演習問題解答例

1. 微小な穴では，穴の部分に衝突した分子は全て飛び出すと考えてよい。$P = nkT$，$\overline{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ より，$\nu = n\overline{v}/4 = P/\sqrt{2\pi mkT}$ で，分子流は νA。

   エネルギー流は，衝突数の計算で各項に $m{v_i}^2/2$ をかけて平均すればよいから，$j_e = (nm/4)\overline{v^2|v_x|}$ となる。$\overline{|v_x|}$ の計算と同じく，$\overline{v^2|v_x|} = \overline{v^2|v_z|} = \overline{v^3\cos\theta} = \overline{v^3}/2$ で，速さについてのマクスウェル分布 (1.34) を用いれば

$$\overline{v^3} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^5 \mathrm{e}^{-mv^2/2kT}\mathrm{d}v = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}$$

   したがって

$$j_e = (nm/2\sqrt{\pi})(2kT/m)^{3/2} = 2\nu kT = P\sqrt{2kT/\pi m}$$

   エネルギー流出速度は，$j_eA = \nu A \times 2kT$。

2. 前問の結果より，両側からの分子流がつりあう条件は

$$P_1/\sqrt{2\pi mkT_1} = P_2/\sqrt{2\pi mkT_2} \quad \text{よって} \quad P_1/P_2 = \sqrt{T_1/T_2}$$

   エネルギー流は，この条件を用いれば以下となる：

$$j_{1e} - j_{2e} = \sqrt{2k/\pi m}(P_1\sqrt{T_1} - P_2\sqrt{T_2}) = \sqrt{2k/\pi m}(P_1/\sqrt{T_1})(T_1 - T_2)$$

3. それぞれの側での密度と圧力を n_1, P_1，n_2, P_2 とすると（注：容器の体積 V は定数）

$$V\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = \frac{V}{kT}\frac{\mathrm{d}P_1}{\mathrm{d}t} = -(\nu_1 A - \nu_2 A) = -\frac{A}{\sqrt{2\pi mkT}}(P_1 - P_2)$$

   同様に

$$\frac{V}{kT}\frac{\mathrm{d}P_2}{\mathrm{d}t} = -(\nu_2 A - \nu_1 A) = -\frac{A}{\sqrt{2\pi mkT}}(P_2 - P_1)$$

   $\gamma = (A/V)\sqrt{2kT/\pi m} = A\overline{v}/2V$ とおけば

$$\frac{\mathrm{d}P_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{\gamma}{2}(P_1 - P_2)\ , \quad \frac{\mathrm{d}P_2}{\mathrm{d}t} = -\frac{\gamma}{2}(P_2 - P_1)$$

   となる。両式を足したものと引いたものを作れば

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(P_1 + P_2) = 0\ , \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(P_1 - P_2) = -\gamma(P_1 - P_2)$$

   これを初期条件 $P_1(0) = P$，$P_2(0) = 0$ のもとで解けば

$$P_1(t) = P(1 + \mathrm{e}^{-\gamma t})/2\ , \quad P_2(t) = P(1 - \mathrm{e}^{-\gamma t})/2$$

4. 1. の結果から，最初に左側の容器から飛び出す分子の平均エネルギーは，$j_e/\nu = 2kT$ で，容器中の分子当たりの平均運動エネルギー $3kT/2$ より大きいから，最初の間は左側の平均エネルギーが減少し，温度は下がる。逆に右側の温度は T より上がる。最終的には両側とも，元の温度 T に等しくなる。

5. $M = m_1 + m_2$, $\mu = (1/m_1 + 1/m_2)^{-1}$, $V = (m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2)/M$, $\boldsymbol{w}_{12} = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1$ を用いれば，$m_1{v_1}^2/2 + m_2{v_2}^2/2 = MV^2/2 + \mu{w_{12}}^2/2$ となり，p.5 脚注の証明と同様にして，$\overline{w_{12}} = \sqrt{8kT/\pi\mu} = \sqrt{m_1/\mu}\,\overline{v_1}$ を得る。

   分子 1 の単位時間あたりの衝突数は，自分以外の分子 1 との衝突数と，分子 2 との衝突数の和だから，$Z_1 = \pi(2a_1)^2 n_1\sqrt{2}\overline{v_1} + \pi(a_1+a_2)^2 n_2\overline{w_{12}}$，したがって平均自由行路は $\lambda_1 = \overline{v_1}/Z_1 = 1/\pi[4\sqrt{2}{a_1}^2 n_1 + (a_1+a_2)^2 n_2\sqrt{1+m_1/m_2}]$

6. 円板は x の負の向きに速さ $-u$ で運動しているとする。速度成分 $v_x{>}{-u}$ の分子は，円板に前面から衝突して $-(v_x+2u)$ ではね返るとき，円板に力積 $2m(v_x+u)$ を与える。時間 $\mathrm{d}t$ の間に円板に衝突する $v_x{>}{-u}$ の分子は体積 $\pi R^2(v_x+u)\mathrm{d}t$ の中に含まれる。円板に背後から追いかけながら衝突する $v_x{<}{-u}$ の分子についても同様に考え，速度成分 v_x の分布

$$(m/2\pi kT)^{1/2}\exp(-m{v_x}^2/2kT)\mathrm{d}v_x$$

   を用いれば，円板の単位面積に表裏から与えられる単位時間あたりの力積，すなわち力は

$$\begin{aligned} & 2nm\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\left[\int_{-u}^{\infty}(v_x+u)^2\mathrm{e}^{-m{v_x}^2/2kT}\mathrm{d}v_x - \int_{-\infty}^{-u}(v_x+u)^2\mathrm{e}^{-m{v_x}^2/2kT}\mathrm{d}v_x\right] \\ = \ & 2nm\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\int_0^{\infty} v^2[\mathrm{e}^{-m(v-u)^2/2kT} - \mathrm{e}^{-m(v+u)^2/2kT}]\mathrm{d}v \\ \simeq \ & 2nm\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\frac{2mu}{kT}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}v^3\mathrm{d}v = 8nm\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}u = 2nm\overline{v}u \end{aligned}$$

   となる。ただし，u について 1 次の項だけで近似し，$\overline{v} = \sqrt{8\pi kT/m}$ を用いた。抵抗力はこれに面積 πR^2 をかけたもの。

