

## 章末問題の解答

### 第2章

#### 2.1 分散の定義式 (2.9) によって

$$\begin{aligned}\sigma^2 &\equiv \sum_{i=1}^n (x_i - m)^2 P_i = \sum_{i=1}^n x_i^2 P_i - 2m \sum_{i=1}^n x_i P_i + m^2 \sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n x_i^2 P_i - 2m^2 + m^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 P_i - m^2 \\ &= \overline{x^2} - m^2 = \overline{x^2} - (np)^2\end{aligned}$$

となる。ただし最後に二項分布の平均値  $m$  の表式 (2.20) を代入した。

ところで、式 (2.18) は二項分布の式を  $p$  で微分したものであるが、これをさらにまた  $p$  で微分すると

$$n(n-1)(p+q)^{n-2} = \sum_{x=0}^n {}_n C_x x(x-1)p^{x-2}q^{n-x} = \sum_{x=0}^n (x^2 - x)p^{x-2}q^{n-x} {}_n C_x$$

となる。一方、最左辺で  $p+q=1$  であるので

$$n(n-1) = \sum_{x=0}^n (x^2 - x)p^{x-2}q^{n-x} {}_n C_x$$

となる。両辺に  $p^2$  を掛けると

$$n(n-1)p^2 = \sum_{x=0}^n (x^2 - x)p^x q^{n-x} {}_n C_x = \overline{x^2} - \bar{x} = \overline{x^2} - m$$

が得られる。移項すると

$$\overline{x^2} = n(n-1)p^2 + m$$

となる。これをいちばん上の式に代入すると

$$\sigma^2 = \overline{x^2} - (np)^2 = n(n-1)p^2 + m - (np)^2 = m - np^2 = np - np^2 = np(1-p) = npq$$

が得られる。

2.2 まず、合計  $N$  個の混合ナッツから  $n$  個を取り出すすべての場合の数は  ${}_N C_n$  である。次に、この  $n$  個の中にアーモンドが  $x$  個入っている場合の数は  ${}_N p C_x \times {}_{N(1-p)} C_{n-x}$  である。

したがって、求める確率分布は

$$P(x) = \frac{{}_N p C_x \times {}_{N(1-p)} C_{n-x}}{{}_N C_n}$$

となる。

2.3 Poisson 分布は二項分布の特殊な場合なので、その分散は本来、章末問題 2.1 と同じ形で書ける。したがって

$$\sigma^2 = npq = np(1-p) = np\left(1 - \frac{m}{n}\right)$$

## 2 ● 章末問題の解答

となる。ただし最右辺では  $np = m$  を用いて、一部  $p$  を書き直した。Poisson 分布では  $n \rightarrow \infty$  とするので  $m/n \rightarrow 0$  と書けることになる。式 (2.22 a) ~ (2.22 c) より  $n \rightarrow \infty$  でも常に  $np = m$  が成り立つとすると

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ np \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \right\} = np = m$$

となり、題意が示された。

### 2.4 確率変数 $x$ の分布 $P(x)$ が $N(m, \sigma^2)$ に従うので

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

である。以下、 $x$  の平均値を  $m_x$ 、分散を  $\sigma_x^2$  とする。

一方、 $y = ax + b$  として得られる  $y$  については分布  $Q(y)$  に従うとする。また  $dy = a dx$  が成立する。このとき

$$P(x) dx = \pm Q(y) a dx$$

の関係がある。この書き方は少しややこしいが、右辺の複号は  $a > 0$  のとき正符号、 $a < 0$  のときに負符号をとるもので、右辺が正値をとるようにする。この関係を書き直すと

$$Q(y) dy = \pm \frac{1}{a} P(x) dy = \pm \frac{1}{a} P(x) d(ax + b) = P(x) dx$$

となる。これは  $y$  が正規分布をすることを示している。 $y$  の平均値  $m_y$  は

$$m_y = \int y Q(y) dy = \int (ax + b) P(x) dx = a \int x P(x) dx + b \int P(x) dx = am_x + b$$

と得られ、さらに  $y$  の分散  $\sigma_y^2$  は

$$\sigma_y^2 = \int (y - m_y)^2 Q(y) dy = \int (ax + b - am_x - b)^2 P(x) dx = a^2 \int (x - m_x)^2 P(x) dx = a^2 \sigma_x^2$$

