad (2.4)$$

(3) $x \gg 1$ の場合に鞍点で積分を評価する．

$$f(t) = f(t^*) + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dt^2} f(t) \Big|_{t=t^*} (t - t^*)^2 + \dots$$

(4) ここで， $f'(x^*) = 0$ より， $t^* = x$ となり，

$$x! = e^{x \log x - x} \int_0^\infty dt \exp \left(-\frac{1}{2x} (t - x)^2 + \dots \right) \simeq e^{x \log x - x} \sqrt{2\pi x} \quad (2.5)$$

最後の変形では x が大きいとして積分領域を下限を $-\infty$ にした²．両辺の $\log$ をとると，

$$\log x! = x \log x - x + \log \sqrt{2\pi x} \quad (2.6)$$

となり，これはスターリングの公式である．問題 2-1 の和を積分で置き換えた近似と比較すると，ガウス積分が次の補正項を与えていることがわかる．具体的に数値を計算した結果を図 1 に示す．

²これを有限に留めると，ガウスの誤差関数と呼ばれるものになる．その漸近評価は次の補正項を与える．

問題 2-5 おはじき分配問題：

これは講義の復習問題である．講義のときに省略した計算の部分でもある．

(1) これは M 個の名前のないボールを，やはり名前のない $N - 1$ 枚の仕切り板で区切る場合の数と同じである．ボールと仕切り板の総数は $M + N - 1$ であり，左から並べるときの場合の数は， $(M + N - 1)!$ である．ボールと仕切り板にはそれぞれ名前がないので数えすぎている分を割ると，与式が出てくる．

(2) ある人が x 個持っている場合の数は， $N - 1$ 人で $M - x$ 個のおはじきを分配する場合の数に等しい．よって，求めたい確率は，

$$P(x) = \frac{W_{N-1}(M-x)}{W_N(M)} = \frac{(M-x+N-2)!}{(M-x)!(N-2)!} \frac{M!(N-1)!}{(M+N-1)!}$$

である． M, N が大きいとして，スターリングの公式を使って，

$$\begin{aligned} P(x) &\simeq \frac{(M+N)^{M-x+N-2}}{M^{M-x}N^{N-2}} \frac{M^M N^{N-1}}{(M+N)^{M+N-1}} = M^x N (M+N)^{-x-1} \\ &= \frac{N}{N+M} \left(\frac{M}{M+N} \right)^x = \frac{1}{1+m} \left(\frac{m}{1+m} \right)^x \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる．

(3) ここで， x のとり得る値は，1 から M までであるが，近似的に無限大までとることにする．このときに規格化条件が満たされていることを見る．

$$\sum_{x=1}^{\infty} P(x) = \sum_{x=1}^{\infty} \frac{1}{1+m} \left(\frac{m}{1+m} \right)^x = \frac{1}{1+m} \cdot \frac{1}{1 - \frac{m}{1+m}} = 1. \quad (2.8)$$

(4) 文字どおりこの式が成り立つことを示す．まず，右辺の式を Taylor 展開すると，

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{m=0}^{\infty} x^m \quad (2.9)$$

であることがわかる³．このことから，示すべきは

$$\sum_{M_1=0}^{\infty} \frac{(M_1+N-1)!}{M_1!(N-1)!} y^{M_1} = \left(\sum_{m=0}^{\infty} y^m \right)^N \quad (2.10)$$

となるが，これは数学的帰納法で示せる． $N = 1$ のとき，自明に成立するので，式 (2.10) を用いて， $N + 1$ の式を導けばよい．

$$\begin{aligned} \left(\sum_{m=0}^{\infty} y^m \right)^{N+1} &= \left(\sum_{m_1=0}^{\infty} y^{m_1} \right)^N \left(\sum_{m_2=0}^{\infty} y^{m_2} \right) = \left(\sum_{M_1=0}^{\infty} \frac{(M_1+N-1)!}{M_1!(N-1)!} y^{M_1} \right) \left(\sum_{M_2=0}^{\infty} y^{M_2} \right) \\ &= \sum_{M_1=0}^{\infty} \sum_{M_2=0}^{\infty} \frac{(M_1+N-1)!}{M_1!(N-1)!} y^{M_1+M_2} \end{aligned}$$