   円板が回転している場合は，回転軸から y の距離にある回転軸に平行な帯状の微小面積 $\mathrm{d}S$ に分けて考えれば，この部分の速さは $u = y\omega$ だから，抵抗力のモーメントは

$$\int y \times 2nm\overline{v}\omega y\mathrm{d}S = 2nm\overline{v}\omega\int y^2\mathrm{d}S = \frac{\pi R^4 nm\overline{v}\omega}{2}$$

   となる。

7. 回転系では，質点 m は遠心力のポテンシャル $-m\omega^2r^2/2$ をもつとすればよいから，

$$P(r) = P(0)\mathrm{e}^{m\omega^2r^2/2kT}\ ,\quad n(r) = n(0)\mathrm{e}^{m\omega^2r^2/2kT}$$

   混合気体の場合，組成比は

$$\frac{n_1(r)}{n_2(r)} = \frac{n_1(0)}{n_2(0)}\mathrm{e}^{(m_1-m_2)\omega^2r^2/2kT}$$

   となり，重い分子ほど外側で密になる。（遠心分離器）

8. 準静的断熱過程では, $\mathrm{d}U = \mathrm{d}'W = -P\mathrm{d}V$，一方，$P = 2u/3$，すなわち $U = Vu = 3PV/2$ より，$\mathrm{d}U = (3/2)(P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P)$，両式より $\mathrm{d}U$ を消去すれば

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} + \frac{5}{3}\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0 \quad \therefore PV^{5/3} = \text{constant}$$

9. (x,p) 平面での軌道は，4 点 $(0,mv)$，(L,mv)，$(L,-mv)$，$(0,-mv)$ を頂点とする長方形で，その囲む面積は $2mvL=2pL$ である。速さ u で動く（右側の）壁との 1 回の衝突で運動量の大きさ p は $-2mu$ 変化し，壁が $\mathrm{d}L$ だけ移動するのにかかる時間 $\mathrm{d}L/u$ の間の衝突回数は，$v(\mathrm{d}L/u)/2L=v\mathrm{d}L/2uL$ であるから，壁が $\mathrm{d}L$ だけ移動した後の運動量の変化量は

$$\mathrm{d}p=-2muv\mathrm{d}L/2uL=-mv\mathrm{d}L/L=-p\mathrm{d}L/L \ \ \therefore \mathrm{d}p/p+\mathrm{d}L/L=0$$

これより，$pL=mvL=\mathrm{constatnt}$ となる。

10. 体積が λ 倍になれば空間（長さ）の尺度が $\lambda^{1/3}$ 倍になるから，前問の結果により運動量の尺度は $\lambda^{-1/3}$ 倍になる。したがって運動エネルギーの尺度は $\lambda^{-2/3}$ 倍，したがってその平均である温度も $\lambda^{-2/3}$ 倍になる。以上より，$TV^{2/3}=\mathrm{constant}$ でなければならない。

11. 質点の質量を m とすると，糸の張力は

$$T=mg\cos\theta+ml\dot{\theta}^2\simeq mg(1-\theta^2/2)+ml\dot{\theta}^2$$

角振幅を α，角振動数を $\omega=\sqrt{g/l}$ とすれば，

$$T=mg-(mg\alpha^2/2)\sin^2\omega t+ml\alpha^2\omega^2\cos^2\omega t$$

ゆっくりと糸を引き上げる間に振子は何回も振動すると考えれば，$-\mathrm{d}l$ だけ引き上げる間になされる仕事は，張力 T の時間平均

$$\langle T\rangle=mg-mg\alpha^2/4+ml\alpha^2\omega^2/2=mg+ml\alpha^2\omega^2/4$$

を用いて

$$\mathrm{d}'W=-mg\mathrm{d}l-ml\alpha^2\omega^2\mathrm{d}l/4=-mg\mathrm{d}l-E\mathrm{d}l/2l$$

ただし，振子のエネルギー

$$E=mgl(1-\cos\theta)+ml^2\dot{\theta}^2/2\simeq mgl\theta^2/2+ml^2\dot{\theta}^2/2=ml^2\alpha^2\omega^2/2$$

を用いた。$\mathrm{d}'W$ の第一項は質点が振動の最下点でもつ重力の位置エネルギーの増加分であるから，振子のエネルギー E に関与するのは第二項だけであり，$\mathrm{d}E=-E\mathrm{d}l/2l$，これより $El^{1/2}=\mathrm{constant}$ を得る。したがって，$\omega=\sqrt{g/l}$ より，$E/\omega=\mathrm{constant}$ となる。振子の位相軌道は，エネルギー保存則から $p^2/2m+m\omega^2q^2/2=E$ により楕円である。この楕円の囲む面積は $A=\pi\sqrt{2mE\times 2E/m\omega^2}=2\pi E/\omega$ となり，単振子の場合にも断熱定理「位相軌道の囲む面積＝一定」を得る。

12. 可能な信号（文）は $W=n^N$ 通り。この W が大きいほど信号を受け取ったときに得られる情報量は多いと考えられる。たとえば,「1 だよ」と教えられたとき，2 進数 $(0,1)$ の 1 か，10 進数 $(0,1,2,...,9)$ の 1 か，16 進数 $(0,1,2,...,d,e,f)$ の 1 かで，ありがたさが違う。したがって，情報量は W の増加関数とすればよく，長さ N に比例するものとしては，$I=\log W=N\log n$ とすればよい。$\log W$ は情報源の持つエントロピーと理解すればよいだろう。情報理論では対数の底を 2 にとって，情報量の単位を**ビット**で表している。たとえばアルファベット 26 文字が全く等確率で使用されるなら，1 文字あたりの情報量は $\log_2 26=4.7$ ビットとなる。

13. $N=t/\tau$ ステップのうち，$n=N/2+x/2a$ ステップは右へ，残りの $N-n$ ステップは左へ，という組み合わせを考えればよいから，t 秒後に x にいる確率は 2 項分布

$$P(x,t)=\frac{1}{2^N}\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

となる。あとは，p.29 参照。$\overline{x} = 2a(\overline{n} - N/2) = 0$ で，

$$\overline{x^2} = 4a^2\ \overline{(n-\overline{n})^2} = 4a^2 \times \frac{N}{4} = \frac{a^2}{\tau}t$$