として得られる。つまり  $y$  は  $N(am_x + b, a^2 \sigma_x^2)$  に従う。

### 2.5 標準正規分布 $N(0, 1)$ の分布関数は

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

であり、この分布に対する  $x^2$  の平均は

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times 2 \times \frac{1}{2} \times \sqrt{2\pi} = 1$$

となって  $\sigma^2$  に等しい。

### 2.6 標準正規分布関数

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

について

$$P'(x) = -\frac{x}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

$$P''(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)(x^2 - 1)$$

であるから、 $P'(x)$  や  $P''(x)$  について調べて増減表を書くと次の表となる。

$x$	...	-1	...	0	...	1	...
$P''(x)$	+	0	-	-	-	0	+
$P'(x)$	+	+	+	0	-	-	-
$P(x)$	増加, 下に凸	変曲点	増加, 上に凸	極大	減少, 上に凸	変曲点	減少, 下に凸

よって  $x = \pm 1$  が変曲点となり, これは正規分布曲線の  $x = m \pm \sigma$  が変曲点であることを意味する.

### 第3章

3.1 一つのカゴに入れるときの配置の重みは

$$W = \frac{6!}{6!} = 1$$

で, 六つのカゴに入れるときのそれは

$$W = \frac{6!}{(1!)^6} = 720$$

である.

3.2 問題の式は実数  $x$  で成立するとしているが, 本書では自然数  $N$  に対して成立するとして考えればよい. 式を変形すれば,  $N \rightarrow \infty$  のときに

$$N! = \frac{N^N \sqrt{N} \sqrt{2\pi}}{e^N}$$

が成立するというのである. 両辺の対数をとると

$$\ln N! = N \ln N + \frac{1}{2} \ln N + \frac{1}{2} \ln(2\pi) - N \ln e$$

となる. たとえば  $N$  が  $10^{23}$  のように極端に大きいときには, 右辺の第2項と第3項は 26.5 および 0.919 程度なので, 他の項に比べて無視できる. また  $\ln e = 1$  であるから, 結局

$$\ln N! = N \ln N - N$$

と書ける. これが式 (3.18) の Stirling の公式である.

3.3 Stirling の公式を用いると

$$\ln 10000! = 10000 \times \ln 10000 - 10000 = 92103 - 10000 = 82103$$

と計算できる.

3.4 式 (3.28) から

$$n_i = \frac{Ng_i \exp(-\beta \epsilon_i)}{z}$$

である. ただし簡単のために

$$z = \sum_{i=1}^3 g_i \exp(-\beta \epsilon_i)$$

とおいた. これから  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  を計算すると

$$n_1 = \frac{Ng_1 \exp(-\beta \epsilon_1)}{z} = \frac{N \exp(0)}{z} = \frac{N}{z}$$

#### 4 ● 章末問題の解答

$$n_2 = \frac{Ng_2 \exp(-\beta \epsilon_2)}{z} = \frac{N \exp(-10\beta)}{z}$$

$$n_3 = \frac{Ng_3 \exp(-\beta \epsilon_3)}{z} = \frac{N \exp(-20\beta)}{z}$$

となる.

以上から

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp(-10\beta), \quad \frac{n_3}{n_1} = \exp(-20\beta)$$

と求められる.

3.5 設定条件に合う粒子の詰め方は  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  を占有する粒子数  $\{n_1, n_2, n_3\}$  が  $\{1, 0, 1\}$  と  $\{0, 2, 0\}$  の 2通りである. ただし縮退度を考える必要がある. それらの微視的状态の重みは, 順にそれぞれ

$$W = 1^1 2^0 1^1 \frac{2!}{1! 0! 1!} = 2$$

と

$$W = 1^0 2^2 1^0 \frac{2!}{0! 2! 0!} = 4$$

である.

3.6 青い玉を  $x$  個とすると, 赤い玉は  $N - x$  個である. このときの統計力学的エントロピーは

$$S(x) = k_B \ln W = k_B \ln \frac{N!}{x!(N-x)!}$$

である.

