

第1章

§ 1.1

- (1) 図 1-2 のような 2 つの領域の容積が等しい仕切り容器の左側に気体を入れる。そして仕切りに孔があいているとし、気体が拡散して十分時間が経ったとする。気体の全分子数を N として、 n 個が右側、 $N - n$ 個が左側にある確率 $P_N(n)$ を求めよ。P5(1.2)
- (2) スターリングの公式 $\log N! \cong$ を表せ。P6(1.4)
- (3) 仕切り容器の気体の拡散の問題の $\log P_N(n)$ をスターリングの公式を用いて求めよ。P6(1.5)
- (4) $P_N(n)$ が $\frac{n}{N} = \frac{1}{2}$ を中心とする鋭い分布になることを予想して、 $x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2}$ として、式(1.5)を x の 2 次までの展開式として求めよ。その式を $\log p_N(x)$ とする。P7(1.7)
- (5) (4) より $p_N(x)$ の関数形を求めよ (規格化定数は求めなくてよい)。P7(1.7)
- (6) (5) の $p_N(x)$ の関数形の規格化定数を求めよ。P7(1.7)
- (7) $p_N - x$ グラフの分布の広がり (ゆらぎ) を求めるため、 $(\Delta x)^2$ を求めて、 $\sqrt{(\Delta x)^2} = \sigma$ を求めよ。 $(\Delta x)^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2$ と表される。P8(1.9)

§ 1.2

- (8) ある 1 つの固体を振動子系と見て、 N 個の振動子があるとする。そのエネルギーを $E_{(n_1, n_2, \dots, n_N)} = n_1 \hbar \omega + n_2 \hbar \omega + \dots + n_N \hbar \omega = M \hbar \omega$ とした場合の状態数 $W_N(M)$ を求めよ。P13(1.14)
- (9) 上の問題の $\log W_N(M)$ をスターリングの公式を用いて求めよ。P14(1.15)
- (10) 2 つの同種の固体 A, B が接触していて、そのあわせた 2 つの固体が孤立しているとする。エネルギー配分 (E_A, E_B) ($(M_A \hbar \omega, M_B \hbar \omega)$) の実現する確率 $P(E_A, E_B)$ を答えよ。A, B の振動子数を N_A, N_B とする。P15(1.18)
- (11) 上の問題の熱平衡になる時のエネルギー配分 (E_A, E_B) の式(1.23)を求めよ。P16(1.23)
- (12) 固体接触の時の $\log W(E_A, E_B)$ のエネルギー配分が、式(1.23)から少しはずれた場合はどうなるかをみる。 $E_A = \frac{N_A}{N} E + \varepsilon, E_B = \frac{N_B}{N} E - \varepsilon$ とおき、 ε について展開せよ。P16(1.25)(1.26)
- (13) (12) の答えを用いて、固体接触のエネルギー配分の確率 $P(E_A, E_B) \propto$ の式を求めよ。P16(1.27)
- (14) 固体接触の場合のエネルギーのゆらぎ $|\varepsilon|$ (エネルギーの $E_A = \frac{N_A}{N} E, E_B = \frac{N_B}{N} E$ からのはずれ) の程度を求めよ。 $P(E_A, E_B)$ の ε^2 の係数は $\left(-\frac{2N}{E^2}\right)$ であるとせよ。P17(1.28)

§ 1.3

- (15) 孤立した 2 つの物体 A, B があり、接触させたとする。その系のエントロピーを $S(E_A, E_B) = k_B \log W(E_A, E_B) = S_A(E_A) + S_B(E_B)$ と表すとする。熱平衡時のエネルギー配分を E_A^0, E_B^0 とし、これより少しはずれている場合を $E_A = E_A^0 + \varepsilon, E_B = E_B^0 - \varepsilon$ とおく。この場合のエントロピー $S(E_A, E_B)$ を ε について展開せよ。P20(1.41)

- (16) 物体 A,B を接触させた場合の熱平衡条件を温度を使って表せ。P21(1.45)(1.46)
- (17) マクロな物体は孤立していると考えても、厳密にはエネルギーはゆらいでいる。ゆらぎの幅を ΔE とすれば、 $W(E)$ はエネルギーが E と $E + \Delta E$ の間にある量子状態の数と考えられる。この $W(E)$ を状態密度 $\Omega(E)$ を用いて表せ。P22(1.48)
- (18) 振動子系の場合、エネルギー $\hbar\omega$ ごとに $W_N(M)$ 個の量子状態があった。それを考えて、状態密度 $\Omega(E)$ を $W_N(M)$ を用いて表せ。P23(1.52)
- (19) 振動子系のエネルギーが E のときのエントロピー $S(E)$ を式(1.48)、式(1.52)より表せ。P23(1.53)

第2章

§ 2.1

- (1) 理想気体を考える。1 辺 L の立方体の容器に閉じこめられた 3 次元 1 粒子の周期的境界条件を答えよ。P36(2.15)
- (2) 3 次元 1 粒子の波動関数 $\psi(x, y, z)$ を平面波として表せ。P36(2.16)
- (3) 周期的境界条件より、波数、運動量の量子化の式を求めよ。P37(2.17)(2.18)
- (4) (3) の続きで、3 次元 1 粒子のエネルギーが ε より小さい量子状態の数 $\Omega(\varepsilon)$ を求めよ。P37(2.21)

§ 2.2

- (5) 理想気体を考える。 N 個の同種粒子の系のエネルギーが E より小さい量子状態の数

$\Omega(E)$ を表す。 n 次元空間における半径 R の球の体積の式 $V_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} R^n$ を用いて表

せ。P39(2.25)

- (6) エネルギーが E と $E + \Delta E$ の間にある量子状態の数 $W(E)$ を $\Omega(E)$ を用いて表せ。P39(2.26)
- (7) (6) の答えを用いて $W(E)$ の式を求めよ。P39(2.27)
- (8) (7) の答えを用いて $S(E)$ を求めよ。P39(2.28)
- (9) (7) の答えの式について、粒子が区別できないとした時の理想気体の状態数 $W(E)$ を求めよ。P40(2.29)
- (10) 粒子が区別できないとした理想気体のエントロピー $S(E)$ を求めよ。P40(2.30)
- (11) (10) のエントロピーの式から、エネルギー E と温度 T の関係を求めよ。P41(2.31)
- (12) 図 2-4 の容器 (領域 1,2) に気体のエネルギーが (E_1, E_2) 、分子数が (N_1, N_2) と配分された部分平衡状態のエントロピーは $S(E_1, E_2; N_1, N_2) = S_1(E_1, N_1) + S_2(E_2, N_2)$ である。全エネルギー $E = E_1 + E_2$ 、全粒子数 $N = N_1 + N_2$ は一定として、エントロピー最大となるエネルギー配分の E_1, E_2 の式(2.33)を導け。P42(2.33)
- (13) (12) の問題の理想気体のエントロピーを、エネルギー配分の式を用いて、分子数配分に依存する部分のみ求めよ。P42(2.34)

§ 2.3

- (14) 理想気体の分子分布に粗視化を行なうため、1 粒子量子状態をエネルギーによってグループに分け、グループにエネルギーの低い方から、1,2,3,...の番号をつける (図 2-5)。1 つのグループに属する量子状態のエネルギーは、中心の値で代表するとする。また、各グループに属する量子状態の数は十分に多いとする。グループ l に属する量子状態の数を M_l 、エネルギーを E_l 、そこを占める分子の数を N_l としよう。 $(N_1, N_2, N_3 \dots)$ が粗視化された分子分布である。この (14) ~ (27) ままで、式(2.50)の \bar{n}_i (ボルツマン分布) を求める。まずは、全粒子数 N は N_l を使ってどう表されるかを答えよ。P43(2.35)

- (15) 全エネルギー E は E_l, N_l を使ってどう表されるか答えよ。P44(2.36)
- (16) 特定の分子分布 $(N_1, N_2, N_3 \dots)$ のもとでの全系の量子状態の数を求める。そのために、まずグループ1 (分子数 N_1) の分子の占める量子状態の選び方の数を、分子が区別できるとして求めよ。P44
- (17) (16) では分子が区別できるとしたが、分子が区別できないとした状態数を考える。 $\frac{N_1}{M_1} \ll 1$ とし、ひとつの量子状態を2個以上の分子が占める確率を無視するとして、その状態数を求めよ。P44
- (18) (17) のようにグループ2,3...についても同様に状態数を求めて、分布 $(N_1, N_2, N_3 \dots)$ のもとでの全系の量子状態の数 $W(N_1, N_2, N_3 \dots)$ を求めよ。P44(2.38)
- (19) (18) の時のエントロピー $S(N_1, N_2, N_3 \dots)$ を求めよ。P44(2.39)
- (20) 理想気体の熱平衡状態の分子分布は、 $S(N_1, N_2, N_3 \dots)$ を全粒子数 N と全エネルギー E が一定という条件で最大にして求められる (ラグランジュの未定係数法)。
 $\tilde{S}(N_1, N_2, N_3 \dots)$ を求め、 N_l で微分し、 $\frac{N_l}{M_l}$ を未定係数 a, b を用いて表せ。P45(2.44)
- これからは、 $a = k_B \alpha, b = k_B \beta$ の未定係数を求めることを考える。
- (21) 式(2.35)の N の式を (20) の答えの式を用いて表せ。P45(2.45)
- (22) 式(2.36)の E の式を (20) の答えの式を用いて表せ。P45(2.46)
- (23) (20) の $\frac{N_l}{M_l} =$ の式と式(2.35), 式(2.36)を用いて、式(2.39)のエントロピー
 $S(N_1, N_2, N_3 \dots)$ の式を書き換えて、 $\alpha \left(= \frac{a}{k_B} \right), \beta \left(= \frac{b}{k_B} \right)$ で表せ。P46(2.47)
- (24) 前問のエントロピー S を、分子数 N を一定としてエネルギー E で微分せよ (α, β も E の関数であるとする)。P46(2.48)
- (25) 式(2.45)を E で微分し、 $\frac{d\alpha}{dE} N + \frac{d\beta}{dE} E = 0$ を導け。そして、前問の結果と合わせて β を求めよ。P46(2.49)
- (26) 式(2.44)の E_l について、グループ l に属する1つの量子状態 i のエネルギーを考える。
それを ε_i とする。 i を占める平均の分子数を \bar{n}_i とし、 $\frac{N_l}{M_l}$ を \bar{n}_i に適用して、 \bar{n}_i を求めよ。
P46(2.50)
- (27) 全粒子数 N と \bar{n}_i の間に成り立つ関係式を求め、 α を求めよ。P46(2.51)

- (28) 式(2.51)の \sum_i を運動量空間の積分におきかえる。状態は運動量空間に等間隔で均一に1点1点に配置する。 $\varepsilon_i \rightarrow \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ として \sum_i を積分に変えると運動量空間の体積積分になる。1点のエネルギー ε_i についての $e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$ が、それぞれの点について $\frac{(2\pi\hbar)^3}{V}$ 倍体積積分されることを考えて、式(2.51)の $e^{-\alpha}$ の \sum_i を積分で表せ。P47
- (29) (28) の答えより $e^{-\alpha}$ の計算を求めて、運動量 \mathbf{p} の1粒子状態を占める平均の分子数 $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ を求めよ。P47(2.54)
- (30) 前問の $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ より、運動量が $p_x \sim p_x + dp_x$, $p_y \sim p_y + dp_y$, $p_z \sim p_z + dp_z$ の領域にある平均の分子数を $f(\mathbf{p})dp_x dp_y dp_z$ と定義した時のマクスウェルボルツマンの速度分布則 $f(\mathbf{p})$ を求めよ。P47(2.55)
- (31) 運動量の大きさが $p \sim p + dp$ の領域(運動量空間における半径 p 、厚さ dp の球殻)にある分子数を $F(p)dp$ として $F(p)$ を求めよ。そして $F(p) - \frac{p}{\sqrt{mk_B T}}$ のグラフの概形を示せ。P48(2.56).図 2-6
- (32) 理想気体のエントロピーの式(2.30) を、式(2.31)により温度の関数として表せ。P48(2.57)