14. b 状態の方が長く，エネルギーが ϵ_0 だけ高いとしよう。N 個の分子のうち，n 個が b 状態にあるとすれば，鎖状分子の全長は，$L = (N-n)a + nb = Na + (b-a)n$ であり，分配関数は

$$Z = \frac{N!}{n!(N-n)!}\mathrm{e}^{-\beta n\epsilon_0}$$

で与えられる。スターリングの公式を用いれば自由エネルギーは

$$F(L,T) = -kT\log Z = kT\left(n\log\frac{n}{N} + (N-n)\log\frac{N-n}{N} + n\beta\epsilon_0\right)$$

張力は

$$X = \frac{\partial F}{\partial L} = \frac{1}{b-a}\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{kT}{b-a}\left[\log n - \log(N-n) + \beta\epsilon_0\right]$$

$X = 0$ となるのが自然長で

$$\log n_0 - \log(N-n_0) + \beta\epsilon_0 = 0 \quad より \quad n_0 = \frac{N}{\mathrm{e}^{\beta\epsilon_0}+1}$$

のび x は $x = (b-a)(n-n_0)$ で与えられるから，$n = n_0 + x/(b-a)$ で

$$X = \frac{kT}{b-a}\left[\log\frac{n_0 + x/(b-a)}{N - n_0 - x/(b-a)} + \beta\epsilon_0\right]$$

x について展開し，1 次の項までとれば

$$X = \frac{kT}{b-a}\frac{(\mathrm{e}^{\beta\epsilon_0}+1)^2}{N\mathrm{e}^{\beta\epsilon_0}}\frac{x}{b-a} = \frac{4kT\cosh^2(\epsilon_0/2kT)}{N(b-a)^2}\ x$$

この結果から分かるように，エネルギー差 $\epsilon_0 = 0$ でも引き延ばすには力を必要とする。この場合，内部エネルギーを持たない（温度や長さによらず $U = 0$）が，長さによって状態数が異なるため引き伸ばすときエントロピーは減少し，温度を一定に保ったまま引き延ばすには熱を放出しなければならず，その分だけ仕事を加えなければならない。この種の力を**エントロピー的な力**という。

15. カノニカル分配関数は，$\epsilon(p) = p^2/2m$ の代わりに $\epsilon(p) = cp$ として

$$Z = \frac{V^N}{N!h^{3N}}\left(\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta cp}4\pi p^2\mathrm{d}p\right)^N = \frac{V^N}{N!h^{3N}}\left(\frac{8\pi}{c^3\beta^3}\right)^N$$

$$U = -\frac{\partial\log Z}{\partial\beta} = \frac{3N}{\beta} = 3NkT$$

$$F = -kT\log Z = -NkT\left[\log\frac{V}{N} + 3\log T + \mathrm{constant}\right]$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} \quad \therefore PV = NkT$$

以上より，$P = U/3V = u/3$ が得られる。モル定積比熱は，$C_V = (\partial U/\partial T)_V = 3R$，定圧比熱は，エンタルピー $H = U + PV = 4RT$ より，$C_P = 4R$，比熱比 $\gamma = C_P/C_V = 4/3$ 。

16. V/b 個の格子点に重なりなしで N 個の（区別できる）分子を配置する場合の数は

$$W = \frac{V}{b}\left(\frac{V}{b}-1\right)\left(\frac{V}{b}-2\right)\cdots\left(\frac{V}{b}-(N-1)\right) = \frac{(V/b)!}{(V/b-N)!}$$

位置エネルギーは配置に関係なく $-N^2a/V$ の値 (*注) しかとらないから

$$Q_N = \frac{W}{N!}\mathrm{e}^{N^2a/kTV}$$

$$\log Q_N = \frac{V}{b}\log\frac{V}{b} - \left(\frac{V}{b}-N\right)\log\left(\frac{V}{b}-N\right) - N\log N + \frac{N^2a}{kTV}$$

$$\begin{aligned} F(T,V) &= -kT[\log Q_N + \log(\text{運動エネルギー部分})] \\ &= -kT\log Q_N + (T\ \text{の関数}) \end{aligned}$$

したがって

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \log Q_N}{\partial V}\right)_T = \frac{kT}{b}\log\left(1-\frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2a}{V^2}$$

$V \gg Nb$, $kT \gg Na/V$ では $PV \simeq NkT$ となる。(*注) 分子を 1 個，2 個,... と N 個まで増やしていったときのエネルギー $(2a/V)[0+1+2+\cdots+(N-1)] = (2a/V)(N-1)(N-2)/2 \simeq N^2a/V$ であるから，係数 2 がなくなっていることに注意せよ。

17. 分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2N)!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^N \int_0^L \mathrm{d}x_1 \int_0^L \mathrm{d}y_1 \cdots \exp\left(\frac{a}{kT}\sum_{(ij)} Q_iQ_j \log|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|\right) \\ &= \frac{1}{(2N)!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^N \int_0^L \mathrm{d}x_1 \int_0^L \mathrm{d}y_1 \cdots \prod_{(ij)} |\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^{aQ_iQ_j/kT} \\ &= \frac{1}{(2N)!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^N L^{4N-NaQ^2/kT} \int_0^1 \mathrm{d}x_1 \int_0^1 \mathrm{d}y_1 \cdots \prod_{(ij)} |\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^{aQ_iQ_j/kT} \end{aligned}$$

ただし，Q_iQ_j の対は，符号が $+$ になるのは $2\times N(N-1)/2 = N(N-1)$ 対，$-$ になるのは N^2 対で，差し引き $N(N-1)-N^2 = -N$ になることを用いた。今の場合，$V = L^2$ であるから

$$P = \frac{\partial kT\log Z}{\partial V} = \frac{2NkT}{V}\left(1-\frac{aQ^2}{4kT}\right)$$

となる。ただし，$aQ^2/kT \geq 2$ のとき，異符号電荷対についての 2 次元積分が $|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j| \to 0$ で発散し，分配関数が定義されないから，上の結果は $T > T_\mathrm{C} = aQ^2/2k$ でだけ有効であり，これを用いれば

$$P = \frac{2Nk}{V}\left(T-\frac{T_\mathrm{C}}{2}\right) \quad (T > T_\mathrm{C})$$