まず

$$S(0) = k_B \ln W = k_B \ln \frac{N!}{0! N!} = k_B \ln 1 = 0$$

および

$$S(N) = k_B \ln W = k_B \ln \frac{N!}{N! 0!} = k_B \ln 1 = 0$$

になっている. 次に  $S$  の最大値を求めるために  $S(x)$  を  $x$  で微分し, さらに Stirling の公式を用いると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} S(x) &= k_B \frac{d}{dx} \left\{ \ln \frac{N!}{x!(N-x)!} \right\} \\ &= k_B \frac{d}{dx} [(N \ln N - N) - (x \ln x - x) - \{(N-x) \ln(N-x) - (N-x)\}] \\ &= k_B \ln \frac{N-x}{x} \end{aligned}$$

となる.

①  $N$  が偶数 ( $N = 2m$ ) のときは

$$S'\left(\frac{N}{2}\right) = k_B \ln \frac{N - \frac{N}{2}}{\frac{N}{2}} = k_B \ln 1 = 0$$

が得られる. このとき  $S(x)$  は最大値

$$S\left(\frac{N}{2}\right) = k_B \left\{ (N \ln N - N) - \left( \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) - \left( \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right\} = N k_B \ln 2$$

をとる. これは青い玉と赤い玉の個数比率が  $1:1$  のときに起こる. [ $N k_B \ln 2$  が最大値か最小値かについて, 二次微分をとって判定する必要があるが,  $S(0)$  と  $S(N)$  の値が  $0$  であることから  $N k_B \ln 2$  は最大値である.]

②  $N$  が奇数 ( $N = 2m - 1$ ) のときは  $N/2$  が半整数となるが,  $N$  が非常に大きいためにこの値は  $(N \pm 1)/2$  と変わらない. 結局やはり, 青い玉と赤い玉の個数比率が限りなく  $1:1$  に近いときにエントロピーは最大値  $N k_B \ln 2$  をとる.

## 第4章

4.1 式 (4.35) を用いて割り算を行うと

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left\{-\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\right\}$$

となる.  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 1 \text{ eV}$  のときには, 式 (4.39) で示した  $k_B T = 2.586 \times 10^{-2} \text{ eV}$  を代入して

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{1}{2.586 \times 10^{-2}}\right) = 1.607 \times 10^{-17}$$

が得られる. また  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0.01 \text{ eV}$  のときも同様にして

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{1 \times 10^{-2}}{2.586 \times 10^{-2}}\right) = 0.6793$$

が得られる.

4.2 問題の条件より  $g_i$  はすべて  $1$  である. 式 (4.36) を用いると, このときの分配関数  $z$  は

$$z = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{3\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{4\varepsilon}{k_B T}\right) + \cdots$$

と計算できる. これは初項が  $\exp(-\varepsilon/k_B T)$ , 公比も  $\exp(-\varepsilon/k_B T)$  の無限等比級数の形をしている.  $\varepsilon > 0$  だから, 公比  $\exp(-\varepsilon/k_B T)$  は  $1$  よりも小さく, この無限等比級数は収束する. この級数の和を計算すると

$$z = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1}$$

となる.

4.3 式 (4.25) の

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

から

$$k = m\omega^2$$

である. したがって  $k$  の単位は  $\text{kg sec}^{-2}$  である.

ちなみに  $F = kx$  なる式から

$$k = \frac{F}{x}$$

## 6 ● 章末問題の解答

とも表すことができる。これによって  $k$  の単位は  $\text{N m}^{-1}$  であるが、 $\text{N}$  はさらに  $\text{kg m sec}^{-2}$  だから、結局、 $k$  の単位は

$$\text{kg m sec}^{-2} \text{ m}^{-1} = \text{kg sec}^{-2}$$

となる。

4.4 (a) 水素原子の質量を  $m_{\text{H}}$  として  $\text{H}_2$  の換算質量  $\mu$  を表すと

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{H}}}{2 m_{\text{H}}} = \frac{m_{\text{H}}}{2} = \frac{1.674 \times 10^{-27}}{2} = 8.370 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

と得られる。

(b) 換算質量を用いて

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

の式を用いると

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \times 3.142} \sqrt{\frac{575}{8.370 \times 10^{-28}}} = 1.319 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

である。さらに  $1 \times 10^6 \text{ Hz} = 3.336 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  の関係を用いると、この振動数は

$$\frac{1.319 \times 10^{14}}{1 \times 10^6} \times (3.336 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}) = 4400 \text{ cm}^{-1}$$