³等比級数の和だとも良い．

$$\begin{aligned}
&= \sum_{M=0}^{\infty} \left(\sum_{m=0}^M \frac{(m+N-1)!}{m!(N-1)!} \right) y^M \\
&\downarrow \left[\sum_{m=0}^M \frac{(m+N-1)!}{m!(N-1)!} = \frac{(M+N)!}{M!N!} \text{であることに注意すると}^4, \right] \\
&= \sum_{M=0}^{\infty} \frac{(M+N)!}{M!N!} y^M
\end{aligned}$$

よって，上の恒等式は成立することが示された．

(5) グループ1の人数を N_1 ，グループ2の人数を N_2 とする．総人数は N なので， $N = N_1 + N_2$ である．但し，グループ1はマイナーなグループだとする．すなわち， $N_1 \ll N_2$ である状況を考える．グループ1に M_1 ケ，グループ2に $M_2 (= M - M_1)$ ケ分配する時のミクロな状態の数は， $W_{N_1}(M_1)W_{N_2}(M_2)$ となる．等重率の仮定をすることで，グループ1に M_1 ケ分配する確率 $P_{N_1}(M_1)$ は，

$$\begin{aligned}
P_{N_1}(M_1) &= \frac{W_{N_1}(M_1)W_{N_2}(M_2)}{W_{N_1+N_2}(M_1+M_2)} \\
&= W_{N_1}(M_1) \frac{W_{N-N_1}(M-M_1)}{W_N(M)} \\
&\downarrow (N_1 \ll N_2, M_1 \ll M_2) \\
&\downarrow \left(\text{下線部} = \frac{N^{N_1} M^{M_1}}{(M+N)^{M_1+N_1}} = \frac{N^{N_1}}{(M+N)^{N_1}} \left(\frac{M}{M+N} \right)^{M_1} \right) \\
&\simeq W_{N_1}(M_1) \frac{1}{(1+m)^{N_1}} \left(\frac{m}{1+m} \right)^{M_1} = W_{N_1}(M_1) \frac{1}{(1+m)^{N_1}} \exp(-\beta M_1),
\end{aligned}$$

ここで， $m = M/N$ は均一分割の数， $\beta \equiv -\log\left(\frac{m}{1+m}\right) > 0$ ．

(6) まず，確率分布 $P_{N_1}(M_1)$ の最も大きな値を持つ M_1 を求める．

$$\begin{aligned}
f(M_1) &\equiv \log P_{N_1}(M_1) = \log \left[\frac{(M_1+N_1-1)!}{M_1!(N_1-1)!} \left(\frac{m}{1+m} \right)^{M_1} \right] \\
&\simeq (M_1+N_1) \log(M_1+N_1) - M_1 \log M_1 + M_1 \log \frac{m}{1+m} + \text{const.} \\
&= (M_1+N_1) \log(M_1+N_1) - M_1 \log M_1 - \beta M_1 + \text{const.}
\end{aligned}$$

極値の条件から

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial}{\partial M_1} f(M_1) = \log(M_1+N_1) + 1 - \log M_1 - 1 - \beta = \log \frac{M_1+N_1}{M_1} - \beta \\
&\Rightarrow \frac{M_1^*+N_1}{M_1^*} \frac{m}{1+m} = 1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{M_1^* = N_1 m}
\end{aligned}$$

⁴これは順番に足して行けば示せるし，意味は，最初の一人が x 個持っていて，残りの $M-x$ 個のおはじきを N 人で分割する場合の数を x について和をとっているのだから，結局 M 個のおはじきを $N+1$ 人で分割する場合の数に等しいという式である．