§ 2.4

- (33) 熱力学恒等式を書き、温度 T と圧力 p をエネルギー E の微分式で表せ。P54(2.73)(2.75)
- (34) (2.75)第2式により、圧力 p を求める。式(2.30)に対して、 S =一定の V による偏微分を考える。 $-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ を求め、理想気体の状態方程式を求めよ。P55(2.77)
- (35) エンタルピー H の定義式を求めよ。P56(2.80)
- (36) エンタルピーの全微分式を求め、 T, V を H の微分式で表せ。P56(2.81), P57(2.83)
- (37) 比熱 $C =$ の定義式を答えよ。また、定積比熱 C_V 、定圧比熱 C_p の定義式を答えよ。P57(2.84)(2.87), P58(2.89)
- (38) 理想気体のエンタルピー H を、式(2.80)と状態方程式より求めよ。P58(2.90)
- (39) 理想気体の定積比熱 C_V 、定圧比熱 C_p を求めよ。P58(2.91)

§ 2.5

- (40) 振動子系のエントロピーの式(1.53) を、零点エネルギー $\frac{1}{2}N\hbar\omega$ を考慮したエントロピーにせよ。P60(2.94)
- (41) 零点エネルギーを考慮した場合のエネルギー E と T の関係を求めよ。P60(2.95)
- (42) 零点エネルギーを考慮した場合の比熱 C を求めよ。そして $C - T$ グラフを求めよ。P60(2.96).図 2-11

- (4 3) 常磁性体の 2 準位系の問題を考える。エネルギーが $\varepsilon_{\uparrow\downarrow} = \mp\mu B$ (μ :磁気モーメントの大きさ、 B :磁場) であるとする。状態 \uparrow にある粒子数を N_{\uparrow} 、状態 \downarrow にある粒子数を N_{\downarrow} とすると、磁化 M はどう表されるか。P63(2.108)
- (4 4) (4 3) の設定で、全エネルギー E はどう表されるか求めよ。P63(2.107), P64
- (4 5) 磁化 $M = -\frac{E}{B} =$ を求めよ。P64(2.109)
- (4 6) 磁化率 χ を M, B を用いて表せ。P64(2.110)
- (4 7) 2 準位系で、磁場が弱く $\mu B \ll k_B T$ のときの磁化率 χ を求めよ。P64(2.110)

第3章

§ 3.1

- (1) カノニカル分布の系を考える。注目する系がエネルギー E_n の量子状態 n にある確率 P_n を表せ。P71(3.7)
- (2) 分配関数 Z の表式を表せ。P71(3.8)
- (3) 分配関数が温度 T の関数として表せたら、エネルギー \bar{E} はどう表されるか求める。 $\bar{E} = \sum_n E_n P_n$ より導け。P74(3.18)

§ 3.2

- (4) エネルギーのゆらぎ $\overline{(E - \bar{E})^2}$ は、エネルギーの平均値 \bar{E} を用いてどう表されるか求めよ。P77(3.26)

§ 3.3

- (5) ヘルムホルツの自由エネルギー F を分配関数 Z を用いて表せ。P78(3.28)
- (6) ヘルムホルツの自由エネルギー F の表式を表せ。P79(3.33)
- (7) ヘルムホルツの自由エネルギーが温度 T の関数として求まったら、エネルギー E はどう表されるかを、式(3.18)、式(3.28)を用いて求めよ。P79(3.34)
- (8) 自由エネルギーの微小変化 dF の全微分式を求め、エントロピー S 、圧力 p を自由エネルギー F の微分式で表せ。P81(3.38)(3.39)
- (9) 振動子系を考える。1 振動子のエネルギーを $\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ とする。まずは、その 1

振動子の分配関数 z を求めよ。P82(3.42)

- (1 0) 同じ固有振動数をもつ N 個の振動子の系の自由エネルギー F を求めよ。P82(3.44)
- (1 1) 式(3.34)と (1 0) の答えより、エネルギー E を求めよ。P82(3.46)
- (1 2) 理想気体の自由エネルギー F を、 $F = E - TS$ より求めよ。P83(3.48)
- (1 3) 前問の F より、理想気体の状態方程式を導け。P83

§ 3.4

- (1 4) 表面吸着の問題を考える。固体が気体と接していて、気体分子が吸着する場所が M 個存在するとする。各吸着場所には分子が 1 個だけ吸着することができ、その分子のエネルギーは気体中より ε だけ低くなる。 n 個吸着したとし、ヘルムホルツの自由エネルギーを求めよ。気体は理想気体とし、全分子数を N とする。P85(3.54)
- (1 5) (1 4) の続きで熱平衡における $\frac{n}{M}$ を、 $M \ll N$ つまり $n \ll N$ として表せ。P85(3.55)

§ 3.5

- (1 6) ギブスの自由エネルギー G の表式を表せ。P89(3.68)
- (1 7) ギブスの自由エネルギー G の全微分式を求め、エントロピー S 、体積 V を G の微分式で表せ。P89(3.69)(3.71)

§ 3.6

- (1 8) 4 つのマクスウェルの関係式を求めよ。P92(3.86)(3.87)(3.88)(3.89)

第4章

§4.2

- (1) 固有振動数 ω をもつ1個の振動子の分配関数 z を古典統計力学近似で求めよ。そしてそれが N 個の場合の分配関数 Z も求めよ。P107(4.22)(4.23)
- (2) (1) の場合の自由エネルギー F 、エントロピー S 、エネルギー E を求めよ。P107(4.24)~(4.26)
- (3) N 個の分子からなる理想気体の分配関数 Z を古典統計力学近似で求めよ。P109(4.30)
- (4) (3) の場合の自由エネルギー F 、エネルギー E を求め、式(3.48), 式(2.31)に一致することを示せ。

§4.3

- (5) ポテンシャルが $v(x) = Ax^2 + Bx^4 (A > 0, B > 0)$ と表される非調和振動子の系を考える。その分配関数を古典統計力学近似で求めるために

$$v(x) \cong \begin{cases} Ax^2 (|x| \ll x_0) \\ Bx^4 (|x| \gg x_0) \end{cases}$$

と近似するための x_0 を求めよ。P111

- (6) 分配関数の x についての積分の部分 $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{v(x)}{k_B T}} dx$ の $v(x)$ が、 $v(x) \cong Ax^2$ としてよい時、 $v(x) \cong Bx^4$ としてよい時の温度の条件式を、積分に効くのが $v(x) \lesssim k_B T$ となる x の領域であるとして考える。 $v(x_0)$ が $k_B T$ より大きい時か、小さい時かで考えて、温度 T の条件式を求めよ。P111(4.36)(4.38)
- (7) (6) の2つの場合を分ける温度を T_0 として、 $T \ll T_0$ の場合の I を求めよ。そして、1振動子の分配関数 z を求めよ。P111(4.37)(4.40)
- (8) $T \gg T_0$ の場合の I を $\alpha (= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^4} dt)$ を用いて表せ。そして、1振動子の分配関数 z を求めよ。P111(4.39)(4.40)
- (9) (7) (8) の答えより、 $T \ll T_0, T \gg T_0$ の場合の1振動子当りの自由エネルギー ϕ 、エネルギー ε 、比熱 c を求めよ。P111(4.41), P112(4.42)(4.43)
- (10) (9) の比熱の $c - T$ グラフを求めよ。P112 図4-8
- (11) N 個の気体粒子が長さ L の直線上を運動しているとする。この1次元気体のポテンシャルが粒子の中心間の距離を X として、

$$v(X) = \begin{cases} \infty (|X| < d) \\ 0 (|X| \geq d) \end{cases}$$

のように表されるとき分配関数を古典統計力学近似で求める。

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \right)^N \times \Omega \text{ として } \Omega \text{ を積分の形で表せ。P113(4.46)}$$

(1 2) (1 1) の続きで、ポテンシャルは隣り合う 2 粒子の座標 x_i と x_{i+1} が

$|x_{i+1} - x_i| < d$ のとき無限大になり、そのとき式(4.46)の $e^{-\frac{U}{k_B T}}$ は 0 になる。これを考慮した Ω の積分の式を表せ。P114(4.47)

(1 3) (1 2) の Ω を計算して、分配関数 Z を求めよ。P114(4.48), P115(4.49)

(1 4) (1 3) の結果を用いて、自由エネルギー ϕ 、圧力 p を求めよ。P115(4.50)(4.51)

§ 4.4

(1 5) 理想気体の回転 2 原子分子の分配関数 z を古典統計力学近似で求める。分子の回転運動を極座標で考えることにすると、分配関数 z を求める時の積分変数はいくつか、また自由度はいくらか答えよ。P117

(1 6) 回転 2 原子分子の分配関数 z を計算するのだが、この問題の場合、ハミルトニアンは運動エネルギーの項だけである。この運動エネルギー K を θ, φ を用いて表せ。ただし、慣性モーメントは教科書にあるように $I = m_1 a_1^2 + m_2 a_2^2$ とする。P117(4.53)

(1 7) (1 6) で求めた運動エネルギー K を座標 (θ, φ) に共役な運動量 p_θ と p_φ で表して、分配関数の変数 p_θ, p_φ についての積分を計算する。 p_θ, p_φ を θ, φ で表し、運動エネルギー K (この場合、ハミルトニアン H に等しい) を p_θ, p_φ で表せ。P117(4.54)(4.55)

(1 8) 回転 2 原子分子の分配関数 z を求めよ。P117(4.56)

(1 9) 回転 2 原子分子の 1 分子当たりの自由エネルギー ϕ 、エントロピー s 、エネルギー ε を求めよ。P118(4.57)~(4.59)

(2 0) エネルギー等分配則を導く。一般の運動の運動エネルギーを $K = \sum_{i=1}^f \alpha_i p_i^2$ (自由度 f) とする (α_i は座標の関数とする)。分配関数 Z を運動量についての積分をするところまで求めよ。座標についての積分はしなくてよい。P118

(2 1) (2 0) の答えより、自由エネルギーのうち運動エネルギーによる分 F_K を求めよ。また、そのエネルギー E_K を求めよ。P118(4.61)(4.62)

§ 4.5

(2 2) 不完全気体の分配関数、自由エネルギーを古典統計力学近似で求める。分子数を N として、積分を行なう前の分配関数 Z の表式を表せ。P120(4.64)

(2 3) 不完全気体のポテンシャルのグラフ $v(R) - R$ を求めよ。P120 図 4-11

(2 4) $f(R) = e^{-\frac{v(R)}{k_B T}} - 1$ とおく。 $f(R) - R$ グラフを求めよ。P121 図 4-12

(2 5) $f(R_{ij}) = f_{ij}$ と書く ($R_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$)。 $\exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{(i,j)} v(R_{ij})\right] = \prod_{(i,j)} (1 + f_{ij}) =$ を表せ。P122(4.68)

(2 6) (2 5) の答えを式(4.66)に代入して項ごとに積分する。第 1 項の積分はどうなるか求めよ。P122(4.69)