に相当する。

4.5 分子の平均の速さは、式 (4.46) を用いて  $v$  の平均値を計算することにより

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_{v=0}^{\infty} v \, dn = \int_{v=0}^{\infty} v \frac{dn}{N} = \int_0^{\infty} v \left\{ 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_{\text{B}} T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\text{B}} T}\right) \right\} dv = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}} T}{\pi m}}$$

と求められる。積分の途中で、与えられた公式を用いた。

4.6 分子の平均運動エネルギーも、式 (4.46) を用いて  $(1/2)mv^2$  の平均値を計算することにより

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \bar{v}^2 &= \frac{1}{N} \frac{m}{2} \int_{v=0}^{\infty} v^2 \, dn = \frac{m}{2} \int_{v=0}^{\infty} v^2 \frac{dn}{N} = \frac{m}{2} \int_0^{\infty} v^2 \left\{ 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_{\text{B}} T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\text{B}} T}\right) \right\} dv \\ &= 2\pi m \left( \frac{m}{2\pi k_{\text{B}} T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\text{B}} T}\right) dv = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T \end{aligned}$$

と求められる。積分の途中で、与えられた公式を用いた。

## 第5章

5.1 ミクロカノニカル分布は式 (5.1) で表されるが、その規格化定数  $A$  は

$$\int_{-\infty}^{\infty} A \delta(E - E_0) dE = 1$$

によって求められる。ミクロカノニカル分布関数の積分はエネルギー変数  $E$  について行われるが、 $A$  は  $E = E_0$  のときに積分値が1になるように定めるべきである。ミクロカノニカル系としては、同じエネルギー値をとる可能性、すなわち等エネルギー状態の微視的状态の数は複数存在する可能性がある。これが上記の積分に対してすべて効くので、積分値を1に保つためには、 $A$  が  $E = E_0$  となる等エネルギーの状態数の逆数であればよい。

5.2 ティルドをつけた変数は、アンサンブルをつくるための複製に関連するバーチャルなものである。一方、

ティルドをつけていない変数は現実の粒子集合において存在できるリアルなものである。これらを区別するためにティルドを用いている。

5.3  $0 \leq x \leq a$ ,  $0 \leq y \leq b$ ,  $0 \leq z \leq c$  の区間で Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E \Psi$$

を解く。この問題では固有関数を分離することができるので

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

と表すことにする。

こうすると Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) XYZ = EXYZ$$

と書けるが、これを変形すると

$$\left( \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} \right) = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

が得られる。右辺は定数であり、左辺の三つの項がそれぞれ独立であるために、これら三つの項はそれぞれ定数であるべきことがわかる。

たとえば第1項が定数  $-2mE_x/\hbar^2$  に等しいとすると

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

と書いて、これをさらに変形すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x X$$

という一次元 Schrödinger 方程式になる。この方程式を解くと、固有関数と固有値はそれぞれ

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \quad E_x = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

と求められる。

同様にして

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b}, \quad E_y = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2}$$

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c}, \quad E_z = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2}$$

も求められる。

以上から全体の固有関数は

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

であり、また全体の固有値は

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

である。

## 8 ● 章末問題の解答

5.4 カノニカル分配関数  $Z(N, V, T)$  の示量変数が  $x$  倍になると、元の  $Z$  は  $x$  乗になり

$$Z(xN, xV, T) = Z(N, V, T)^x$$

が成立する。このことはカノニカル分配関数  $Z$  が粒子分配関数  $z$  の  $N$  乗であることからわかる。

上の式の対数をとると

$$\ln Z(xN, xV, T) = x \ln Z(N, V, T)$$

となるが、これを  $x$  で偏微分すると左辺は

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln Z(xN, xV, T) = N \frac{\partial x}{\partial(xN)} \ln Z(xN, xV, T) + V \frac{\partial x}{\partial(xV)} \ln Z(xN, xV, T)$$

となり、また右辺は

$$\frac{\partial}{\partial x} x \ln Z(N, V, T) = \ln Z(N, V, T)$$

となる。したがって

$$N \frac{\partial x}{\partial(xN)} \ln Z(xN, xV, T) + V \frac{\partial x}{\partial(xV)} \ln Z(xN, xV, T) = \ln Z(N, V, T)$$