さらに, $f(M_1)$ を尤もらしい値 M_1^* の近傍で 2 次まで展開してみる .

$$f(M_1) = f(M_1^*) + \frac{\partial}{\partial M_1} f(M_1) \Big|_{M_1^*} (M_1 - M_1^*) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial M_1^2} f(M_1) \Big|_{M_1^*} (M_1 - M_1^*)^2 + \dots$$

$$\frac{\partial^2}{\partial M_1^2} f(M_1) \Big|_{M_1^*} = \frac{1}{M_1 + N_1} - \frac{1}{M_1} \Big|_{M_1^*} = -\frac{1}{N_1(1+m)m}$$

となり, 尤もらしい値 M_1^* のまわりのガウス分布

$$P_{N_1}(M_1) \propto \exp \left(-\frac{(M_1 - M_1^*)^2}{2N_1(1+m)m} \right) = \exp \left[-\frac{N_1(m_1 - m)^2}{2m(1+m)} \right] \quad (2.11)$$

であることがわかる . ここで, $m_1 = M_1/N_1$ である . 分布の幅は期待値に対する不定性を表すが, それは $1/\sqrt{N_1}$ に比例して, N_1 の増加とともに減少することがわかる .

(7) 適当なパラメータで N_1 を増加する様子を描いてみる . N_1 の増加とともに, とても鋭いピークになることがみてとれる .

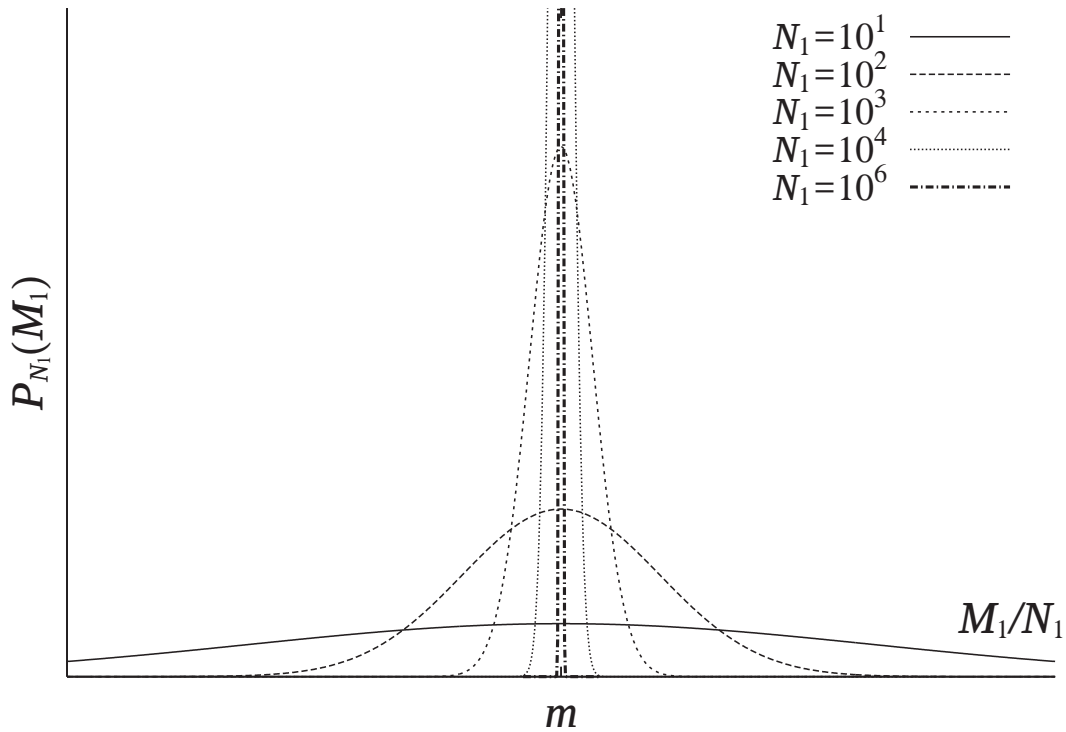


図 2: $P(M_1)$ を $m = M_1/N$ の関数として描く .