- (27) (26) の続きで、第2項の積分を求めることを考える。すべての f_{ij} について積分は同じ値であるので、1つの f_{12} についての積分がわかれば十分である。この第2項の $\sum_{(i,j)} f_{ij}$ の項の総数を求めよ。また、次の積分 $\iint \cdots \int f_{12} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 \cdots d^3\mathbf{r}_N$ について、 $\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 \cdots \mathbf{r}_N$ の積分を、まずせよ。次に、その式の積分変数を \mathbf{r}_1 と $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ に変え、 \mathbf{r}_1 の積分を実行した式を表せ。そして、式(4.68)の右辺の第2項の積分の式を表せ。P122
- (28) B を式(4.70)とおき、分子数密度を $n = \frac{N}{V}$ として、引き続き第2項の積分の式を求めよ。P122(4.72)
- (29) $|B|$ は分子間力の到達する範囲の体積のオーダーであることを用いて、気体が希薄である(分子間の平均距離が分子間力の到達距離に比べて大きい)条件式を求めよ。P123(4.73)
- (30) 第3項の積分を求める。第3項には(a)2組の分子対 $(i,j), (k,l)$ がすべて異なる分子からなる項と、(b)1個の分子が2組の分子対に含まれる項がある。(a)の項の数を求めよ。P123
- (31) (b)の項の数を求めよ。P123
- (32) (a)の項についての積分は、 $f_{ij}f_{kl}$ についての積分は全て同じ値であるので、1つの $f_{12}f_{34}$ についての積分がわかれば十分である。このことを考えて積分を求めよ。P123
- (33) (b)の項についての積分は、 $f_{12}f_{13}$ についての積分がわかれば十分である。
 $\iint \cdots \int f_{12}f_{13} \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i$ を求める。 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ についての積分変数を \mathbf{r}_1 と $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \mathbf{R}' = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1$ に変えて求めよ。P123
- (34) (b)の項は(a)の項に比べて無視してよいとする。これより、第3項の積分を分子数密度 n も用いた形で求めよ。P123(4.74)
- (35) 第4項以下の各項での積分を求める。同様に第4項以下の各項でも、すべての分子対が異なる分子からなる項が最大の寄与を与え、それで近似してよいとする。 f_{ij} について p 次の項(式(4.68)の $p+1$ 番目の項)の項の数を求めよ。P124
- (36) この項の積分を n も用いた形で求めよ。P124
- (37) 式(4.68)の各項の積分を加え合わせて、 Ω を求めよ。P124(4.75)
- (38) (37) の答えより、分配関数 Z 、自由エネルギー F を求めよ。P124(4.76)(4.77)
- (39) B を計算する。分子間力のポテンシャル $v(R)$ は図 4-11 のような形をしているから、
 $v(R) = 0$ となる距離を d とすれば、十分高温ではおよそ
 $R < d$ のとき $v(R) \gg k_B T$,
 $R > d$ のとき $v(R) \ll k_B T$
 としてよい。 $a \left(= -\frac{1}{2} \int_d^\infty v(R) 4\pi R^2 dR \right)$ を用いて B を表せ。P125(4.80)
- (40) (38) の自由エネルギーより不完全気体の状態方程式を求めよ。P125(4.82)

- (4 1) 一般に、希薄な気体の状態方程式は、密度が0の極限、すなわち 1 分子当りの体積 v が無限大の極限で、理想気体の状態方程式に近づくはずである。これを考えて、

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \quad \text{の展開式を求めよ。P125(4.83)}$$

- (4 2) 式(4.77), 式(4.80)を用いて不完全気体のエネルギー E を求めよ。P126(4.84)

- (4 3) 仕切り容器の一方に不完全気体を満たし、他方を真空にする。そして仕切りを取り除き、気体を自由膨張させる。外部との熱の出入りが無いとすれば、この過程で気体のエネルギーは一定に保たれる。これより、この気体の温度が下がることを示せ。

P126(4.85)

- (4 4) 図 4-13 のジュールトムソンの実験 (左側に圧力 p_1 、体積 V_1 として気体を入れ、ピストンを押し、右側に圧力 p_2 、体積 V_2 の気体がある状態にする。 $p_2 < p_1$) を考える。この過程で、左側で気体に外部から $p_1 V_1$ の仕事が行われ、右側で気体から外部に $p_2 V_2$ の仕事が行われる。したがって、過程の前後における気体のエネルギーを E_1, E_2 として、エネルギー保存則の式を表し、この過程でエンタルピー H が一定に保たれることを示せ。P127(4.86)

- (4 5) (3 9)、(4 0)、(4 2) の答えを用いて、不完全気体のエンタルピー H を求めよ。

P127(4.87)

- (4 6) (4 5) の答えを用いて、過程前後の気体の温度を T_1, T_2 として、エンタルピー一定の式をまず求めよ。そして、温度変化 $\Delta T = T_2 - T_1$ が小さいとして、 $T_1 = T (\cong T_2)$

とおいて、 $\frac{\Delta T}{T}$ を T_1, T_2 ではなく T を用いた式として表せ。P127(4.90)

- (4 7) このジュールトムソン過程では気体は膨張するから $V_1 < V_2$ である。この時、ジュールトムソン過程では、高温で不完全気体の温度が上昇 ($\Delta T > 0$) し、低温で温度が下がる ($\Delta T < 0$) 逆転温度があることがわかる。この逆転温度 T_r を求めよ。

P127(4.91)(4.92)

第 5 章

§ 5.1

- (1) 固有振動数 ω の振動子 N 個からなる系の自由エネルギーは式(3.44)のように得られる。これより、エントロピー S 、比熱 C を温度 T の関数として求めよ。P132(5.1)(5.2)
- (2) (1) で求めたエントロピー、比熱を高温 $k_B T \gg \hbar\omega$ ではどうなるか求めよ。P132(5.3)(5.4)
- (3) (1) で求めたエントロピー、比熱を低温 $k_B T \ll \hbar\omega$ ではどうなるか求めよ。そして、熱力学第 3 法則が成り立つことを示せ。P132(5.5)~(5.8)
- (4) ある系の基底状態のエネルギーを E_0 、その上の量子状態のエネルギーを E_1 、それぞれの縮重度(同じエネルギーをもつ量子状態の数)を g_0, g_1 とする。この系について、 $\Delta E \equiv E_1 - E_0 \gg k_B T$ の低温では、分配関数 Z はどうか求めよ。P133(5.10)
- (5) (4) の答えより、自由エネルギー F はどうか、低温条件を用いて求めよ。P133(5.11)
- (6) (5) の答えより、エントロピー S 、比熱 C を求めよ。P133(5.12)(5.13)
- (7) 回転分子の回転の角運動量の 2 乗は、運動量(p_θ, p_ϕ)を用いてどのように表されるか答えよ。P134(5.15)
- (8) (7) の答えと、回転の角運動量の 2 乗の固有値の量子化より、回転分子のエネルギー ε_l を求めよ。P134(5.17)
- (9) 同じエネルギーをもつ量子状態が何個あるかを求め、1 個の回転分子の分配関数 z を表せ。P135(5.18)
- (10) (9) の答えより、 $k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$ の高温の場合の分配関数 z を求めよ。P135(5.20)
- (11) (9) の答えより、 $k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2I}$ の低温の場合の分配関数 z を、最初の 2 項だけ残せばよいとして求めよ。P135(5.22)
- (12) (11) の答えより、回転分子 1 個当たりの自由エネルギー ϕ 、エントロピー s 、比熱 c を求めよ。P135(5.23), P136(5.24)(5.25)
- (13) (12) の比熱の $c - T$ グラフを求めよ。P136 図 5-1

§ 5.2

- (14) スピンを持つ原子がエネルギー $\pm\mu B$ をもつ 2 準位系の問題を、カノニカル分布で扱う。原子数を N として、この系の自由エネルギー F 、エントロピー S を求めよ。P139(5.35)(5.36)
- (15) (14) の答えを、 $k_B T \ll \mu B$ の低温でエントロピーがどうかを求め、 $S - T$ グラフも求めよ。P139(5.37), 図 5-2
- (16) 1 次元イジング模型の相互作用を $J(> 0)$ 、スピン数 N として、系全体のエネルギー E を求め、分配関数 Z の表式を求めよ。P141(5.39)(5.40)

- (17) (16) の分配関数の Σ を解いて分配関数 Z を計算せよ。P142(5.41)
- (18) (17) の答えより、自由エネルギー F 、エントロピー S を求めよ。P142(5.42)(5.43)
- (19) (18) の答えより、 $k_B T \ll J$ となる低温でのエントロピー S を求めよ。P142(5.44)
- (20) (18) の答えより、 $k_B T \gg J$ となる高温でのエントロピー S を求めよ。P142(5.45)
- (21) 磁性体を磁場 B_1 中におき、断熱にして磁場を $B_2 (< B_1)$ まで減少させる。断熱の条件より、エントロピーが一定に保たれるから、始めの温度を T_1 、終わりの温度を T_2 とすれば、 $S(T_1, B_1) = S(T_2, B_2)$ が成り立つ。このことと、式(5.36)を用いて、温度が下がることを示せ。P143(5.47)

§ 5.4

- (22) 空洞内の電磁場の振動は、いろいろな波数ベクトル \mathbf{k} の電磁波と見なされ、それは充滿している。電場は $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)]$ と表される。1つ1つの波数ベクトル \mathbf{k} をもつ電磁波による電磁場の振動を振動子とみなし、空洞放射のエネルギーを求める。 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = 0$ より、1つの波数ベクトル \mathbf{k} の基準振動には、 $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$ の向きについて2つの成分がある。このことを考え、波数ベクトルの大きさが $k \sim k + dk$ の球殻にある基準振動の数を求めよ。そして、固有振動数が $\omega \sim \omega + d\omega$ の振動子の数を $D(\omega)d\omega$ とすれば、 $D(\omega)$ はどう表されるか求めよ。P151(5.57)
- (23) (22) の振動について、 $\hbar\omega < k_B T$ の振動子には古典統計力学（エネルギー等分配則）が成り立ち、 $\hbar\omega > k_B T$ の振動子はエネルギーに寄与しないと考えて、空洞放射の電磁場のエネルギー E が T^4 に比例することを示せ。P152(5.58)
- (24) 種々の固有振動数をもつ振動子の系のエネルギーは、式(3.47)で与えられるとする。
(22)の $D(\omega)$ を用いて、零点エネルギーから測ったエネルギー E の表式を求めよ。P152(5.59)
- (25) (24) の積分を P278 式(A.9), 式(A.11)を用いて計算せよ。P152(5.60)
- (26) (24) の答えよりエネルギーの振動数分布を求める。振動数が $\omega \sim \omega + d\omega$ の領域にある電磁波の成分のエネルギー密度を $\varepsilon(\omega)d\omega$ として、 $\varepsilon(\omega)$ の式（プランクの放射公式）を求めよ。P152(5.61)
- (27) (26) の答えを用いて、波長が $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ の領域にある成分のエネルギー密度を $u(\lambda)d\lambda$ として、 $u(\lambda)$ の式（レイリー・ジーンズの放射公式）を求めよ。P153(5.62)
- (28) (27) の答えの式を、長波長 $\lambda \gg \frac{\hbar c}{k_B T}$ でどうなるか求めよ。 $u - \lambda$ グラフも求めよ。

P153(5.63), 図 5-10

§ 5.5

- (29) 1次元固体の格子振動（原子が独立に振動せず、原子間力がはたらく）を考える。原子は図 5-11 のようになっているとする。この時、原子間力のポテンシャル U はどう表されるか求めよ。P155(5.64)

- (30) 原子は輪になっていて、 $N+1$ 番目の原子は、1番目の原子と同じものである。これより、周期的境界条件を求めよ。P155(5.65)
- (31) ポテンシャル $v(X)$ は図 5-6 のような形をしている。ポテンシャル最小の距離 a は、力学平衡における原子間距離である。力学平衡における原子の位置を x_{n0} 、そのはずれを u_n とし、 $x_n = x_{n0} + u_n$ とおく。以上より、ポテンシャル $v(x_{n+1} - x_n)$ を展開して求めよ。P156(5.67)
- (32) (31) の答えより、全体のポテンシャル U を求めよ。P156(5.68)
- (33) (32) の答えを用いて、原子の質量を m とし、 n 番目の原子の運動方程式を求めよ。P157(5.70)
- (34) u_n を $x = na$ の関数とみなし、関数 $u(x)$ を導入して $u_n = u(na)$ とおく。式(5.70)の右辺が、式(5.72)として2階微分 $\kappa a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ にできることを示せ。P157
- (35) (34) の答えより、解 $u(x, t)$ を求めよ。P157(5.73)(5.74)
- (36) (35) の答えより考察して、式(5.70)も同じ形の解をもつと予想し、 $u_n(t) = q_k(t)e^{ikan}$ とおく。これを式(5.70)に代入した式を求め、固有振動数 ω_k を求めよ。P158(5.76)(5.77)
- (37) 解 u_n に周期的境界条件を課す。式(5.65)から、式(5.71)の $u_0 = u_N$ が得られる。これより $aN = L$ として、 k の量子化の式を求めよ。P158(5.78)
- (38) 式(5.75)で $k = \frac{2\pi}{L}l$ を $k' = \frac{2\pi}{L}(l \pm N)$ におきかえて u_n を求めよ。そして、もとの $k = \frac{2\pi}{L}l$ と同じ振動であることを示し、 l が N 個に限られること、つまり k が N 個に限られることを示せ。P158, P159(5.79)
- (39) 3次元固体の格子振動を考える。3次元的には原子の運動が3方向に起こりうることであり、1つの波数ベクトル \mathbf{k} について3種の振動がある。これより、原子数を N として振動子の分布密度 $D(\omega)$ はどう表されるかを積分の式で答えよ。P159(5.80)
- (40) 3次元固体では、1つの \mathbf{k} に対する3つの振動は、1つの縦波と2つの横波になる。縦波、横波の伝播速度を s_l, s_t とすれば、振動数は $\omega_{kl} = s_l k, \omega_{kt} = s_t k$ になる。このことと、式(5.57)を用いて、 $D_l(\omega), D_t(\omega)$ を求め、全体の分布密度 $D(\omega) = D_l(\omega) + D_t(\omega)$ を求めよ。そして、式(5.83)の $\frac{1}{s^3}$ の式を導け。P160(5.82)(5.83)
- (41) 振動子の分布密度がわかったとすれば、零点エネルギーから測った固体のエネルギーは $E = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} D(\omega) d\omega$ と表される。低温の場合に E を求める。被積分関数のうち $(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^{-1}$ の因子は $\hbar\omega \gg k_B T$ の領域では小さいから、積分は $\hbar\omega \lesssim k_B T$ の領域で効く。この $\hbar\omega \lesssim k_B T$ の温度領域で積分を、振動数が式(5.81)として計算してよい温度の条件を、式(5.81)の近似が $ka \ll 1$ の時に成り立つと考えて求めよ。P161(5.85)