が成り立つ。ここで  $x = 1$  とおくと

$$N \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V, T} + V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N, T} = \ln Z$$

が導かれる。

5.5 式 (5.35) の示す分配関数  $Z$  は

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (\sqrt{2\pi m k_B T})^{3N}$$

であるので、その単位を調べると

$$\begin{aligned} \frac{\text{m}^{3N}}{(\text{J sec})^{3N}} (\sqrt{\text{kg J K}^{-1} \text{K}})^{3N} &= \text{m}^{3N} (\text{J sec})^{-3N} \text{kg}^{3N/2} \text{J}^{3N/2} = \text{m}^{3N} \text{J}^{-3N/2} \text{sec}^{-3N} \text{kg}^{3N/2} \\ &= \text{m}^{3N} (\text{kg m}^2 \text{sec}^{-2})^{-3N/2} \text{sec}^{-3N} \text{kg}^{3N/2} = \text{m}^0 \text{kg}^0 \text{sec}^0 \end{aligned}$$

であり、無次元となる。

5.6  $x$  軸方向に運動する一次元調和振動子のエネルギーは式 (4.26) から

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

であり、その分配関数  $z$  は積分によって

$$z = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2m k_B T} + \frac{m \omega^2 x^2}{2 k_B T}\right) dx dp_x = \frac{2\pi k_B T}{h\omega} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

と得られる。式 (5.19), (5.20) および例題 5.3 でも得られたように分配関数はべき乗の示量性をもつので、三次元的な振動をする  $N$  個の調和振動子の分配関数は

$$z^{3N} = \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^{3N}$$

と求められる。

## 第6章

6.1 式 (6.18) から

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{U}{T} + k_B \ln Z = \frac{U}{T} + k_B \ln \frac{z^N}{N!} = \frac{U}{T} + Nk_B \ln z - k_B \ln N! = \frac{U}{T} + Nk_B \ln z - k_B(N \ln N - N) \\
 &= \frac{U}{T} + Nk_B(\ln z - \ln N + 1) = \frac{U}{T} + nR(\ln z - \ln N + 1)
 \end{aligned}$$

式の変形において Stirling の公式を用いている.

6.2 まず式 (6.12) から

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \left( \frac{1}{k_B T} \right)} \right)_{N,V} = - k_B \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_{N,V}$$

が成立することを見ておく. 次に

$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_V = - \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_V$$

と変形することができるので, この式の  $\bar{E}$  に上式を代入すると

$$C_{V,m} = - \frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \left\{ - k_B \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_V \right\} = \frac{k_B}{T^2} \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)^2} \right)_V$$

と表される. ただし  $C_{V,m}$  はモル定容熱容量の意味をもつので, 偏微分においての粒子数  $N$  を止める添字は省略してある.

6.3 統計力学的エントロピーは

$$S = k_B \ln W = k_B \ln \frac{N!}{(n_1!)(n_2!) \cdots (n_m!)} = k_B \left( \ln N! - \sum_{i=1}^m \ln n_i! \right)$$

であるが, Stirling の公式を用いて変形すると, さらに

$$\begin{aligned}
 k_B \left( \ln N! - \sum_{i=1}^m \ln n_i! \right) &= k_B \left[ (N \ln N - N) - \left\{ \sum_{i=1}^m (n_i \ln n_i - n_i) \right\} \right] \\
 &= k_B \left( N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i - N + \sum_{i=1}^m n_i \right) \\
 &= k_B \left( N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i - N + N \right) \\
 &= k_B \left( N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i \right)
 \end{aligned}$$

と書けるので

$$S = k_B \left( N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i \right)$$

が得られる.