ここで, グループの数 N_1 がアボガドロ数ほどの大きな数を考えると, 分布の幅は大変小さく, 確率的にだが, 実質的に決定論的な予言を与えている .

問題 2-6 コイン投げ問題：

おはじき問題と同じようにコインを振る回数が増えると，中心極限定理に従うことを確認する．

(1) 表と裏の確率は同じなので，全ての可能性のうちに表が n 枚出の場合の数の割合が求める確率 $P_N(n)$ である：

$$P_N(n) = \frac{{}_N C_n}{2^N} = \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{1}{2^N} \quad (2.12)$$

(2) $N \gg 1$ として，スターリングの公式 $\log(N!) \simeq N \log N - N$ より，

$$\begin{aligned} \log(P_N(n)) &= -N \log 2 + \log N! - \log((N-n)!) - \log n! \\ &\simeq -N \log 2 + N \log N - N - (N-n) \log(N-n) + (N-n) - n \log n + n \\ &= -N \log 2 + N \log N - (N-n) \log(N-n) - n \log n \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここで，尤もらしい条件は， $\frac{d \log P_N(n)}{dn} = 0$ である．

$$\frac{d \log P_N(n)}{dn} = \log(N-n) - (N-n) \frac{-1}{N-n} - \log n - 1 = \log \left(\frac{N-n}{n} \right)$$

よって，尤もらしい n^* は $\frac{N-n^*}{n^*} = 1$ より， $n^* = \frac{N}{2}$

(3) 問題では $P_N(n)$ をテイラー展開で二次まで求めよとなっているが，ここでは $\log P_N(n)$ を展開する．

$$\begin{aligned} \log P_N(n) &= \log P_N(n^*) + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dn^2} \log P_N(n) \Big|_{n=n^*} (n-n^*)^2 + O((n-n^*)^3) \\ \downarrow \quad \frac{d^2}{dn^2} \log P_N(n) &= \frac{d}{dn} \log \left(\frac{N-n}{n} \right) = \frac{-1}{N-n} - \frac{1}{n} \\ &\simeq \log P_N(N/2) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N-N/2} + \frac{1}{N/2} \right) (n-n^*)^2 \\ &= -\frac{2}{N} (n-N/2)^2 + \text{const.} \end{aligned}$$

よって，定数 C を用いて，

$$P_N(n) = C \exp \left(-\frac{2}{N} \left(n - \frac{N}{2} \right)^2 \right) \quad (2.14)$$

となる．これはガウス関数である．

(4) 規格化定数は， $C \int P_N(n) dn = 1$ より決まる．ガウス積分の公式より，積分領域が正であることに注意すると， $C \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2/N}} = 1$ より， $C = 2 \sqrt{\frac{2}{N\pi}}$ となり，

$$P_N(n) = 2 \sqrt{\frac{2}{N\pi}} \exp \left(-\frac{2}{N} (n - N/2)^2 \right)$$

である．

(5) 期待値と分散 ($\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$) はそれぞれ，

$$\langle n \rangle = \int dn n P_N(n) = \frac{N}{2} \quad (2.15)$$

$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \int dn n^2 P_N(n) - \frac{N^2}{4} = \left(\frac{N}{4} + \frac{N^2}{4} \right) - \frac{N^2}{4} = \frac{N}{4} \quad (2.16)$$

となる．

(6) スターリングの公式を使って，ガウス分布を出したが，それがどの程度の N からよく合っているのかを見てみたいということや，期待値とその分散によるゆらぎの効果が N とともにどうなっているのかを見たいというのが，題意である．是非，一度実験してみたいところである．