- (4 2) (4 0) の答えを用いて、式(5.85)の場合の 3 次元の格子振動のエネルギー E 、比熱 C を求めよ。P161(5.86)(5.87)
- (4 3) 次に高温の場合のエネルギーを求める。 $\hbar\omega \ll k_B T$ では $\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T}-1}$ はどう近似されるか求めよ。P161(5.88)
- (4 4) 振動数の分布には、図 5-13 のように上限があるから、その最大値を ω_M とする。 $k_B T \gg \hbar\omega_M$ では (4 3) の答えの近似が成り立つとして、エネルギー E と比熱 C を求めよ。P162(5.90)(5.91)
- (4 5) 中間の温度領域でエネルギーを計算する。そのためには、 $D(\omega)$ を次のように近似すればよい。
$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3V}{2\pi^2 \bar{s}^3} \omega^2 & (\omega < \omega_D) \\ 0 & (\omega > \omega_D) \end{cases}$$
 ω_D をデバイ振動数という。この ω_D を求めよ。P162(5.93)
中間の温度で $D(\omega)$ をこうする模型をデバイ模型という。
- (4 6) デバイ模型でのエネルギー E と比熱 C を積分で表した式を求めよ。そして、比熱の式を $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = x$ と積分変数を変えよ。これより、積分範囲の $\int_0^{\omega_D}$ がどう変わるか求め、それを $\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}$ として θ_D (デバイ温度) を求めよ。P163(5.96)

第 6 章

§ 6.1

- (1) 化学ポテンシャル μ は、自由エネルギー $F(N, T, V)$ を用いてどう表されるか求めよ。
P169(6.4)
- (2) 温度と体積が一定に保たれ、粒子数が互いに变化する系 1 と系 2 の粒子数についての熱平衡条件を表せ。P169(6.5)
- (3) 化学ポテンシャル μ を、ギブスの自由エネルギー $G(N, T, p)$ を用いて表せ。P170(6.8)
- (4) 温度と圧力が一定に保たれ、粒子数が互いに变化する系 1 と系 2 の粒子数についての熱平衡条件を表せ。P170(6.9)
- (5) 2 原子分子の理想気体の化学ポテンシャル μ を求める。自由エネルギーの重心運動による分の式(3.48)と 1 分子当りの回転運動による自由エネルギーをつけ加えて求めよ。そして、それを温度と圧力の関数に書きかえよ。P170(6.10)(6.11)
- (6) 化学ポテンシャルを T, p の関数として表した式は、粒子数には依存しないことを示せ。P171(6.13)
- (7) (6) の答えより、化学ポテンシャルは 1 粒子当りのギブスの自由エネルギーに等しいことがわかる。このことを用いて、1 粒子当りの自由エネルギーを $\phi \left(= \frac{F}{N} \right)$ 、1

粒子当りの体積を $v \left(= \frac{V}{N} \right)$ として、 μ を ϕ, v を用いて表せ。P171(6.14)

- (8) 化学ポテンシャルの全微分式を $v = \frac{V}{N}, s = \frac{S}{N}$ として表し、 v, s を μ の微分式であらわせ。
P171(6.15)(6.16)
- (9) 自由エネルギー F を T, V, N の関数としたときの F の全微分式を求めよ。P171(6.17)
- (10) ギブスの自由エネルギー G を T, p, N の関数としたときの G の全微分式を求めよ。
P171(6.18)
- (11) エネルギー E をエントロピー S, V, N の関数としたときの E の全微分式を求め、 μ を E の微分式で表せ。P172(6.19)(6.20)
- (12) E の全微分式を変形して、 N を変数に含むエントロピー S の全微分式を求めよ。そして、 μ を S の微分式で表せ。P172(6.21)(6.22)

§ 6.2

- (13) 一定の温度 T 、圧力 p のもとで n 種類の粒子からなる n 成分系が、 m 個の相に分かれて熱平衡にあるとする。 α 番目の相にある i 番目の粒子の数を $N_i^{(\alpha)}$ とすれば、全系のギブスの自由エネルギー G は、各相のギブスの自由エネルギー $G^{(\alpha)}$ の和としてどう表されるか求めよ。また $G^{(\alpha)}$ の変数は何か求めよ。P172(6.23)

- (14) (13) の場合の粒子数についての熱平衡条件を求める。熱平衡で粒子が各相にどのように配分されるかを定めるには、粒子数について G の最小を求めればよい。ただし、 n 種類の粒子ごとに全粒子数は一定であるという条件の下で行う。この条件を求めよ。P173(6.24)
- (15) (13) (14) の場合の熱平衡の粒子数配分を求めるために、ラグランジュの未定係数法を用いる。未定係数を $\mu_1 \mu_2 \dots \mu_n$ として \tilde{G} を求めよ。そして、 \tilde{G} 最小の条件より化学ポテンシャル $\mu_i^{(\alpha)}$ を求め、相平衡の条件を求めよ。P173(6.26)(6.27)
- (16) 式 (6.23) の $G^{(\alpha)}$ の式より、 α 相のギブスの自由エネルギーの変数は $T, p, N_1^{(\alpha)}, N_2^{(\alpha)}, \dots, N_n^{(\alpha)}$ である。しかし、化学ポテンシャルは示強変数だから、変数も示強変数のみでなければならない。そこで α 相の総粒子数を $\sum_{i=1}^n N_i^{(\alpha)} = N^{(\alpha)}$ とし、 α 相における粒子 i の濃度を考えて、変数を変えよ。P174
- (17) (16) の α 相の濃度の和はいくらになるか求めよ。P174(6.30)
- (18) (13) (17) の系の熱平衡を定める独立な変数はいくつか求めよ。P174
- (19) (18) に対し、熱平衡の条件式として式 (6.27) があることを考えて、この系で自由に変えうる変数の数 f (ギブスの相律) を求めよ。P174(6.31)

§ 6.3

- (20) 1 種類の粒子からなる系を考える。ギブスの相律は $f = 2 + 1 - m = 3 - m$ となる。「相図」とは何か説明せよ。P175
- (21) 「2 相共存曲線」と「3 重点」、「臨界点」とは何か説明せよ。P175, P176
- (22) 化学ポテンシャルを圧力一定として温度の関数として見る。その時の化学ポテンシャル μ のグラフのおおよその形を述べよ。P176(6.34)
- (23) 2 つの相 A, B の化学ポテンシャルがある圧力のもとで、温度の関数として図 6-3 のように得られたとしよう。熱平衡はギブスの自由エネルギーの最小として決まることを考え、ある温度の時、A 相、B 相どちらが安定であるかを分ける温度 T_0 は、図 6-3 の中でどこか述べよ。P176
- (24) (23) の続きで潜熱 q はいくらになるか求めよ。P177(6.38)
- (25) 化学ポテンシャルを温度一定として圧力の関数として見る。その時の化学ポテンシャル μ のグラフのおおよその形を、等温圧縮率の式 (3.63) が正であることなどを考えて述べよ。P178(6.40)
- (26) $p - T$ の 2 相共存曲線の微係数の式 (クラペイロンークラウジウスの式) を求めよ。P179(6.42)
- (27) 図 6-3 で B 相を気体、A 相を液体として、気体を高温 ($T > T_0$) から圧力を一定に保ったままゆっくり冷却する場合を考える。ギブスの自由エネルギーの変化 ΔG を求める。2 相の化学ポテンシャルの差を $\Delta\mu (= \mu_B - \mu_A)$ とする。液化が始まる時、気体中に小さな液滴が発生し、1 個の液滴に n 個の分子が集まるとする。それによる ΔG を求めよ。P180

(28) (27)の問題を液滴の表面の自由エネルギーも考慮して求める。表面の自由エネルギーは表面積に比例し、正の値である(負であれば、表面積が増すほど自由エネルギーが下がり、まとまった形にならない)。このことを考慮した ΔG を求め、

$\Delta G - n$ グラフも求めよ。P180(6.44), 図 6-6

(29) 「準安定平衡状態」とは何か説明せよ。P181

§ 6.4

(30) 2種類の粒子の2成分系の相平衡を考える。混合理想気体を考える。分子a, bの分子数を N_a, N_b とする。また、ハミルトニアンを H_a, H_b とする。古典統計力学近似が成り立つとして、分配関数 Z を異種の分子は区別できるとして求めよ。P182(6.46)

(31) (30)の Z が $Z_a \cdot Z_b$ と書けることから、 $F = F_a + F_b$ であり、圧力も $p = p_a + p_b$ となる。 p_a, p_b を分圧という。各成分の濃度を $c_a = \frac{N_a}{N_a + N_b}, c_b = \frac{N_b}{N_a + N_b}$ とすれば、分圧はど

う表されるか求めよ。P183(6.51)

(32) 自由エネルギーが式(6.48)で与えられることから、各成分の化学ポテンシャルは式(6.11)で圧力をその成分の分圧におきかえればよい。成分aの化学ポテンシャル $\mu_a(T, p, c_a)$ を求めよ。P183(6.52)

(33) (32)の場合と同じ温度、圧力で粒子全部が成分aのみの純粋な気体とした化学ポテンシャルを μ_{a0} とすれば、(32)の $\mu_a(T, p, c_a)$ はどう表されるか求めよ。同様に μ_b も表されるとして、 $c_a \gg c_b$ の時に $c_b = c, c_a = 1 - c$ とおいて、 $\mu_a(T, p, 1 - c), \mu_b(T, p, c)$ を求めよ。P183(6.53)~(6.55)

(34) 図 6-8(a)のように2種の気体a(分子数 N_a)と気体b(分子数 N_b)を、それぞれ容積 V_a, V_b の仕切り容器に入れる。そして仕切りを取り、気体が拡散する問題を考える。2種の気体は温度、圧力が等しいとする。エントロピーの変化を求める。気体を理想気体として、式(3.48)を用いて、自由エネルギーの変化 ΔF を求めよ。P184

(35) (34)の系で混合の前、密度が等しかった $(\frac{N_a}{V_a} = \frac{N_b}{V_b})$ ことより、 $\frac{V_a}{V} = \frac{N_a}{N} = c_a,$

$\frac{V_b}{V} = \frac{N_b}{N} = c_b$ とおけるので、 ΔF が $\Delta F = k_B T (N_a \log c_a + N_b \log c_b)$ と書ける。混合しても、自由エネルギー $F = E - TS$ のうち、エネルギー E 、温度 T は変化しない。これより $\Delta F = -T\Delta S$ となることを用いて、 ΔS (混合のエントロピー) を求めよ。とくに $c_a \ll c_b$ のとき、 $c_a = c, c_b = 1 - c$ とおき、 $c \ll 1$ として ΔS を求めよ。P184(6.58)(6.59)