6.4 問題 6.3 と同様の変数  $N, n_i$  を用いて

$$\frac{n_i}{N} \equiv \rho_i \quad (i = 1, 2, \dots, m)$$

とおくと,  $\rho_i$  は

$$\sum_{i=1}^m \rho_i = 1$$

を満たすなんらかの分布を表すことになる。系の平均エネルギーが一定という条件は

$$\sum_{i=1}^m E_i \rho_i = \bar{E} \quad (\text{一定})$$

と表される。

この二つの条件のもとでエントロピーを最大にする  $\rho_i$  の具体的な形について Lagrange の未定乗数法を用いて考える。具体的には章末問題 6.3 で得られたエントロピー

$$S = k_B \left( N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i \right)$$

について考える。まず  $n_i$  を少しだけ動かして、 $S$  の変分をとると

$$\delta S = -k_B \left\{ \sum_{i=1}^m (n_i + \delta n_i) \ln(n_i + \delta n_i) - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i \right\}$$

と書ける。ここに  $n_i = N\rho_i$  を代入すると

$$\begin{aligned} \delta S &= -Nk_B \left[ \sum_{i=1}^m (\rho_i + \delta \rho_i) \{ \ln N + \ln(\rho_i + \delta \rho_i) \} - \sum_{i=1}^m \rho_i (\ln N + \ln \rho_i) \right] \\ &= -Nk_B \left\{ \sum_{i=1}^m (\rho_i + \delta \rho_i) \ln(\rho_i + \delta \rho_i) + \ln N \sum_{i=1}^m \delta \rho_i - \sum_{i=1}^m \rho_i \ln \rho_i \right\} \end{aligned}$$

が得られる。 $S$  の中にもともとあった定数項  $N \ln N$  についての変分はゼロとなって消えている。

上述の  $\delta S$  の式をさらに計算する過程で  $x \equiv \delta \rho_i / \rho_i$  とし、さらに

$$\ln(1+x) \simeq x \quad (-1 < x \leq 1)$$

の近似を用いると最終的に

$$\delta S = -Nk_B \left[ \sum_{i=1}^m \left\{ \delta \rho_i (1 + \ln \rho_i + \ln N) + \frac{(\delta \rho_i)^2}{\rho_i} \right\} \right]$$

が得られる。ここで二次変分  $(\delta \rho_i)^2$  の係数  $-Nk_B/\rho_i$  は常に負であるので、一次変分がゼロを与えると、 $S$  は極大値をとることに注意しておく。

一次変分の項をゼロとするためには

$$-Nk_B \sum_{i=1}^m (1 + \ln \rho_i + \ln N) \delta \rho_i = 0 \quad \text{すなわち} \quad \sum_{i=1}^m (1 + \ln \rho_i + \ln N) \delta \rho_i = 0 \quad \textcircled{1}$$

が成り立つ必要がある。さらに上記二つの条件についても、その変分がゼロとなるように

$$\sum_{i=1}^m \delta \rho_i = 0 \quad \textcircled{2}$$

$$\sum_{i=1}^m E_i \delta \rho_i = 0 \quad \textcircled{3}$$

を満たす必要がある。 $a$  と  $b$  を任意の定数として、それぞれ ②、③ に掛けたうえで ① と加え合わせると

$$\sum_{i=1}^m \{ (1 + \ln \rho_i + \ln N) + a + bE_i \} \delta \rho_i = 0$$

となる。この係数がすべてゼロになる必要があるので

$$\ln \rho_i = -1 - \ln N + a + bE_i$$

が成立する必要がある。ただし  $a$ ,  $b$  の符号の変化は、 $a$ ,  $b$  自身に吸収させた。したがって、この分布  $\rho_i$  は

$$\rho_i = \exp(-1 - \ln N + a + bE_i) = \exp(-1 - \ln N + a) \exp(bE_i) \equiv C \exp(bE_i)$$

という形をしている。\$C\$ は規格化定数である。

エネルギー \$E\_i\$ が上界をもつ保証がないので分布 \$\rho\_i\$ の規格化などを行うとき、その級数が収束するためには、指数関数の中の \$E\_i\$ の係数部分は負である必要がある。したがって \$b \equiv -\beta\$ (\$\beta > 0\$) とおく。次に規格化定数 \$C\$ について考えると

$$\sum_{i=1}^m \rho_i = \sum_{i=1}^m C \exp(-\beta E_i) = C \sum_{i=1}^m \exp(-\beta E_i) = 1$$

であることより

$$C = \frac{1}{\sum_{i=1}^m \exp(-\beta E_i)} \equiv \frac{1}{Z}$$

とおくと結局、\$\rho\_i\$ はカノニカル分布

$$\rho_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$$

に相当することがわかる。

**6.5** 固体のモル定容熱容量 \$C\_{V,m}\$ は、式 (6.46) で与えられる \$U\$ をモル当たりとして温度で偏微分すれば出るので

$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial (3N_A k_B T)}{\partial T} \right)_{N,V} = 3N_A k_B = 3R = 24.94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