おまけ

この問題の確率分布 (2.12) は二項分布と呼ばれている． N を大きくないとしたときの平均値を見ておこう．平均値の計算には母関数を使うのが便利である．ここで母関数 $Q(z)$ を

$$Q(z) \equiv \sum_n z^n P_N(n) = \sum_n z^n \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{1}{2^N} = \frac{1}{2^N} (1+z)^N$$

と定義する．この母関数を用いると，平均値は

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_n n P_N(n) = \sum_n \frac{d}{dz} z^n P_N(n) \Big|_{z=1} = \frac{d}{dz} Q(z=1) = \frac{N}{2} \\ \langle n^2 \rangle &= \sum_n n^2 P_N(n) = \sum_n \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{d}{dz} \right) z^n P_N(n) \Big|_{z=1} = \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{d}{dz} \right) Q(z=1) = \frac{N(N-1)}{4} + \frac{N}{2} \end{aligned}$$

となり， N が大きいとしたときの評価と同じになっている．

問題 2-7 気体分子の分布 (ポアソン分布の例)：

(1) 気体粒子は体積 V の容器の中で一様に存在しているとしているので，ある選ばれた粒子が領域 v に存在する確率は v/V である．それが n あるということは，領域の外に $N-n$ 個存在することになる．また，粒子の選び方は， ${}_N C_n$ であることに注意すると，確率分布は，

$$P_N(n) = {}_N C_n \left(\frac{v}{V} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n}$$

となる．

(2) 母関数として， $Q(z) = \sum_n z^n P_N(n)$ を定義すると，

$$Q(z) = \sum_n {}_N C_n z^n \left(\frac{v}{V} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n} = \left(1 - \frac{v}{V} + \frac{v}{V} z \right)^N$$

である．平均値 $\bar{n}$ は，

$$\bar{n} = \sum_n n P_N(n) = \frac{d}{dz} Q(z=1) = \frac{v}{V} N$$

となり，分散は，

$$\begin{aligned}\overline{n^2} - \bar{n}^2 &= \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{d}{dz} \right) Q(z=1) - \left(\frac{vN}{V} \right)^2 = \left(\frac{v}{V} \right)^2 N(N-1) + \frac{v}{V} N - \left(\frac{vN}{V} \right)^2 \\ &= N \left(\frac{v}{V} \right) \left(1 - \frac{v}{V} \right) = \bar{n} \left(1 - \frac{v}{V} \right)\end{aligned}\quad (2.17)$$

(3) N, V は十分大きいとするので， $1/N, 1/V$ は微小量である．ここでは，これらの微小量の 2 次の量は小さいとして無視をすることにする．

$$\begin{aligned}P_N(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{N} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n} \\ &\downarrow \text{スターリングの公式より } \log N! = N \log N - N \\ &\downarrow \left[N! \simeq N^N e^{-N}, \quad (N-n)! \simeq (N-n)^{N-n} e^{-(N-n)} \right] \\ &\simeq \frac{1}{n!} \frac{N^N}{(N-n)^{N-n}} e^{-n} \left(\frac{v}{N} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n} = \frac{e^{-n}}{n!} \left(\frac{Nv}{V} \right)^n \left\{ \frac{N}{N-n} \left(1 - \frac{v}{V} \right) \right\}^{N-n} \\ &\downarrow \left[\bar{n} = \frac{vN}{V}, \right] \\ &\simeq \frac{e^{-n}}{n!} \bar{n}^n \left(1 + \frac{n}{N} - \frac{v}{V} \right)^{N-n} = \frac{e^{-n}}{n!} \bar{n}^n \exp \left((N-n) \log \left(1 + \frac{n}{N} - \frac{v}{V} \right) \right) \\ &\downarrow \left[(N-n) \log \left(1 + \frac{n}{N} - \frac{v}{V} \right) \simeq (N-n) \left(\frac{n}{N} - \frac{v}{V} \right) \simeq n - \frac{vN}{V} = n - \bar{n} \right] \\ &\simeq \frac{e^{-n}}{n!} \bar{n}^n \exp(n - \bar{n}) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}\end{aligned}\quad (2.18)$$