(36) N 個の溶媒分子、 n 個の溶質分子からなる希薄溶液($n \ll N$)のギブスの自由エネルギーを求め、溶媒、溶質の化学ポテンシャルを求める。古典統計力学が成り立つとする。溶媒分子、溶質分子の運動量と座標をそれぞれ $(P_i, Q_i)(p_i, q_i)$ とすれば、全系のハミルトニアンは $H = \sum_i \frac{1}{2M} P_i^2 + \sum_j \frac{1}{2m} p_j^2 + V(Q, q)$ となる。ここで、 M, m は溶媒分子、溶質分子の質量、 $V(Q, q)$ は分子間の相互作用のポテンシャルで、ここでは分子の座標をまとめて Q, q とする。この系の自由エネルギー G を得るには、分配関数を計算しなければならない。溶質分子が静止しているとしたとき、ギブスの自由エネルギーは $G(q) = N\mu_0(T, p) + n\beta(T, p)$ と表される。 $\mu_0(T, p)$ は純粋な溶媒の化学ポテンシャルである。あとは、溶質分子の運動量と座標についての積分を考えればよく、理想気体の場合と同様に計算できるとして、式(6.10), 式(6.11)より求める。以上より、全系の自由エネルギー G を求めよ。P186(6.63)(6.64)

(37) (36)の化学ポテンシャルを求める。溶媒の化学ポテンシャル $\mu(T, p, c)$ は $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, p}$ 、

溶質の $\mu'(T, p, c)$ は $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, p}$ より求まる。それぞれ求めよ。P186(6.65)(6.66)

(38) 図 6-10 のように、半透膜で仕切られた容器に、濃度の異なる同種の希薄溶液を入れる。半透膜とは、溶媒分子のみを通し、溶質分子は通さない膜である。膜の支えがあるから 2 溶液の圧力は異なってもよいが、溶媒分子は膜を通して出入りするの、溶媒の化学ポテンシャルは等しくなければならない。2 溶液の濃度を c_1, c_2 、圧力を p_1, p_2 とすれば、溶媒の μ について $\mu(T, p_1, c_1) = \mu(T, p_2, c_2)$ である。希薄溶液の溶媒の化学ポテンシャルは(37)で求めたものである。圧力差 $\Delta p = p_1 - p_2$ が小さいとして展開などして、浸透圧 Δp を求めよ。P187(6.70)

(39) 媒質のみの純粋な系が温度 T 、圧力 p で 2 相平衡にあるとすれば、平衡の条件は $\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p)$ である。ここに他の物質を加え、希薄な 2 成分系とした時、同じ圧力のもとで平衡の温度が T から $T + \delta T$ に変わったとする。相A,Bにおける濃度を c_A, c_B とした時、式(6.65)により、平衡の条件を答えよ。P188(6.72)

(40) (39)の場合の平衡温度の変化 δT を求める。(39)の答えについて $\delta T \ll T$ として、これを展開せよ。そして、 $(s_B - s_A)T = q$ は物質が A から B へ相転移するとき吸収する 1 分子当たりの潜熱であるとし、 q を用いて δT を求めよ。P188(6.74)

(41) (39)(40)の問題で、固体(A)と液体(B)が相平衡にあるとき、液体には溶けるが、固体には溶けにくい物質を加えるとする。その時の δT を(40)の答えを用いて、 $c_A \ll c_B$ として求め、相平衡温度が下がることを確かめよ。P188(6.75), P189

§ 6.5

- (4 2) 化学平衡の条件を求める。A 分子と B 分子が化学結合して C 分子になる化学反応を考える。反応式は $A+B=C$ である。ある瞬間、A,B,C 各分子の数がそれぞれ N_A, N_B, N_C であったとする。反応速度があまり速くないとする。そして、ギブスの自由エネルギーを $G = G(T, p, N_A, N_B, N_C)$ とする。反応の進行により、各分子の数は変化する。式(6.76)より、C 分子が 1 個増せば、A,B 分子はそれぞれ 1 個ずつ減ることに注意して、 T, p が一定のもとでの反応で C 分子が増した時の G の変化を求める。

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{N_B, N_C} dN_A + \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{N_A, N_C} dN_B + \left(\frac{\partial G}{\partial N_C} \right)_{N_A, N_B} dN_C$$

より、 $\frac{dG}{dN_C}$ を求め、化学平衡の条件式を求めよ。P189, P190(6.78)

- (4 3) 式(6.76)で A,B は 1 原子分子、C は 2 原子分子 AB の気体であるとし、その化学平衡を考える。式(6.52)より A 分子の化学ポテンシャルは式(6.79)で与えられる。B も同様。AB 分子の $\mu_{AB}(T, p, c_{AB})$ を求める。質量 m_{AB} 、濃度 c_{AB} 、分子結合のエネルギーを ε_b とし、さらに 2 原子分子であるから、これに分子回転からの寄与の式(4.57)を加えて $\mu_{AB}(T, p, c_{AB})$ を求めよ。P190(6.80)

- (4 4) (4 3) の答えを化学平衡の条件の式(6.78)に代入し、 $\frac{c_{AB}}{c_A c_B}$ を求めよ。P190(6.81)

§ 6.6

- (4 5) グランドカノニカル分布の注目する系が、粒子数 N 、エネルギー E のひとつの量子状態にある確率 $P(N, E)$ を表せ。P193(6.90)

- (4 6) 大分配関数 $\Xi(T, \mu)$ の表式を表せ。P193(6.91)

- (4 7) 粒子数 N が与えられた時の分配関数 $Z(N, T) = \sum_n \exp \left[-\frac{1}{k_B T} E_n(N) \right]$ を用いて、

$\Xi(T, \mu)$ を表せ。P193(6.93)

- (4 8) 開いた系（グランドカノニカル分布）で、系の粒子数が N である確率 $P(N)$ の式を表せ。P193(6.94)

- (4 9) (4 8) の答えを用いて、粒子数の平均値 \bar{N} を表せ。また $\Xi(T, \mu)$ の表式(6.93)を μ で微分した式を考えて、 \bar{N} を表せ。P193(6.95), P194(6.96)

- (5 0) 粒子数のゆらぎ $\overline{(N - \bar{N})^2}$ は、粒子数についての平均値 \bar{N}, \bar{N}^2 を用いてどう表されるかを答えよ。系の体積を V 、平均の粒子密度を ρ とすれば、 $\bar{N} = \rho V$ である。 ρ と \bar{N} を用いて $\overline{(N - \bar{N})^2}$ を表せ。P194(6.97)

第 7 章

§ 7.1

- (1) 2 粒子の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は、粒子 1 が運動量 \mathbf{p} で、粒子 2 が運動量 \mathbf{p}' で運動している状態を表すとする。2 粒子が区別できないとしたら、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と粒子を入れ替えた $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ は同じ状態を表し、同じ関数でなければならない。ただし、波動関数は因子 $e^{i\alpha}$ がついても異なる状態を表さない。これより、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ の関係式を表せ。

P198

- (2) (1) の答えの式で変数 \mathbf{r}_1 を \mathbf{r}_2 に、 \mathbf{r}_2 を \mathbf{r}_1 におきかえた式を表し、これより $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ の関係式を表せ。P198(7.1)
- (3) (2) の答えの \pm はフェルミ、ボースどちらに対応するか答えよ。P198
- (4) パウリ原理を説明せよ。P200
- (5) 複合粒子について、偶数個のフェルミ粒子を含む時、奇数個のフェルミ粒子を含む時は、それぞれフェルミ、ボースどちらの粒子として振舞うか答えよ。P201

§ 7.2

- (6) 同種粒子系では粒子が区別できないから、全体の状態は、1 粒子量子状態をそれぞれいくつずつの粒子が占めているかをみることで定まる。1 粒子の量子状態に番号をつけ、量子状態 i を占める粒子数を n_i とすれば、無限の数列 $\{n_i\} = (n_1, n_2, n_3 \dots)$ が全体の量子状態を定める「量子数」である。全粒子数を N とすれば $N = \sum_i n_i$ 。量子状態 i のエネルギーを ε_i とすれば、全エネルギー E は $E = \sum_i \varepsilon_i n_i$ と表される。このように、量子状態を 1 粒子状態を占める粒子数で表すことを、粒子数表示という。これについて、粒子分布の粗視化をする。1 粒子状態をグループに分け、 l 番目のグループに属する状態の数を M_l 、そのエネルギーを E_l 、そこを占める粒子の数を N_l とする。

$\sum_l N_l = N, \sum_l E_l N_l = E$ である。粒子分布 $\{N_l\} = (N_1, N_2 \dots)$ は、全系の量子状態を多数含む粗視化された状態を指定する変数である。この (6) ~ (12) で、最も実現確率の高い粒子分布を系のエントロピー最大より求め、量子状態 i を占める粒子数の平均

値 $\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} \pm 1}$ ((+)フェルミ、(-)ボース)を導出する。まずは、グループ l に N_l 個の

粒子が存在するとき、ミクロに見た 1 粒子量子状態への粒子の分布の仕方の数 $W_l^{(F)}$ (フェルミ粒子の時) を求めよ。P203(7.14)

- (7) $W_l^{(B)}$ (ボース粒子の時) を求めよ。P203(7.15)
- (8) 粒子分布が $\{N_l\}$ のときの全系の量子状態の数 $W_F(\{N_l\}), W_B(\{N_l\})$ を求めよ。そしてフェルミ、ボースのエントロピー $S_F(\{N_l\}), S_B(\{N_l\})$ を求めよ。P203(7.16)~(7.19)

- (9) (8) で求めたエントロピー S を、式(7.11), 式(7.12)の全粒子数 N 、全エネルギー E が一定という条件のもとで最大にし、熱平衡における粒子分布を定める。ラグランジュの未定係数法として $\tilde{S}(\{N_l\})$ を求め、グループ l に属する 1 つの 1 粒子量子状態を占める平均粒子数 $\frac{N_l}{M_l}$ を求めよ。P204(7.22)
- (10) あとは α, β を求めれば、 \bar{n}_i が求まりそう。式(7.20)の S を N, E で微分すると α, β が求まる。 $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E, \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N$ を N_l が N, E の関数であることに注意して求め、それらを α, β を用いて表せ。P205(7.25)(7.26)
- (11) (10) の答えの $\sum_l \left(\frac{\partial N_l}{\partial N}\right)_E$ や $\sum_l E_l \left(\frac{\partial N_l}{\partial N}\right)_E$ や $\sum_l \left(\frac{\partial N_l}{\partial E}\right)_N$ や $\sum_l E_l \left(\frac{\partial N_l}{\partial E}\right)_N$ を求めて、代入すると α, β が決まる。そこで式(7.11), 式(7.12)の両辺を N, E で微分し、これらを求めよ。 N_l は N, E の関数。また α, β を求めよ。P205(7.27)~(7.29)
- (12) こうして得られた $\frac{N_l}{M_l}$ について、以下を適用する。量子状態 i がグループ l に属するとする。そして、 $\varepsilon_i \cong E_l$ として i を占める粒子数の平均値 \bar{n}_i を表せ。P205(7.30)
- (13) (12) の \bar{n}_i で(+)のときフェルミ分布、(-)のときボース分布である。この \bar{n}_i は高温のとき、各粒子は高いエネルギーを持ち、多くの量子状態に広く分布し、 $\bar{n}_i \ll 1$ となる。このことは、式(7.30)で分母の第1項が大きく、第2項の ± 1 は無視できることを表す。このときの \bar{n}_i (ボルツマン分布) を求めよ。P206(7.31)
- ### § 7.3
- (14) 理想フェルミ気体、理想ボース気体の大分配関数を求め、式(7.36)、式(7.37)を導出する。大分配関数は式(6.91)で与えられる。式(6.91)はすべての量子状態についての和である。全系の量子状態は式(7.6)の $\{n_i\}$ で指定されることと、粒子数、エネルギーが式(7.9), 式(7.10)で表されることを用いて、この大分配関数 $\Xi(T, \mu)$ の式を表せ。P207(7.32)
- (15) (14) の答えの \sum の展開を進め、フェルミ粒子の $\Xi(T, \mu)$ を求めよ。P208(7.34)
- (16) ボース粒子の $\Xi(T, \mu)$ を求めよ。P208(7.34)
- (17) 式(7.34)の Ξ より、1 粒子量子状態 j を占める粒子数 n_j の平均値を求める。全系が量子状態 $\{n_i\}$ にある確率は式(7.35)である。 n_j の平均値を求める式を表せ。 P208
- (18) (17) の和も式(7.32)と同様に、各 n_i についての独立な和に変えることができる。和は $i \neq j$ の時は式(7.34)と同じになり、 $\Xi(T, \mu)$ の対応する因子と打ち消し合う。 n_j についての和を求め、 \bar{n}_j をフェルミ、ボースの時、両方表せ。P208(7.36), P209(7.37)
- (19) 理想気体では、ひとつの 1 粒子状態を占める粒子について、グランドカノニカル分布が適用できる。状態 j を占める粒子数が n_j である確率 $p(n_j)$ を求め、その分母を $\xi(T, \mu)$ としてそれを表せ。P209(7.38)(7.39)