となる。T_C 以下では，正負の電荷対がすべて結合して N 個の中性粒子理想気体となるから

$$P = \frac{NkT}{V}$$

であり，$T = T_\mathrm{C}$ で連続につながる。

18. $Z_1 = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ より，$Z_N = {Z_1}^N/N!$ を用いれば

$$\varXi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{{Z_1}^N}{N!} \mathrm{e}^{N\alpha} = \exp(Z_1 \mathrm{e}^{\alpha})$$

となり

$$\log \varXi = Z_1 \mathrm{e}^{\alpha} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{\alpha}$$

$$N = \left(\frac{\partial \log \varXi}{\partial \alpha}\right)_{V,\beta} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{\alpha}$$

より，$\alpha = \beta\mu$ が，$n = N/V$ と T の関数として決まる。あるいは $kT \log \varXi = PV$ の関係を用いれば

$$P = kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{\beta\mu} \qquad \therefore \mu = kT \left(\log P - \frac{5}{2}\log T + \text{constant}\right)$$

19. $x = L$ にある x 軸に垂直な面積 A の壁（ピストン）に及ぼす圧力を考える。各分子 i がこの壁から受ける力のポテンシャルを $\xi(x_i - L)$ とすれば

$$\begin{aligned}
PA &= \sum_i \overline{\frac{\partial \xi(x_i - L)}{\partial x_i}} \\
&= \frac{1}{Z} \int \mathrm{d}\hat{x}\mathrm{d}\hat{p} \sum_i \frac{\partial \xi(x_i - L)}{\partial x_i} \exp\left[-\beta \sum_i \frac{{p_i}^2}{2m} - \beta \varPhi - \beta \sum_i \xi(x_i - L)\right] \\
&= -\frac{1}{Z} \int \mathrm{d}\hat{x}\mathrm{d}\hat{p} \sum_i \frac{\partial \xi(x_i - L)}{\partial L} \exp\left[-\beta \sum_i \frac{{p_i}^2}{2m} - \beta \varPhi - \beta \sum_i \xi(x_i - L)\right] \\
&= \frac{1}{Z\beta}\frac{\partial Z}{\partial L} = \frac{\partial kT \log Z}{\partial L} = A \frac{\partial kT \log Z}{\partial V} \qquad \therefore \frac{\partial}{\partial V} kT \log Z = P
\end{aligned}$$

ポテンシャル $\xi(x - L)$ は，実際には

$$\xi(x-L) = 0 \ \ (x \le L)\ , \ \ \xi(x-L) = \infty \ \ (x > L)$$

とすれば

$$\mathrm{e}^{-\beta\xi(x-L)} = 1 \ \ (x \le L)\ , \ \ \mathrm{e}^{-\beta\xi(x-L)} = 0 \ \ (x > L)$$

となり，座標についての積分を容器内に限定することで表現されている。

20. A，B各分子の 1 分子分配関数を Z_A，Z_B，すなわち

$$Z_A = V \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2} \zeta_A \qquad etc.$$

（ζ_A は回転などの内部自由度の寄与）として，

$$Z = \frac{{Z_A}^{N_A}}{N_A!} \frac{{Z_B}^{N_B}}{N_B!} = \frac{N!}{N_A! N_B!} \frac{1}{N!} {Z_A}^{N_A} {Z_B}^{N_B}$$

より

$$F(T,V,N_A,N_B) = -kT\log Z = F_0(T,V) - kT(N_A\log\frac{N_A}{N} + N_B\log\frac{N_B}{N})$$

$$S(T,V,N_A,N_B) = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_0(T,V) + k(N_A\log\frac{N_A}{N} + N_B\log\frac{N_B}{N})$$

後半は

$$Z = \frac{1}{N_A!}{Z_A}^{N_A}\ \frac{1}{N_B!}{Z_B}^{N_B}\frac{1}{N_{AB}!}{Z_{AB}}^{N_{AB}}$$

$$\log Z = N_A[\log(Z_A/N_A)+1] + N_B[\log(Z_B/N_B)+1] + N_{AB}[\log(Z_{AB}/N_{AB})+1]$$

$$\delta\log Z = [\log(Z_A/N_A)]\delta N_A + [\log(Z_B/N_B)]\delta N_B + [\log(Z_{AB}/N_{AB})]\delta N_{AB}$$

拘束条件

$$\delta N_A + \delta N_{AB} = 0\ ,\quad \delta N_B + \delta N_{AB} = 0$$

に対応するラグランジュ未定係数をそれぞれ α_1，α_2 として

$$\log(Z_A/N_A) + \alpha_1 = 0$$

$$\log(Z_B/N_B) + \alpha_2 = 0$$

$$\log(Z_{AB}/N_{AB}) + \alpha_1 + \alpha_2 = 0$$

α_1，α_2 を消去して

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{Z_{AB}}{Z_A Z_B}$$

以上より，濃度記号 $[A] = N_A/V$ etc. を用いて

$$\frac{[AB]}{[A][B]} = \left[\frac{h^2(m_A+m_B)}{2\pi kTm_Am_B}\right]^{3/2}\frac{\zeta_{AB}\mathrm{e}^{\epsilon_0/kT}}{\zeta_A\zeta_B}$$

ただし，AB 分子の内部自由度の分配関数は $\zeta_{AB}\mathrm{e}^{\epsilon_0/kT}$ としてある。

21. 3 次式になると分配関数が発散するのではないかと心配かもしれないが，3 次式の補正は中心部分だけで有効で，遠方ではちゃんとエネルギーが正で無限大になるように例えば q^4 の項があると思えばよい。与えられた条件のもとでは

$$\exp[-\frac{c}{2kT}q^2 + \frac{b}{kT}q^3] = \left(1 + \frac{b}{kT}q^3 + \frac{b^2}{2(kT)^2}q^6 + \cdots\right)\exp[-\frac{c}{2kT}q^2]$$

と近似して計算すればよい。分配関数は $b=0$ の場合を Z_0 として，

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{\infty}\left(1 + \frac{b}{kT}q^3 + \frac{b^2}{2(kT)^2}q^6 + \cdots\right)\mathrm{e}^{-cq^2/2kT}\mathrm{d}q \\ &= \left(1 + \frac{b^2}{2(kT)^2}\times(Z_0\ \text{での}\ q^6\text{の期待値}) + \cdots\right)Z_0 \end{aligned}$$