この確率分布は規格化条件も満たしている；

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_N(n) = \sum_n \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} = 1$$

別解：この結果は母関数 $Q(z)$ の極限からも求めることができる．

$$\begin{aligned}Q(z) &= \left(1 - \frac{v}{V} + \frac{v}{V} z \right)^N = \left(1 - (1-z) \frac{v}{V} \right) = \exp \left\{ N \log \left(1 - (1-z) \frac{v}{V} \right) \right\} \\ &\simeq \exp \left\{ -\frac{Nv}{V} (1-z) \right\} = e^{-\bar{n}(1-z)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!} z^n = \sum_{n=0}^{\infty} P_N(n) z^n\end{aligned}$$

定義の式と比較すれば，式 (2.18) が得られる．

(4) $n, \bar{n}$ が十分大きいとして， $P_N(n)$ は

$$\log P_N(n) = n \log \bar{n} - \bar{n} - \log n! \simeq n \log \bar{n} - \bar{n} - n \log n + n$$

尤もらしい値 n^* は，極値の条件 $\frac{d \log P_N(n)}{dn} = \log \bar{n} - \log n = 0$ より， $n^* = \bar{n}$ であることがわかる．その周りでテーラー展開すると，

$$\log P_N(n) = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{n} \right) \Big|_{n=n^*} (n - n^*)^2 + \cdots$$

となり，

$$P_N(n) \simeq \exp\left(-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}}\right)$$

とガウス分布になることがわかる．(2) で求めた分散は， N, V が大きい極限で $\bar{n}$ になることがわかり，確かに分散が半値幅になっていることが確認できる．

問題 2-8 カノニカル分布の導出：

これは過去問であるが，講義ノートを順にまとめていけば達成できるので，解答は略解を示すだけにする．

(1)

$$p_I^\alpha = \frac{W_{II}(E_{tot} - E_I^\alpha)}{W_{tot}(E_{tot})}$$

(2) $\log(p_I^\alpha)$ のテーラー展開より示すことが出来る．

$$C = \frac{d}{dE_I^\alpha} \log W_{II}(E_{tot} - E_I^\alpha) \Big|_{E_I^\alpha=0} = - \frac{d}{dE_{II}} \log W_{II}(E_{II}) \Big|_{E_{II}=E_{tot}}$$

(3,4)

$$p_I^\alpha = \frac{\exp\left(-\frac{E_I^\alpha}{k_B T}\right)}{\sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_I^\alpha}{k_B T}\right)}$$

(5)

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \log Z$$

ただし， Z は (4) の規格化定数で， β は $1/k_B T$ を表す．

問題 2-9 統計力学的なエントロピーについて：

尤もらしい状態や熱平衡状態の考え方とエントロピーとの関係を考えてみる問題である．簡単のために，エネルギーは離散的なレベルで表されているとして，解答例を以下に示す．

(1) まず，エネルギー E の結合系の統計力学的エントロピーは，結合系のミクロな状態数 $W(E)$ を用いて，

$$S_{1+2}(E) = k_B \log W(E)$$

と表される．ここでは k_B はボルツマン定数である．ところで，結合系は 2 つの部分系 1, 2 からなっているので，状態数 $W(E)$ は部分系の状態数を用いて，

$$W(E) = \sum_{E_1+E_2=E} W_1(E_1)W_2(E_2)$$

と書くことができる⁵．ここで和はエネルギー E のもとでの，部分系 1, 2 への全てのエネルギー分配についてとる．結局，結合系のエントロピーは，

$$S_{1+2}(E) = k_B \log \left(\sum_{E_1+E_2=E} W_1(E_1)W_2(E_2) \right) \quad (2.19)$$