§ 7.4

- (20) 理想フェルミ気体が温度 T 、化学ポテンシャル μ のとき、エネルギーが ε の1粒子量子状態を占める粒子の平均数は、 $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}$ (フェルミ分布関数) で与えられる。絶対零度での $f(\varepsilon) - \varepsilon$ グラフを求める。 $T = 0$ で粒子系はエネルギーの最も低い基底状態で、1粒子状態にエネルギーの低い方から順に粒子を詰めた状態(図 7-1)である。 $f(\varepsilon) - \varepsilon$ グラフを求めよ。P210(7.42), 図 7-2
- (21) 理想フェルミ気体の1粒子状態の運動量空間における密度を考える。スピンを考慮して、体積 V の容器に入ったこの粒子系について、1粒子状態がいくらの密度で分布しているか答えよ。P210
- (22) (20) の答えより、図 7-3 のように $T = 0$ では粒子は運動量空間の原点を中心に描いた球の内部の状態を満たす。その球をフェルミ球とよぶ。これより、球面上の状態のエネルギー (フェルミエネルギー) ε_F を求めよ。そして、 $T = 0$ における化学ポテンシャル μ を求めよ。P211(7.44)(7.45)
- (23) 有限温度、ただし $k_B T \ll \mu$ の低温のフェルミ気体を考える。 $\varepsilon < \mu$ での $f(\varepsilon)$ 、 $\varepsilon > \mu$ での $f(\varepsilon)$ 、 $f(\mu)$ を考え、 $f(\varepsilon) - \varepsilon$ グラフのおおよその形を求めよ。P210 図 7-2
- (24) 低温でのフェルミ気体の化学ポテンシャルを T の関数として求める。 $\sum_i f(\varepsilon_i) = N$ より求める。この和は全ての量子状態についての和である。これを積分で表すことを考える。1粒子状態の状態密度を $D(\varepsilon)$ として積分で表せ。P212(7.47)
- (25) $k_B T \ll \mu$ の低温の場合に式(7.47)を計算する。まず $N(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon D(\varepsilon') d\varepsilon'$ とおくと $D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ である。これより式(7.47)を部分積分し、第1項はいくらになるか求めよ。P212
- (26) 第2項の $-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ を求めよ。そして、 $-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} - \varepsilon$ のグラフはどういう形になるか答えよ。P212(7.50)
- (27) (26) の答えより、幅 $k_B T$ の中での $N(\varepsilon)$ の変化は小さいとして、 $N(\varepsilon)$ を $\varepsilon = \mu$ のまわりで展開することができる。展開を2次まで求めよ。またこれを(25)の答えの第2項の積分に代入せよ。積分には $\varepsilon = \mu$ の近くの領域しか効かないから、積分の下限は $-\infty$ におきかえてよい。 $-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ は式(7.50)より $\varepsilon - \mu$ の偶関数である。以上より、第2項の第2項はいくらになるか答えよ。P213
- (28) (27) の第2項の第1項の積分を求めよ。P213

(29) (27) の第2項の第3項については、 $\frac{d^2N}{d\varepsilon^2} = \frac{dD}{d\varepsilon}$ を適用する。引き続き、 I は

$$I \cong N(\mu) + \frac{1}{2} \left(\frac{dD}{d\varepsilon} \right)_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] d\varepsilon$$

となる。この第2項の積分を積分公式(A.10)を用いて求めよ。P213

(30) I の第1項の μ について、低温では絶対零度の化学ポテンシャルの μ_0 からの変化も小さい。これより、 $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$ とにおいて展開して表し、 I を表せ。P213(7.51)

(31) (30) の I について、 $\mu \simeq \mu_0$ より $\left(\frac{dD}{d\varepsilon} \right)_{\mu} = \left(\frac{dD}{d\varepsilon} \right)_{\mu_0}$ とする。 $N(\mu_0)$ は式(7.48)より N である。 I を式(7.47)に適用し $\Delta\mu$ を求め、 $\mu(T)$ を求めよ。P213(7.53)

(32) 式(7.53)の $\left(\frac{dD}{d\varepsilon} \right)_{\mu_0}$, $D(\mu_0)$ を求める。体積 V の容器に入った自由粒子系を考え、スピンも考慮して、式(2.21)から求めよ。そして、 $\mu(T)$ を表せ。P214(7.56)

(33) フェルミ粒子系のエネルギーの熱平衡における値は $E = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i = \sum_i \varepsilon_i f(\varepsilon_i)$ である。これを積分で表せ。P214(7.58)

(34) (33) の続きで、容器に入った理想フェルミ気体の $T = 0$ におけるエネルギー E_0 を求めよ。そして、 ε_F に式(7.44)を代入し、 E_0 を表せ。P214(7.59), P215(7.60)

(35) (34) の答えより、 $T = 0$ における理想フェルミ気体の圧力 p を求めよ。P215(7.61)

(36) 低温におけるエネルギーを求める。式(7.47)の場合と同様に行うことができる。 $G(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \varepsilon' D(\varepsilon') d\varepsilon'$ とおき、前の計算で $N(\varepsilon)$ を $G(\varepsilon)$ でおきかえて、 $\int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$ を表せ。 $G(\mu_0)$ は、 $T = 0$ におけるエネルギー E_0 である。そして $\Delta\mu$ は式(7.52)である。

$\left(\frac{dG}{d\varepsilon} \right)_{\mu_0}$, $\left(\frac{d^2G}{d\varepsilon^2} \right)_{\mu_0}$ を表して、 $E(T)$ を表せ。また、自由粒子系での $E(T)$ も式(7.54)を使って求めよ。P215(7.65), P216(7.66)

(37) フェルミ粒子系の低温における比熱 C を(36)の答えの式(7.65)より求めよ。また、自由粒子系での比熱 C も求めよ。P216(7.67)(7.68)

(38) フェルミ粒子系の低温におけるエネルギーは T^2 に比例して増加し、その結果、比熱は低温で T に比例する。 $T = 0$ から温度が上昇すると粒子分布は図 7-2 のように変化する。熱的な励起によって粒子は $k_B T$ の程度のエネルギーを得るが、底の方の量子状態にある粒子は、パウリ原理により励起されない。温度上昇によるエネルギーの増加 ΔE を、励起される粒子の数を求め、求めよ。これより比熱は T に比例する。P216

(39) (38) のようにフェルミ粒子系は $k_B T \ll \varepsilon_F$ となる低温で、フェルミ統計に特徴的な量子効果(フェルミ縮退)を示す。フェルミ縮退が現れる目安の温度 T_F (フェルミ温度)を求めよ。P217(7.69)(7.70)

(40) 金属の比熱は、低温では電子による寄与 γT と、格子振動による寄与 αT^3 の和である。

$\frac{C}{T} - T^2$ グラフを表せ。P218 図 7-5

§ 7.5

(41) 理想ボース気体が温度 T 、化学ポテンシャル μ のとき、エネルギーが ε の1粒子量子状態を占める粒子の平均数は、 $g(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1}$ である。ボース分布関数 $g(\varepsilon)$ は粒子数を表すから、正でなければならない。これより、化学ポテンシャル μ はどういう値でなければならないか答えよ。P219(7.72)

(42) $T \rightarrow 0$ で化学ポテンシャルがいくらになるか求める。ボース粒子はひとつの1粒子状態を何個でも占めることができるから、粒子数を N として $T \rightarrow 0$ で

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} N(\varepsilon = 0) \\ 0(\varepsilon > 0) \end{cases} \text{ である。これより } T \rightarrow 0 \text{ での } \mu \text{ を求めよ。P220(7.74)}$$

(43) 低温での理想ボース気体の化学ポテンシャルが、あとで見る T_c に対して、 $T < T_c$ で $\mu = 0$ 、 $T > T_c$ で $\mu < 0$ となることを求める。理想ボース気体について μ は、 $\int_0^\infty D(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = N$ より決められる。体積 V の容器に入ったスピン0の自由粒子の

$$\text{場合、状態密度は } D(\varepsilon) = \frac{Vm^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \text{ であるから、 } \frac{Vm^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1} d\varepsilon = N \text{ である。}$$

この式を $\frac{\mu}{k_B T} = \alpha$ とおき、積分変数を $\frac{\varepsilon}{k_B T} = x$ に変えた式にせよ。P220(7.79)

(44) $I(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-\alpha} - 1} dx$ は、 $\alpha < 0$ の領域で α の増加関数である。 $I(0)$ は有限な値である。

$$\text{これらより } \frac{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3}{(mk_B T)^{\frac{3}{2}}} \frac{N}{V} > I(0) \text{ となる低温では、式(7.79)を満たす } \alpha \text{ (つまり } \mu) \text{ が存在し}$$

ない。その温度についての不等式を $T < T_c$ と表すとする。この温度 T_c を求めよ。

P221(7.84)

(45) 本当は $T < T_c$ で μ が存在しないのではなく、(43)の冒頭で述べた通り $T < T_c$ で $\mu = 0$ であり、これを導く。低温の理想ボース気体の μ を次のように考える。

$T = 0$ で全粒子は $\varepsilon = 0$ (状態0) を占めていた。温度が上がると、粒子は状態0からエネルギーの高い状態へ励起される。しかし状態0を占めていた N 個の粒子がすべて瞬時に励起されるわけではなく、状態0にマクロな数の粒子が残っている。

その数は $g(0) = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1}$ である。これがマクロな数であることから、 μ は $T = 0$ から引き続き0のままであることを示せ。P221

- (46) 全粒子数を与えるはずの式(7.78)は、 $\varepsilon = 0$ の1点は積分の値には寄与しない。つまり $\varepsilon = 0$ の状態の粒子数が含まれない。これがいえるから(44)の $T < T_c$ で μ が存在しないことが誤り。 $\mu = 0$ とした式(7.78)の左辺は、低温で状態0以外のエネルギーの高い状態を占める粒子数で、これを $N'(T)$ とする。 $N'(T)$ を T_c を用いて表せ。またこれより、状態0を占める粒子数 $N_0(T)$ も求めよ。P222(7.86)(7.87)
- 式(7.87)より、 $T = T_c$ で N_0 は消失する。 μ は $T < T_c$ で0、 $T > T_c$ では $\mu < 0$ となる。この現象は、運動量空間における粒子分布でみると、 $T > T_c$ では連続的な分布だったのが、温度を下げると $T = T_c$ から原点にマクロな粒子が集まり始め、 $T = 0$ で全粒子が原点に集まるものである（ボースーアインシュタイン凝縮）。
- (47) 低温での理想ボース気体のエネルギーを求める。状態0はエネルギーに寄与しないから、エネルギーは積分 $\int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$ で計算してよい。 $T < T_c$ では、 $\mu = 0$ としてよく、それより E を求めて、 $T^{\frac{5}{2}}$ に比例することを示せ。P223(7.89)
- (48) (47)の答えより比熱 C を求めよ。P223(7.92)

第8章

§8.1

- (1) 3次元のイジング模型を考える。相互作用定数を J とする。 $J > 0$ ではスピンを同じ向きに、 $J < 0$ であれば逆向きに揃える働きをする。スピン変数 s_i について、 $s_i = 1$ がスピン上向き、 $s_i = -1$ がスピン下向きの状態を表すとする。隣接したスピン間の相互作用のエネルギーを表し、全系のエネルギー H の式も表せ。P230(8.1)

この節では $J > 0$ の場合を考える。

- (2) スピンの配列が温度とともにどう変わるかを、定性的に考える。熱平衡状態は $F = E - TS$ を最小にする状態である。低温ではエネルギー E を小さくする状態が、高温ではエントロピー S を大きくする状態が実現する。これより、スピンの配列の変化を述べよ。P231