であることを用いると，

$$\begin{aligned}\overline{q} &= \frac{b}{kT}\times(Z_0\text{ での }q^4\text{の期待値}) - \frac{b^2}{2(kT)^2}\times(Z_0\text{ での }q^6\text{の期待値}) + \cdots \\ &\simeq \frac{b}{kT}\frac{3}{4}\left(\frac{2kT}{c}\right)^2 = \frac{3bkT}{c^2}\end{aligned}$$

となり，熱膨張現象を表現できる。

22. （ボーズ粒子の場合）十分な大きさにとったセル内の g_j 個の状態に重複を許して N_j 個の区別できない粒子を配分する場合の数は，N_j 個を 1 列に並べておいて $g_j - 1$ 本の仕切を入れる方法の数であるから，占拠数の組が $\{N_j\}$ となるような状態数は

$$G(\{N_j\}) = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j!(g_j - 1)!}$$

（フェルミ粒子の場合）重複を許さないから，g_j 個の状態から N_j 個の占拠場所を選ぶ方法の数でよく，

$$G(\{N_j\}) = \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}$$

まとめて書けば（複合 $\pm$，$\mp$ は，上がボーズ粒子，下がフェルミ粒子）

$$\begin{aligned}\log G &= \sum_j [\pm\log(g_j \pm N_j)! \mp \log g_j! - \log N_j!] \\ &\simeq \sum_j [\pm(g_j \pm N_j)\log(g_j \pm N_j) \mp g_j\log g_j - N_j\log N_j]\end{aligned} \tag{0.1}$$

ただし，$g_j \gg 1$ としてボーズ粒子の場合に現れる -1 は省略した。これより

$$\delta\log G = \sum_j [\log(g_j \pm N_j) - \log N_j]\ \delta N_j$$

ラグランジュの未定係数法を用いて

$$\log(g_j \pm N_j) - \log N_j + \alpha - \beta\epsilon_j = 0 \quad \therefore N_j = \frac{g_j}{\mathrm{e}^{\beta\epsilon_j - \alpha} \mp 1}$$

最後の結果では $g_j = 1$ としてもよいが，導出方法から分かるように，$g_j \gg 1$ ととっておかなければならない。

23. (7.1)，(7.5) を前問と同様にまとめて書けば

$$\begin{aligned}\log \Xi &= \mp\sum_j \log(1 \mp \mathrm{e}^{\alpha - \beta\epsilon_j}) \\ &= \mp\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \sqrt{\epsilon}\log(1 \mp \mathrm{e}^{\alpha-\beta\epsilon})\mathrm{d}\epsilon \\ &= \mp\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \left(\frac{2}{3}\epsilon^{3/2}\right)'\log(1 \mp \mathrm{e}^{\alpha-\beta\epsilon})\mathrm{d}\epsilon \\ &= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\frac{2\beta}{3}\int_0^\infty \epsilon^{3/2}\frac{\mathrm{e}^{\alpha-\beta\epsilon}}{1 \mp \mathrm{e}^{\alpha-\beta\epsilon}}\mathrm{d}\epsilon \\ &= \frac{2\beta}{3}\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \epsilon\ \frac{\sqrt{\epsilon}\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\beta\epsilon-\alpha} \mp 1} = \frac{2\beta}{3}\overline{E}\end{aligned}$$

以上より，$PV = kT\log\Xi = 2E/3$。

24. 光子気体の場合，粒子総数に対する制限がないので，22 のラグランジュの未定係数 $\alpha = \beta\mu = 0$ である。

25. (6.19) の振動数分布を用いて

$$\begin{aligned}\log\Xi &= -\frac{8\pi V}{c^3}\int_0^\infty \nu^2\log(1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu})\mathrm{d}\nu \\ &= -\frac{8\pi V}{c^3}\int_0^\infty \left(\frac{\nu^3}{3}\right)'\log(1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu})\mathrm{d}\nu \\ &= \frac{8\pi V}{c^3}\frac{\beta}{3}\int_0^\infty h\nu\frac{\nu^2\mathrm{e}^{-\beta h\nu}\mathrm{d}\nu}{1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu}} \\ &= \frac{\beta}{3}\frac{8\pi V}{c^3}\int_0^\infty h\nu\frac{\nu^2\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{\beta h\nu}-1} = \frac{\overline{E}}{3kT}\end{aligned} \tag{0.2}$$

したがって，$PV = kT\log\Xi = E/3$ 。

26. ヒントにある状態密度を用いれば

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^\infty \frac{\epsilon^2\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}\ ,\quad \frac{E}{V} = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^\infty \frac{\epsilon^3\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}$$

まず，フェルミ準位は

$$n = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^{\mu_\mathrm{F}}\epsilon^2\mathrm{d}\epsilon = \frac{8\pi}{h^3c^3}\frac{{\mu_\mathrm{F}}^3}{3}$$

より，

$$\mu_\mathrm{F} = hc\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}$$

である。展開式 (7.33) を利用すれば

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi\mu^3}{3h^3c^3}\left[1+\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2+\cdots\right] = n\left(\frac{\mu}{\mu_\mathrm{F}}\right)^3\left[1+\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2+\cdots\right]$$

これより

$$\mu = \mu_\mathrm{F}\left[1-\frac{1}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_\mathrm{F}}\right)^2+\cdots\right]$$

これを用いて

$$\begin{aligned}\frac{E}{V} &= \frac{2\pi\mu^4}{h^3c^3}\left[1+2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2+\frac{7}{15}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^4+\cdots\right] \\ &= \frac{3n\mu_\mathrm{F}}{4}\left(\frac{\mu}{\mu_\mathrm{F}}\right)^4\left[1+2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2+\frac{7}{15}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^4+\cdots\right] \\ &= \frac{3n\mu_\mathrm{F}}{4}\left[1+\frac{2}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_\mathrm{F}}\right)^2+\cdots\right]\end{aligned}$$

よって

$$\frac{E}{Nk\mu_\mathrm{F}} = \frac{3}{4}\left[1+\frac{2}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_\mathrm{F}}\right)^2+\cdots\right]\ ,\quad \frac{C_V}{Nk} = \frac{\pi^2 k}{\mu_\mathrm{F}}\ T$$