となる．

(2) 次に，等重率の原理から，部分系への最も確からしいエネルギー分配について考える．平衡状態ではこの最も確からしいエネルギー分配が実現されている．結合系にエネルギー E を与えたときに，部分系 1 に E_1 ，部分系 2 に E_2 を見出す確率 $P(E_1, E_2)$ は，

$$P(E_1, E_2) = \frac{W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)} = \frac{W_1(E_1)W_2(E - E_1)}{W(E)}$$

となり， E_1 の関数である．これを E_1 について，確率を最大化するエネルギー E_1^* の回りで展開する．

$$\begin{aligned} \log P(E_1, E_2) &\simeq \log W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) + \frac{d}{dE_1} \log W_1(E_1)W_2(E_2) \Big|_{E_1=E_1^*} (E_1 - E_1^*) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE_1^2} \log W_1(E_1)W_2(E_2) \Big|_{E_1=E_1^*} (E_1 - E_1^*)^2 + O((E_1 - E_1^*)^3) \end{aligned}$$

ここで，第二項の係数(下線部)がゼロになるのが，確率最大の(E_1^* を決める)条件であり，これが部分系の温度がつり合う条件を意味している．この近似で確率 $P(E_1, E_2)$ は，

$$P(E_1, E_2) = P(E_1^*, E_2^*) \exp \left(\frac{1}{2} A (E_1 - E_1^*)^2 \right)$$

と表せる．ここで，

$$A = \frac{d^2}{dE_1^2} \log W_1(E_1)W_2(E_2) \Big|_{E_1=E_1^*} = \left(\frac{d^2}{dE_1^2} \log W_1(E_1) + \frac{d^2}{dE_2^2} \log W_2(E_2) \right) \Big|_{E_1=E_1^*}$$

である．今，確率 $P(E_1)$ が唯一の極大点 $E_1 = E_1^*$ しかなく，そのピークは十分鋭いとする．つまり， A は負の小さくない値をとると仮定する．これは具体的に $W(E)$ の関数形の性質なので，具体的なモデルを与えないと完全な議論はできないが，多くの統計力学的なモデル(理想気体，調和振動子系 ...) はその性質を持っている．系の要素数 N が大きい極限では確実にエネルギー E_1 は E_1^* の値を取る．その仮定が満たされている場合は，確率 $P(E_1, E_2)$ は尤もらしい値でよく近似され，その時，結合系のエントロピーは，その平衡状態において，

$$S_{1+2} = k_B \log W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) = k_B \log W_1(E_1^*) + k_B \log W_2(E_2^*) = S_1 + S_2 \quad (2.20)$$

⁵おはじきの問題で言えば，10 個のおはじき(エネルギー)を 2 班で分ける場合の数 $W(10)$ を考える．1 班に一個，2 班に 9 個分ける時にそれぞれの班の内部での場合の数は， $W_1(1)$ と $W_2(9)$ とすれば，そのかけ算が $W(10)$ へ寄与するが，その他にも，(2, 8), (3, 7) 等の全ての和が寄与する．

と部分系のエントロピーの和で表される．

(3) 接触前の平衡状態の部分系 1, 2 がもっているエネルギーをそれぞれ E_1^0, E_2^0 とする．それらの温度との関係は，

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1^0), \quad \frac{1}{T_2} = \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2^0),$$

となっている．接触前の温度は $T_1 > T_2$ とすると，熱接触によって，部分系 1 のエネルギーが部分系 2 に移動していくことが自然だと考えられる．エントロピーの変化は，

$$dS_{1+2}(E_1^0 + E_2^0) = \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1^0) dE_1 + \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_1^0) dE_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1$$