強磁性体($J > 0$)では、低温で原子の磁気モーメントが相互作用により1方向に揃い、磁場が掛かってなくても磁化を生じる。この外部から磁場が加わっていない状態でもつ磁化を「自発磁化」という。強磁性体は温度を上げると、ある温度(キュリー温度)で相転移を起こし、自発磁化を失う。

- (3) 全スピンの数を N 、上向き、下向きのスピンの数を N_+ 、 N_- とすれば、 $N = N_+ + N_-$ である。 $M = N_+ - N_-$ として、1スピン当たりの磁化 m を表せ。P231(8.4)

これからは、この m を磁化と呼ぶ。

- (4) 熱平衡における磁化の平均値を求めることを考える。自由エネルギーを磁化 m の関数として表し、自由エネルギー最小を考えて、磁化の熱平衡値を求める。 $F = E - TS$ について、まずエントロピー S を求めよ。そして、それを磁化 m で表せ。P232(8.5)

- (5) 次にエネルギー E を計算する。隣接する1対のスピン (i, j) に注目して、 (\uparrow, \uparrow) , (\downarrow, \downarrow) , (\uparrow, \downarrow) , (\downarrow, \uparrow) になる確率をそれぞれ求めよ。そして、
(各確率) \times (その1対のエネルギー) の和より、1対のスピンエネルギーの平均値を求め、磁化 m で表せ。P233

- (6) (5)の答えより、系全体のエネルギーを表す。1つのスピんに隣接するスピンの数を z として、隣接するスピン対の総数を全スピンの数 N と z で表せ。そして、系全体のエネルギー E を求めよ。P233(8.7)

- (7) (4)、(6)の答えより、自由エネルギーを磁化 m の関数として表せ。また、 m が小さいとし、第2項を m について4次まで展開せよ。そして、 $F - m$ グラフを $T_c = \frac{zJ}{k_B}$ とし

て、 $T = 0, T < T_c, T = T_c, T > T_c$ の場合について求めよ。P233(8.9), P234 図8-2

- (8) $F - m$ グラフより、 $T \geq T_c$ では $m = 0$ が F の極小で磁化の熱平衡値。 $T < T_c$ では、 $m = \pm m_0$ が F の極小で熱平衡値である。熱平衡の m を求めることを考える。式(8.8)の自由エネルギー $F(m)$ を微分し、式(8.11)を導け。P234

(9) 式(8.11)をグラフで考えて、熱平衡の m は、温度によってどうなるかということを考

える。 $x = \frac{T_c}{T}m$ とおき、 $m = \tanh x$ と $m = \frac{T}{T_c}x$ との交点を考えて答えよ。また、 $T \rightarrow 0$

の m の値も答えよ。P235

(10) (8)では式(8.8)の $F(m)$ を微分したが、温度が T_c の近くでは、熱平衡の m も0に近く、 $F(m)$ は式(8.9)で考察できるとする。それより、式(8.9)を m で微分し、 m_0 を求めよ。

また、熱平衡時の磁化 m の $m-T$ グラフを求めよ。P235(8.12), P236 図 8-4(a)

図 8-4(a)より、絶対零度で $|m_0| = 1$ 、すなわちスピンの1方向に揃った状態が実現し、磁化は温度の上昇とともに減少して、 T_c で消失する。 T_c は、系の性質が秩序相から無秩序相へ変化する境目の温度であり、転移点である。

(11) 上の問題の続きで、エネルギーとエントロピーを求める。転移点の近くでの E と S 、転移点より高温での E, S を求める。転移点の近くでの E を式(8.12)を式(8.7)に代入して求めよ。P236(8.13)

(12) (11)の続きで、転移点近くでのエントロピー S を、 m が小さいとして、式(8.5)を m で展開した式に式(8.12)を代入して求めよ。P236(8.14)

(13) (11)の続きで、転移点より高温での E と S を求めよ。P236(8.15)

(14) (13)の答えなどより、 $E-T$ グラフ、 $S-T$ グラフを、

$T = 0, 0 < T < T_c, T = T_c, T_c < T$ の場合をよく考えて求めよ。P236 図 8-4(b)(c)

(15) 比熱のグラフを求める。 T が T_c に近い時の比熱 C を、式(8.13)または式(8.14)より考えて求めよ。そして、 $C-T$ グラフを $T = 0, 0 < T < T_c, T = T_c, T_c < T$ の場合を考えて求めよ。P236 図 8-4(d), P237(8.17)

§ 8.2

(16) $J < 0$ の反強磁性体を考える。 $T = 0$ でスピン配列は、図 8-5 のようになる。有限温度ではどうなるかを考える。格子は、すべての格子点を2つのグループA, Bに、Aグループの格子点の隣接格子点はBグループ、Bグループの格子点の隣接格子点はAグループ、というように分離できる構造とする。各グループの格子点の全体を副格子という。A副格子上の上向きスピン、下向きスピンの数をそれぞれ N_{A+}, N_{A-} とすると、A副格子の磁化 m_A はどう表されるか答えよ。P239(8.18)

(17) $T = 0$ のスピン配列では $m_A = 1, m_B = -1$ である。温度が上昇するとA副格子、B副格子の磁化は平均として逆向きを保ちながら、磁化の大きさは次第に減少すると思われる。そこで、 $m_A = m, m_B = -m$ とおいてみる。そして、1対のスピンのエネルギーの平均値を求め、全体のエネルギー E を求めよ。P240(8.19)

- (18) 反強磁性体のエントロピー S を求める。A 副格子、B 副格子に分けて求めて加える。
 A 副格子のエントロピーを式(8.18)の $m_A = m$ を用いて表し、B 副格子のエントロピーと足して、全体の S を求めよ。P240
 これより、自由エネルギーは J を $|J|$ におきかえる以外、式(8.8)と全く同じである。異なるのは秩序パラメーター m の表す物理量のみである。したがって、この反強磁性体では、強磁性体の場合とほとんど同じ現象が見られることになる。
- (19) 副格子の磁化は図 8-4(a)のように温度変化する。転移点 T_N を求めよ。P240(8.20)
 反強磁性体の転移点をネール点という。
- (20) 2 種類の金属 A,B が原子数にして 1:1 の割合で混じりあった合金を考える。隣りあった原子間には相互作用が働いているとする。A 原子—A 原子対のエネルギーを ϕ_{AA} 、B 原子—B 原子対のエネルギーを ϕ_{BB} 、A 原子—B 原子対のエネルギーを ϕ_{AB} とする。ここで A,B 原子の存在を表す変数 n_{Ai}, n_{Bi} を次のように導入する。

$$n_{Ai} = \begin{cases} 1(\text{格子点 } i \text{ に A 原子がある}) \\ 0(\text{格子点 } i \text{ に A 原子がない}) \end{cases} \quad n_{Bi} = \begin{cases} 1(\text{格子点 } i \text{ に B 原子がある}) \\ 0(\text{格子点 } i \text{ に B 原子がない}) \end{cases}$$
 $n_{Ai} + n_{Bi}$ を求めよ。P241(8.22)
- (21) 原子の総数を N として、 $\sum_i n_{Ai}, \sum_i n_{Bi}$ を求めよ。P241(8.23)
- (22) 変数 n_{Ai}, n_{Bi} を用いて、格子点 i, j 間の相互作用エネルギーを表せ。P241(8.24)
- (23) (22) の続きで、次のスピン変数

$$s_i = \begin{cases} 1(\text{格子点 } i \text{ に A 原子がある}) \\ -1(\text{格子点 } i \text{ に B 原子がある}) \end{cases}$$
 を使って、 n_{Ai}, n_{Bi} を表せ。P241(8.26)
- (24) (23) の s_i を用いて、式(8.23)を満たすための式を表せ。P242(8.27)
- (25) 式(8.26)を式(8.24)に代入し、すべての対について加え合わせ、全系のエネルギー H を表せ。式(8.27)を用い、定数項は省け。P242(8.28)(8.29)
- (26) 式(8.28)もイジング模型で、 $\phi_{AB} < \frac{1}{2}(\phi_{AA} + \phi_{BB})$ のときは反強磁性的である。
 図 8-5 と同じような考え方より、 $T = 0$ で A,B 原子の交互の配列が実現する。転移点は $T_C = \frac{1}{k_B} z \phi$ である。 $\phi_{AB} > \frac{1}{2}(\phi_{AA} + \phi_{BB})$ のときは強磁性的である。このとき、式(8.27)の制限があることより、 $T = 0$ でどのようなスピン配列をとると考えられるか答えよ。P242 図 8-7(b)
- (27) 気体—液体の相転移の問題をイジング模型で扱う。分子の空間的な分布を考えると、図 8-8 のように空間を小さな領域に分ける。分子の存在を表す変数 n_i を

$$n_i = \begin{cases} 1(\text{格子点 } i \text{ に分子があるとき}) \\ 0(\text{格子点 } i \text{ に分子がないとき}) \end{cases}$$
 により導入する。
 分子の総数を N_m とすれば、これは n_i でどう表されるか求めよ。P244(8.34)

(28) (27)の続きで、分子間の引力は、分子が隣り合う領域にあるとエネルギーが $\varepsilon(>0)$ だけ下がる、として取り入れる。隣りあう領域 i, j について、引力相互作用のエネルギーを求め、全エネルギー H を表せ。P244(8.35)(8.36)

(29) 続きで、スピン変数 s_i を $s_i = 2n_i - 1, n_i = \frac{1}{2}(s_i + 1)$ により導入する。式(8.34)の制限を、領域の総数を N として s_i で表せ。 s_i は次のものである。

$$s_i = \begin{cases} 1 & (\text{格子点 } i \text{ に分子があるとき}) \\ -1 & (\text{格子点 } i \text{ に分子がないとき}) \end{cases} \quad \text{P244(8.39)}$$

(30) 式(8.37)により、(28)で求めたエネルギーをスピン変数で表せ。P244(8.40)

$\varepsilon > 0$ より気体—液体のモデルは強磁性イジング模型である。この場合も式(8.39)の制限があるため、 $T = 0$ でも全スピンの1方向に揃うことはできない。 $\phi < 0$ の合金の場合と同様に、スピン上向きとスピン下向きの領域に分かれることになる。スピン上向きの領域は分子が密に存在する($n_i = 1$)の領域であり、下向きの領域は分子がまったく存在しない($n_i = 0$)真空領域である。これは $T = 0$ では分子は1カ所に集まり、液体になることを示している。

(31) 温度が上がると磁化は、図8-4(a)のように減少する。温度変化する磁化の大きさを $m(T)$ とする。分子数の密度 $n(T)$ を、式(8.37)より、上向き領域と下向き領域について $m(T)$ で表せ。P245(8.41)

(32) 続きで、系は密度の高い領域(液相)と低い領域(気相)に2相分離している。

$m(T)$ は $T_c = \frac{z\varepsilon}{4k_B}$ で0になるから、この温度で密度差は消失するとし、 $n-T$ グラフを

液体と気体について求めよ。P245 図8-9

§ 8.3

(33) ハミルトニアンが、式(8.1)で与えられる強磁性イジング模型($J > 0$)を分子場近似で考える。ひとつのスピン s_i に注目し、式(8.1)のうち s_i が関係する部分だけを書き、分子場近似を適用するための式の形にせよ。P246(8.43)

(34) (33)の答えで、各 s_j を平均値 m におきかえて、エネルギーを磁場(分子場)中のスピンのエネルギーと見なす。この分子場 h_M を求めよ。P246(8.44)

(35) (33)の問題を磁場中の1個のスピンの問題(2-5節)と同じように考え、式(2.109)より、熱平衡における s_i の平均値を求めよ。P246(8.45)

(36) (35)の答えより、この m を求める関係式を求めよ。P246(8.46)