これは非相対論の場合の (7.44) と同じような形をしているが，μ_F が異なる。

27. 磁場がないときは，(7.42) の N の半分ずつが，$\sigma = \pm 1/2$ の状態を占拠し

$$N_{\pm}(0) = \frac{N}{2} = \frac{4\pi V}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\mu_{\mathrm{F}}(0)^{3/2}$$

磁場 H がかかったとき，エネルギー準位が $\pm\eta_{\mathrm{B}}H$ ずつシフトするから，フェルミ準位は共通の高さになるとして

$$N_{\pm}(H) = \frac{4\pi V}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}(\mu_{\mathrm{F}}(H) \mp \eta_{\mathrm{B}}H)^{3/2}$$

ここで，$\pm H$ に対して問題は対称だからフェルミ準位は同じだけ変化すると考えられ，

$$\mu_{\mathrm{F}}(H) = \mu_{\mathrm{F}}(0) + (H^2 \text{ の項})$$

としてよく，H の 1 次近似の範囲で

$$N_{\pm}(H) = \frac{4\pi V}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\mu_{\mathrm{F}}(0)\left(1 \mp \frac{\eta_{\mathrm{B}}H}{\mu_{\mathrm{F}}(0)}\right)^{3/2} \simeq \frac{N}{2}\left(1 \mp \frac{3\eta_{\mathrm{B}}H}{2\mu_{\mathrm{F}}(0)}\right)$$

したがって，単位体積あたりの磁化密度は

$$m = \frac{-\eta_{\mathrm{B}}N_{+} + \eta_{\mathrm{B}}N_{-}}{V} \simeq \frac{3n{\eta_{\mathrm{B}}}^2}{2\mu_{\mathrm{F}}(0)}H$$

よって

$$\chi = \frac{3n{\eta_{\mathrm{B}}}^2}{2\mu_{\mathrm{F}}(0)} = \frac{3n{\eta_{\mathrm{B}}}^2}{2kT_{\mathrm{F}}} \qquad \text{ただし，} \mu_{\mathrm{F}}(0) = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi V}\right)^{2/3}$$

古典近似では，イジングモデル（$\sigma = \pm\eta_{\mathrm{B}}$）の結果で相互作用のない場合を考えればよいから

$$\chi = \frac{n{\eta_{\mathrm{B}}}^2}{kT}$$

であるが，これが $T \to 0$ では発散せず，有限値におさまるということになる。縮退の強い有限温度での計算は難しいが，(7.33) の展開を用いて以下のようになる。

$$\chi = \frac{3n{\eta_{\mathrm{B}}}^2}{2kT_{\mathrm{F}}}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)^2 + \cdots\right]$$

28. フェルミ粒子，ボーズ粒子のエネルギーは

$$\epsilon_{\mathrm{Fermion}} = \frac{p^2}{2m}\ , \quad \epsilon_{\mathrm{Boson}} = \epsilon_0 + \frac{p^2}{4m}$$

これを考慮して各場合についての全エネルギーが最低になる状態を考えればよい。全く結合していないときのフェルミ準位を μ_{F} とする。

(i) 結合エネルギーが $\epsilon_0 < 0$ であれば，すべて結合してボーズ粒子となり最低エネルギー ϵ_0 の基底状態にボーズ凝縮する。

(ii) $\epsilon_0 > \mu_{\mathrm{F}}$ であれば，全く結合せずに各分子がフェルミ準位までを占拠する。

(iii) $0 < \epsilon_0 < \mu_{\mathrm{F}}$ のときは，ϵ_0 に等しい準位までフェルミ粒子として占拠し，入りきらない残りの粒子は結合してボーズ粒子となり ϵ_0 の基底状態にボーズ凝縮する。

*印，**印は本文の補足的なもので，やや難しい発展的問題。

1 容器の壁にあけられた面積 A の微小な穴から真空中へ気体が噴出する場合，単位時間あたりの分子流（p.6 の問 1 と同じ）とエネルギー流を求めよ。ただし，容器内の温度を T，圧力を P，分子の質量を m とし，噴出による分子数の減少を無視できる程度の短時間の範囲で考えよ。

［**ヒント.** A に衝突するはずの分子がすべて飛び出すと考えればよい。エネルギー流は，圧力の場合の運動量の代わりに $m{v_i}^2/2$ をかけた平均値である。］

2 温度，圧力がそれぞれ (T_1, P_1)，(T_2, P_2) の気体を壁で隔てておき，壁に微小な穴をあけたとき，穴の両側からの分子流が釣り合って正味の分子流を生じないための条件を求めよ。ただし，小穴の面積を A，分子の質量を m とせよ。T_1，T_2 は一定に保たれているとする。この状態でのエネルギー流はどうなるか？

3 体積 $2V$ の容器が半分ずつに仕切られ，一方は真空で，他方に温度 T，圧力 P，分子の質量 m の気体が入れられている。仕切に面積 A の小穴をあけたあと，両側における圧力は時間的にどのように変化するか？ただし壁の両側とも温度 T は常に一定に保たれているとする。p.6 の問 1 と違い，前問と同様に逆流があることに注意せよ。

［**ヒント.** ここでは噴出により分子数が減る分だけ圧力も減っていくことを考慮して時間変化を考えよ。］

$*$4 前問で，もし容器が断熱容器であって温度は一定に保たれていない場合には，容器の両側における温度変化の様子を定性的に論じよ。

［**ヒント.** 問題 1 の結果を用いて考えよ。実際の計算は難しいが，1 分子あたりのエネルギーの時間変化率の式を導くことは可能である。一方が無限に広い真空なら比較的簡単である。］

*5 質量 m_1，m_2 の 2 種類の分子 1，2 から成る混合気体における異種分子間の相対速度 w_{12} の大きさの平均値を温度 T を用いて表せ。また，分子 1，2 の半径を a_1，a_2，分子数密度を n_1，n_2 とするとき，各分子の平均自由行路を求めよ。

［**ヒント.** p.5 脚注の式を，質量が異なる場合に適用せよ。］

*6 温度 T，分子数密度 n，分子の質量 m の気体中を，半径 R，質量 $M(\gg m)$ の小さな円板が面に垂直な方向に，分子の平均の速さ $\overline{v}$ に比べてゆっくりとした速さ u で動くときに受ける抵抗力を求めよ。また，円板が面内の中心軸のまわりに角速度 ω でゆっくり回転するときに受ける抵抗力のモーメントを求めよ。「ゆっくり」というのは，これらの運動によって分子の速度分布が乱されないという意味である。