ここで， $1/T_1 - 1/T_2 < 0$ であつ $dE_1 < 0$ なので⁶，変化分は正，つまり増加していることがわかる．

また，平衡状態でのエネルギー分配 (E_1^*, E_2^*) はエネルギー $(E = E_1^0 + E_2^0)$ 一定のもとでの最も確率の大きな分配が実現されている．すなわち，平衡状態で実現される分配の確率は，平衡状態でないここでの初期条件としての分配 (E_1^0, E_2^0) の確率よりも大きい：

$$W_1(E_1^*) W_2(E_2^*) > W_1(E_1^0) W_2(E_2^0)$$

このことから，

$$S_{1+2}(E) > S_1(E_1^0) + S_2(E_2^0)$$

と言える．熱接触のために結合系のエントロピーは増大したことになる⁷．

問題 2-10 コインの統計力学的なエントロピー：

表向きのコインの数を $N_+ = pN$ とすると，その場合の数 $W(p)$ は，

$$W(p) = {}_N C_{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+!)}$$

である．ここから決まる統計力学的エントロピーは，

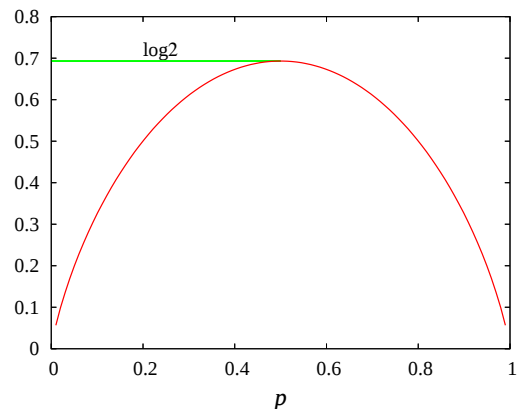
$$\frac{S(p)}{k_B} = \log W(p) = \log \left(\frac{N!}{N_+!(N - N_+!)} \right) \simeq -N [p \log p + (1 - p) \log(1 - p)]$$

⁶ここが自然な仮定になっている．

⁷しかし，これは熱力学第二法則を証明したことには全くなっていないことに注意されたい．エントロピー増大則を，統計力学の言葉で最も確率の大きな状態が実現すると言い替えただけである．あるいは，第二法則とうまく整合するような，エントロピーを統計力学的に設定したとみることにもできる．

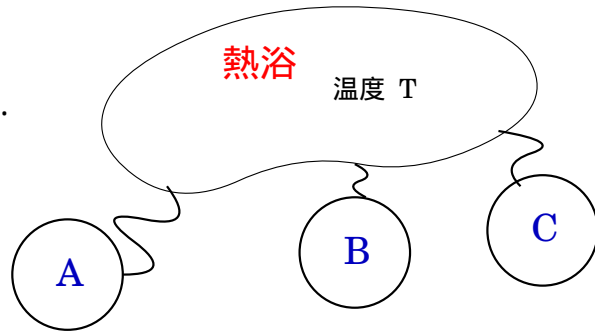
最後の等式ではスターリングの項式を用いた．この式は二項エントロピーと呼ばれている．

この $S(p)$ を最大にする p は, $p = 0.5$ であり, そのときの値は, $N \log 2$ である．丁度表裏が半分のときに一番エントロピーが大きいというわけであるが, この一番場合の数が多くて, ぐちゃぐちゃした感じがわかるだろうか．一方で表ばかり ($p=1$) や裏ばかり ($p=0$) は場合の数は一通りしか無く, エントロピーはゼロである．



問題 2-11 合成系の分配関数と自由エネルギー：

問題文に明記されていないが, 想定されている状況がわかりにくかったかもしれない．例えば右図のような状況を考えている．大きな温度 T の熱浴に, 部分系 A,B,C が弱く接触しているとする．部分系は (ほぼ) 独立とすれば, 確率の基本原則より独立事象の確率は積で表される．



そのときの分配関数もやはり積で表されるので, ほぼ自明に,

$$Z_{A+B+C} = Z_A Z_B Z_C \quad (2.21)$$

である．また対応する自由エネルギーは,

$$F_{A+B+C} = -\frac{1}{\beta} \log Z_{A+B+C} = -\frac{\log Z_A + \log Z_B + \log Z_C}{\beta} = F_A + F_B + F_C \quad (2.22)$$

が成り立つ．