- (37) イジング模型では、スピンは1方向のみを向くとし、しかもその値は ± 1 のみをとるとした。スピンをベクトル \mathbf{S} で表し、その1方向の成分のとりうる値を $-S, -S+1, \dots, S-1, S$ とする。隣り合うスピン $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ の相互作用のエネルギーを $-K\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ ($K > 0$)とする。全系のハミルトニアンは $H = -K \sum_{(i,j)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ である。この系をハイゼンベルク模型という。これに分子場近似を適用する。ひとつのスピン \mathbf{S}_i に注目し、ハミルトニアンのうち \mathbf{S}_i に関係する部分を書き出し H_i とする。 \mathbf{S}_j を平均値 \mathbf{m} におきかえ、この H_i と分子場 \mathbf{h}_M を求めよ。P248(8.50)
- (38) S_i の平均値 \bar{S}_i について、 $\bar{S}_i = k_B T \frac{d}{dh_M} \log \left[\sum_{p=-S}^S e^{\frac{ph_M}{k_B T}} \right]$ を導け。P248
- (39) (38) で導いた式の(右辺)の \sum を展開し、式(8.53)のブリルアン関数を参考にして \bar{S}_i を表せ。そして、 $\bar{S}_i = m$ において式(8.52)を導け。P248(8.52)
- (40) 式(8.52)をグラフで考えて解く。 $B_S(x)$ の原点における勾配は $\frac{(S+1)}{3S}$ として、転移点 T_c を求めよ。また $\lim_{x \rightarrow \pm \infty} B_S(x) = \pm 1$ より考えて、 $T = 0$ での m を求めよ。P248(8.54)
分子場近似は相互作用するスピンの数が多いほど成り立つ。
- (41) 1次元イジング模型では、有限温度で秩序相が存在せず、磁化が消失してしまう理由を述べよ。P250, P251

§ 8.4

- (42) スピン間の相関を取り入れるベレー近似を考える。注目するスピンと隣接スピンの相互作用は J で表されたとする。隣接スピンのさらにその隣のスピンの相互作用を考える。この相互作用は分子場近似の分子場のように、隣接スピンに加わる「有効磁場」として考える。中心のスピンを s_0 、隣接スピンを s_i ($i = 1, 2, \dots, z$)、隣接スピンにかかる磁場を \mathbf{h} 、 s_0 にも磁場 \mathbf{h}_0 が掛かっているとすると、ハミルトニアンのうち、中心のスピンと隣接スピンに関係する部分を表せ。P251(8.55)
この後、スピンの平均値を求め、転移点を求める。
- (43) (42) の答えのハミルトニアンについて、分配関数 Z を求めよ。P252(8.56)
- (44) s_0 の平均値 $\langle s_0 \rangle$ を、分配関数を用いてまず表せ。そしてその $\langle s_0 \rangle$ を、式(8.56)により微分ののちに $\mathbf{h}_0 = 0$ において求めよ。P252(8.57)
- (45) s_i の平均値 $\langle s_i \rangle$ を(44)と同じようにして求めよ。P252(8.58)
- (46) 中心のスピンと隣接スピンは同じもので、両者に区別はない。したがって、 $\langle s_0 \rangle = \langle s_i \rangle$ が成り立つ。この関係が成り立つ条件を表せ。P253(8.60)
- (47) 式(8.60)を \mathbf{h} が小さいとして展開し、 \mathbf{h}^3 の項まで残せ。P253(8.61)
- (48) 式(8.61)が $\mathbf{h} = 0$ 以外の解をもつための条件を求めよ。そしてそれを温度について書き、転移点 T_c を求めよ。P253(8.62)
- (49) ベレー近似の特徴を式(8.62)より、 $z = 2$ のとき、 $z \rightarrow \infty$ のときを答えよ。また一般的に、分子場近似の転移点とこの転移点はどちらが高いか答えよ。P253(1)(2)(3)

- (50) 次にスピンの積の平均値 $\langle s_0 s_i \rangle$ の式を表せ。P254
- (51) 式(8.56)の分配関数を、 $h_0 = 0$ 、そして $T > T_c (h = 0)$ として求めて、その時の $\langle s_0 s_i \rangle$ を求めよ。P254(8.63)(8.64)
- これは、 s_0 が上を向けば s_i も上を向きやすく、 s_0 が下を向けば s_i も下を向きやすいから、 $T > T_c$ でも積の平均は正になることを表す。
- (52) ベーテ近似のエネルギーは、 $E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle s_i s_j \rangle$ であると考えて、表せ。そして $T > T_c$ での比熱も考えて $C - T$ グラフを描け。P254(8.65), P255 図 8-12
- よってスピンの相関を考えると比熱は $T > T_c$ でも0にならない。

§ 8.5

- (53) これまでの相転移では、秩序パラメーター m が $T > T_c$ で0、 $T < T_c$ でマクロな値になる、という特徴があった。これより自由エネルギーは、秩序パラメーターのどのような関数でなければならないかを考える。系は m の正負について対称であるとする。つまり自由エネルギー $F(m)$ は m の偶関数でなければならない。相転移の起き方を知るには、転移点の近くの温度領域に注目する。そこでは m は小さい。これより $F(m)$ は m を用いてどう表されるか求めよ。P256(8.66)
- (54) 式(8.66)の F_0 と A, B は温度に依存する。 $T > T_c, T < T_c$ で A の正負はどうなるか答えよ。P256
- よって A は、 T_c の近くで $A = A_0(T - T_c)$ と書ける。
- (55) 以上の考察から、 $F(m)$ を表し、 $\frac{dF}{dm} = 0$ より得られる m を求めよ。P256(8.68)(8.69)
- (56) 強磁性イジング模型に磁場が加わった場合を考える。磁場は各スピンにかかるとする。全スピン数を N とする。また、スピンの磁気モーメントを μ 、磁場を H 、 $h = \mu H$ とする。自由エネルギー $F(m, h)$ を、式(8.68)と考え合わせて表せ。P257(8.73)
- (57) (56)の答えより、磁場中の強磁性イジング模型の熱平衡の磁化 m_h を求める。 $T > T_c$ では、 h の1次までの近似では m^3 の項を無視できるとして求めよ。P258(8.75)
- (58) (57)の答えより、磁化率 χ を求め、転移点で発散することを示せ。P258(8.76)
- (59) $T < T_c$ では、 $h = 0$ のときの磁化を m_0 として、 $m_h = m_0 + \Delta m$ において式(8.74)に代入し、 h の1次までの近似として Δm を求めよ。P258(8.77)
- (60) (59)の答えと、秩序相における磁化率の定義式(8.78)より、磁化率 χ を求めよ。P258(8.79)
- (61) (58)と(60)の結果より、 $\chi - T$ グラフを求めよ。P259 図 8-14
- これより、温度が低温側から転移点に近づいても、高温側から転移点に近づいても、磁化率 χ は発散する。しかし、磁化そのものは無限大ではない。式(8.74)で $T = T_c$ と置けば、 $m_h = \left(\frac{Nh}{4B}\right)^{\frac{1}{3}}$ より。

(6 2) あるパラメーター x が x_0 という値をとる確率 $P(x_0)$ は、式(3.50)、式(3.52)より、部分平衡の自由エネルギー $F(x)$ を使って、どう表されるか求めよ。P259(8.81)

(6 3) これより、磁場 h の中で磁化が m という値をとる確率 $P(m)$ は、式(8.73)の自由エネルギーを使って、 $P(m) \propto \exp\left[-\frac{1}{k_B T} F(m, h)\right]$ の関係があることが分かる。これより磁化の平均値 $\langle m \rangle_h$ を積分で表せ。P260(8.83)

もちろん $\langle m \rangle_h$ は $F(m, h)$ を最小にする m_h と等しい。

(6 4) 式(8.83)より m_h を求める。 $T > T_c$ のとき式(8.83)を h の1次までの近似を計算するために、 $\exp\left(\frac{Nh}{k_B T} m\right) \simeq 1 + \frac{Nh}{k_B T} m$ と展開する。 m_h を式(8.85)の $\langle m^2 \rangle$ を用いて表せ。

P260(8.84)

$T < T_c$ のときも磁場中の磁化 m_h は、 $h = 0$ における磁化 m_0 からのゆらぎ Δm との間

に、 $m_h = m_0 + \frac{N\langle \Delta m^2 \rangle}{k_B T} h$ の関係がある。これにより磁化率は

$$\chi = \begin{cases} \frac{N\mu^2}{k_B T} \langle m^2 \rangle (T > T_c) \\ \frac{N\mu^2}{k_B T} \langle \Delta m^2 \rangle (T < T_c) \end{cases} \text{となる。}$$

(6 5) $T > T_c$ におけるゆらぎ $\langle m^2 \rangle$ を計算する場合には、式(8.68)の $F(m)$ の m^4 を無視してよいとし、求めよ。P261(8.88)

(6 6) $T < T_c$ での $\langle \Delta m^2 \rangle$ を求める。式(8.68)で $m = m_0 + \Delta m$ $\left(m_0 = \sqrt{\frac{A_0(T_c - T)}{2B}}\right)$ と置いて、 Δm^2

までの近似で $F(m_0 + \Delta m)$ を求め、 $\langle \Delta m^2 \rangle$ を求めよ。P261(8.90)

(6 7) 式(8.68)を、秩序パラメーターが空間的に変化している場合に拡張する。系全体の体積を V とする。まず系を体積 ΔV の微小な領域に分ける。各領域における平均の磁化がその領域の秩序パラメーターである。磁化は領域ごとに異なる値であってよい。領域の位置を中心の座標 \mathbf{r} で表し、その領域の秩序パラメーターを $m(\mathbf{r})$ とする。全系の自由エネルギーは各領域の自由エネルギーの和であるとして F を表せ。そして、それを積分で表せ。P262(8.92)(8.93)

(6 8) 式(8.92)は自由エネルギーの表式としては十分ではなく、ある項をつけ加えなければならない。式(8.92)のままでは $m(\mathbf{r})$ の符号が領域ごとに異なっても系は同じエネルギーをもつ。実際には、秩序パラメーターが空間的に一様な状態が、自由エネルギーを最小にするはずである。これと系に方向性がないことを考えて、 F に付け加わる項を求めよ。P263

(6 9) 式(8.94)で秩序パラメーターを $m(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ($m_{\mathbf{k}}$ は複素数)と表し、 $\langle |m_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ を求める。 $\frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} dV = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ を用いて、 F を求めよ。ただし $m(\mathbf{r})^4$ の寄与は無視する。 $m_{\mathbf{k}}$ には $m_{-\mathbf{k}} = m_{\mathbf{k}}^*$ の関係がある。P264(8.100)

- (70) 式(8.100)で $m_{\mathbf{k}}$ を実数部と虚数部に分け、 $m_{\mathbf{k}} = m'_{\mathbf{k}} + im''_{\mathbf{k}}$ とおけば、
 $F = 2V \sum_{\mathbf{k}} (a + ck^2)(m'^2_{\mathbf{k}} + m''^2_{\mathbf{k}})$ となる ($\sum_{\mathbf{k}}$ は \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ のうちの一方のみをとった \mathbf{k} 空間の半分についての和)。これより、 $\langle m'^2_{\mathbf{k}} \rangle$ を求め、 $\langle |m_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ を求めよ。
P265(8.103)
- (71) 秩序パラメーター $m(\mathbf{r})$ の相関関数 $g(\mathbf{r})$ を求める。 $g(\mathbf{r}) = \langle m(\mathbf{r}')m(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) \rangle - \langle m \rangle^2$ である。 $m(\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'}$, $m(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}'+\mathbf{r})}$ とし、 $\langle m(\mathbf{r}')m(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) \rangle$ を求める。 $\langle m_{\mathbf{k}'}m_{\mathbf{k}} \rangle$ が0でないのは $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ のときに限られるとし、 $g(\mathbf{r})$ を表せ。
P266(8.105)
- (72) 式(8.105)の $\sum_{\mathbf{k}}$ を積分にする。状態は波数ベクトル空間に等間隔で均一に1点1点に分布する。 \mathbf{k} についての和は、この1点1点についての和をとるということである。これを \mathbf{r} の方向を軸とする極座標 (k, θ, φ) の積分に置きかえ、式(A.12)を用いて求めよ。そして、 $g(\mathbf{r})$ を求めよ。P266(8.106)
- (73) 臨界現象をみる臨界指数は次で定義される。 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 。
 $C \propto |T - T_c|^{-\alpha}$, $m \propto (T_c - T)^{\beta}$, $\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}$, $m \propto H^{\frac{1}{\delta}}$ 。分子場近似での $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ を式(8.17),式(8.12),式(8.76),式(8.79),式(8.80),式(8.70)より求めよ。P270(8.113)