［**ヒント.** 円板が x の負の方向に速さ u で動くとき，衝突するのは $v_x > -u$ を満たす分子であり，衝突により与える力積は $2m(v_x + u)$ である。後半の計算においては，円板の中心を原点とし，円板内に x 軸，y 軸をとるとき，$\int x^2 \mathrm{d}S = \int y^2 \mathrm{d}S = \int (x^2 + y^2) \mathrm{d}S = \pi R^4/4$ であることを用いよ。］

7 容器とともに一様な角速度 ω で回転している温度 T の気体中の圧力分布を求めよ。重力の影響は考えなくてもよい。気体が質量 m_1，m_2 の 2 種類の分子から成る場合に，分子数の比は場所によってどのように変化するか？

8 単原子分子の理想気体における圧力 P とエネルギー密度 u の関係 $P = 2u/3$ を用いて，準静的断熱過程において $PV^{5/3} =$ 一定 が成り立つことを熱力学により導け。

9 $x = 0$ と $x = L$ に置かれた壁の間の x-軸上を，壁と弾性衝突を繰り返しながら速さ v で往復運動している質量 m の質点の運動を考える。まず，位相空間（x-p 平面）の軌道が囲む面積を求めよ。次に，$x = L$ に置かれた壁を v に比べてゆっくりとした速さ u で $\mathrm{d}L$ だけ移動したとき，新しい軌道の囲む面積は移動前と変わらないことを示せ。（**断熱定理**）

*10 実際の気体では衝突により速度の交換が行われるため，準静的変化では 3 成分の間のエネルギー等分配則は維持される。したがって上の断熱定理は「μ 空間の 6 次元体積が不変」と理解すべきである。単原子分子の理想気体を準静的に断熱圧縮して体積を λ 倍にしたとき，断熱定理によれば分子の運動エネルギーの平均値は何倍になるか？この結果より，断熱過程においては $TV^{2/3} =$ 一定 が成り立つことを示せ。

*11 固定した小さなリングに通した軽い糸の下端に質量 m の質点を結びつけた単振子において，糸を振子の振動に比べてきわめてゆっくりと引き上げて振子の長さ l を短くするとき，振子のエネルギー E と角振動数 ω の比 E/ω が不変量であることを示せ。ただし，E は最下点における位置エネルギーを除いた振子の力学的エネルギーである。

12 信号を受け取ったときに得られる知識の量，すなわち無知の減少量が，信号のもたらした情報量である。n 種類の文字（数字あるいは記号でもよい）を使って長さ N の信号を作る場合，信号は何通りできるか？この信号が全て等確率で発生するとすれば，1 つの信号がもたらす情報量はどれくらいと考えればよいか？

［**ヒント.** 情報量は信号の長さ（文字情報なら字数あるいは印刷した紙の枚数）に比例すると考えるのが自然であろう。］

13 x 軸上を τ 秒に 1 回，1/2 ずつの確率で右または左へ距離 a だけ飛び移る粒子の運動（**ランダムウォーク**）を考える。原点から出発して t 秒後に位置 x にいる確率を求め，母関数の方法を用いて x^2 の平均値が t に比例することを示せ。時間が十分たったとき，この確率分布は正規分布に近づくことを示せ。

［**ヒント.** $N = t/\tau$ ステップのうち n ステップは右へ，残りの $N - n$ ステップは左へ，という組み合わせ数を求めればよい。このとき，$x = [n - (N - n)]a = (2n - N)a$ である。］

14 長さが a, b の 2 つの状態をとる分子 N 個が直線状に結合した高分子がある。2 つの状態でエネルギー差 ϵ_0 があるとき，平均長からの「のび」x と両端に加えなければならない張力 $X = (\partial F/\partial x)_T$ の関係を求めよ。エネルギー差が $\epsilon_0 = 0$ の場合にも張力が必要なのはなぜか？

15 エネルギー ϵ が運動量の大きさに比例して $\epsilon = cp$ で与えられ，古典統計に従う粒子から成る理想気体の状態方程式を求め，このような粒子では圧力とエネルギー密度の関係は $P = u/3$ となることを示せ。また，モル比熱 C_V，C_P を求めよ。相対論的なエネルギー $\epsilon = c\sqrt{(mc)^2 + p^2}$ に対して，$\epsilon = cp$ となるような粒子を**超相対論的粒子**という。

［**ヒント.** カノニカル分布の方法で計算せよ。実は $\epsilon = p^2/2m$ の場合より計算は格段に易しい。だから*はついていない。］

*16 気体の状態方程式を求めるには，分子間の相互作用の位置エネルギーを $\varPhi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, ...)$ として，分配関数の座標部分

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!}\int \mathrm{e}^{-\varPhi/kT}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2...$$

だけ計算すればよい。実在気体では分子は大きさ（剛体的な核，ハードコア）を持っており，また，分子間に弱い引力が働く。この 2 つの要件を以下のようにして具現した気体モデルの状態方程式を求めよ。

(1) 容器の体積 V を 1 単位あたりの体積 b の格子で分割する。分子は格子点にしか存在できず，1 つの格子点には 2 個以上の分子は滞在できない。

(2) 分子の配置には関係なく，全ての分子は分子数の平均密度 N/V に比例する負の位置エネルギー $-2Na/V$ $(a > 0)$ を持つ。

［**ヒント.** V/b 個の格子点に N 個の古典粒子を配置する配分法を数え上げよ。もちろん，$V \gg Nb$，$kT \gg Na/V$ の極限では理想気体の状態方程式が得られることを確かめよ。］

*17 2 次元クーロン力を及ぼしあう正負の点電荷 $\pm Q$ 各 N 個，計 $2N$ 個から成る全体としては中性の 2 次元荷電気体が，一辺の長さ L（体積 $V = L^2$）の正方形容器に閉じ込められている。荷電粒子はすべて質量 m を持つ質点であり，古典統計に従うとして，以下の設問に答えよ。2 つの点電荷 Q_1, Q_2 の間に働く 2 次元クーロン相互作用のエネルギーは，点電荷間の距離を r_{12} として，$U_{12} = aQ_1Q_2\ln(1/r_{12})$ とすればよい。a は正の定数である。

(1) 温度 T の熱平衡状態におけるこの荷電気体の圧力を求めよ。

(2) (1) で求めた結果は，ある温度で $P = 0$ になる形をしているが，実はこれよりも高いある温度 T_{C} 以下では分配関数が発散して定義されず，荷電気体としては存在できない。この臨界温度 T_{C} を求めよ。

(3) $T \leq T_{\mathrm{C}}$ では系はどのような状態になると考えられるか？この場合の状態方程式を求め，$T > T_{\mathrm{C}}$ とあわせて温度-圧力の関係を図示せよ.

［**ヒント.** 前問同様に分配関数の座標部分だけ計算せよ。変数変換により各座標の積分区間を $[0, L]$ から $[0, 1]$ へ変換することにより，L 依存性を取り出すことができる。実際に手をつけてみると意外に易しい。］

18 古典統計に従う単原子分子理想気体の大分配関数および化学ポテンシャルを求めよ。

**19 カノニカル分布の分配関数 $Z_N(T,V)$ は $(\partial \log Z_N/\partial V)_T = P/kT$ を満たすことを,（この結果として得られるヘルムホルツ自由エネルギーの定義，$F = -kT\log Z_N$, $P = -(\mathrm{d}F/\partial V)_T$ を用いることなく）直接示せ。

［**ヒント.** ビリアル係数を計算したときと同じように，壁の位置を $x = L$ として各分子が壁から受ける力の位置エネルギー $\xi(x_i - L)$ を用いて圧力を表現せよ。なお，$\partial\xi(x_i - L)/\partial x_i = -\partial\xi(x_i - L)/\partial L$ である。最後に分配関数を計算する際には, $\xi(x - L) = 0$ $(x < L)$，$\xi(x - L) = +\infty$ $(x \geq L)$ とすればよい。］

20 質量 m_{A}，m_{B} の 2 種類の分子 A，B それぞれ N_{A}，N_{B} 個から成る混合理想気体の自由エネルギーおよびエントロピーを求めよ。次に，A，B が反応して分子 AB を形成する場合，結合エネルギーを ϵ_0 として，平衡状態における各分子のモル濃度の間に成り立つ関係を求めよ。

［**ヒント**．後半については，A，B，AB の 3 種類の分子の混合気体と考え，拘束条件 $N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{AB}}=$ 一定，$N_{\mathrm{B}}+N_{\mathrm{AB}}=$ 一定 のもとで $\log Z$ を最大にする組み合わせ（$N_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{B}}, N_{\mathrm{AB}}$）を求めよ。］

*21 1 次元の古典的調和振動子のポテンシャルに微小な 3 次の項が加わり，$\phi(q)=cq^2/2-bq^3$ $(b>0)$ の形になっているとき，q の期待値を求めよ。ただし，振幅の平均を $a(\simeq\sqrt{kT/c})$ として，$ba^3 \ll ca^2/2$ の条件が成り立っているとせよ。

［**ヒント**．カノニカル分布関数を展開せよ。調和振動子では，このような項がない限り $\overline{q}=0$ であり，熱膨張を示さない。］

22 ミクロカノニカル集団を用いて，最も確からしい組み合わせとしてマクスウェル-ボルツマン分布を得たのと同じ方法により，ボーズ分布，フェルミ分布を求めよ。

23 ボーズ粒子，フェルミ粒子の理想気体でも，回転などの内部自由度を持たない質点系の場合には，古典気体と同じく $P=2u/3$ が成り立つことを示せ。

［**ヒント．** $PV=kT\log\Xi$ を計算せよ。$\sqrt{\epsilon}=(2/3)\mathrm{d}\epsilon^{3/2}/\mathrm{d}\epsilon$ を利用して部分積分せよ。］

24 光子は典型的なボーズ粒子である。問題 22 の方法を適用して，光子気体では化学ポテンシャルは $\mu=0$ であることを示せ。

25 光子はもちろん相対論的粒子（問題 15）である。光子気体では $P=u/3$ が成り立つことを，問題 23 と同様にして $\log\Xi$ を計算することにより導け。

*26 超相対論的電子気体（問題 15 参照）で縮退が強いときの化学ポテンシャル，エネルギーおよび比熱を求めよ。

［**ヒント．** 状態密度は $g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=2\cdot V4\pi p^2\mathrm{d}p/h^3=V(8\pi/c^3h^3)\epsilon^2\mathrm{d}\epsilon$ となる。］

**27 電子はスピンの値 $\sigma=\pm 1/2$ に応じてスピン磁気モーメント $\mp\eta_{\mathrm{B}}$ を持つため，磁場 H 中では位置エネルギー $\pm\eta_{\mathrm{B}}H$ を持ち，エネルギー準位は $\epsilon=p^2/2m\pm\eta_{\mathrm{B}}H$ となる。（η_{B} はボーア磁子と呼ばれる磁気モーメントの最小単位で，普通は μ_{B} と書かれるが，ここでは化学ポテンシャルとの混乱を避けた。）これを用いて $T=0$ で完全に縮退している場合の磁化率を求めよ。

［**ヒント．** 磁気モーメント $\pm\eta_{\mathrm{B}}$ に応じて電子は $p=0$ から $p_{\pm}$ の準位までを占拠するとし，それぞれのフェルミ準位 $p_{\pm}^2/2m\mp\eta_{\mathrm{B}}H$ が同じ値になるように $p_{\pm}$ を決めればよい。］

*28 問題 20 の後半において，結合前の A，B 分子はフェルミ粒子（スピン縮退なしとする），結合後の AB 分子はボーズ粒子であるとき，$T=0$ における各分子の構成比を求めよ。簡単のため $m_{\mathrm{A}}=m_{\mathrm{B}}(=m)$，$N_{\mathrm{A}}=N_{\mathrm{B}}(=N)$ とする。

［**ヒント．** 結合エネルギー ϵ_0 の値に応じて，(i) 全部結合してボーズ粒子になりボーズ凝縮してしまう，(ii) 全く結合しないでフェルミ粒子のまま，(iii) 一部分だけ結合する，の 3 通りの場合がある。］