と求められる。これは 11.6.1 項で学ぶ Dulong-Petit の法則である。

**6.6** (a) 一つの振動子の分配関数 \$z\$ は

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{3h\nu}{2k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{5h\nu}{2k_B T}\right) + \cdots \\ &= \exp(-x) + \exp(-3x) + \exp(-5x) + \cdots = \frac{\exp(-x)}{1 - \exp(-2x)} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \end{aligned}$$

のように無限等比級数の和によって得られる。ただし

$$x \equiv \frac{h\nu}{2k_B T}$$

において、公比 \$\exp(-2x)\$ が \$0 < \exp(-2x) < 1\$ を満たすこと、および \$h\nu = \hbar\omega\$ である関係を用いた。

次に 3 方向に振動する \$N\$ 個の振動子を含む固体中でのカノニカル分配関数 \$Z\$ が \$z^{3N}\$ で表されることを考えると

$$Z = z^{3N} = \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \right\}^{3N}$$

が得られる。固体中では振動子が固定されていて区別がつくため \$(3N)!\$ で割る必要はない。

## 12 ● 章末問題の解答

(b)  $T \gg 1$  のとき上記の  $x$  は小さいと考えられるので

$$\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \simeq 1 - \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad \text{および} \quad \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \simeq 1 - \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

と考えてよい. このとき

$$\begin{aligned} Z = z^{3N} &= \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \right\}^{3N} \simeq \left\{ \frac{1 - \frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{1 - \left(1 - \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \right\}^{3N} = \left( \frac{1 - \frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)^{3N} = \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right)^{3N} \\ &\simeq \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^{3N} \end{aligned}$$

が得られることになる. つまり量子論的な取扱いで高温とすると, 古典論的な結果に等しくなる.

## 第7章

7.1 並進運動の分配関数は次のように導出される. 式 (7.6) のように表された  $z^{\text{trans}}$  の無限級数を積分に直すと

$$\begin{aligned} \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2}{8mk_B T} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)\right\} \\ = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2}{8mk_B T} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)\right\} dn_x dn_y dn_z \end{aligned}$$

となる. 積分公式

$$\int_0^{\infty} \exp(-Ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (A > 0)$$

から,  $n_x$  に関する積分は

$$\int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2}{8mk_B T} \left( \frac{n_x^2}{a^2} \right)\right\} dn_x = \frac{a(2\pi mk_B T)^{1/2}}{h}$$

と求められ, 同様に  $n_y, n_z$  について求めた積分を掛け合わせると式 (7.7) が得られる.

7.2 二原子分子の回転運動の量子論的な取扱いは, 原子核と電子の距離  $r$  を固定した水素原子の Schrödinger 方程式を角度部分の  $\theta$  と  $\phi$  だけについて解くことと同等である.

この Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\theta, \phi) = E \Psi(\theta, \phi)$$

と表される. ここで  $\mu$  は水素原子 (ここでは当該の二原子分子) の換算質量を表し, またハミルトニアンは

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\}$$

である (ただし  $r$  は一定値).

この方程式は解析的に解けて固有関数は球面調関数となり, エネルギー固有値は

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$$

と求められる. ここに  $I$  は慣性モーメント,  $l$  は回転の角運動量を表す量子数で非負の整数値 ( $0, 1, 2, \dots$ ) をとる.  $l$  は剛体の回転問題では通常  $J$  とおかれる. こうして  $J$  に置き換えたものが式 (7.8) にある  $\epsilon_J^{\text{rot}}$  であ

る。

さらにこの回転の量子数は、それぞれ  $2l + 1$  重あるいは  $2J + 1$  重に縮退している。この縮退の意味は、式 (7.10) の最右辺に反映されている。

7.3 (a) 2, (b) 1, (c) 4, (d) 12, (e) 12.

7.4 式 (7.10) での  $J$  による和を積分にすると

$$z^{\text{rot}} = \int_0^\infty (2J + 1) \exp\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k_B T} J(J + 1)\right\} dJ = \int_0^\infty (2J + 1) \exp\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k_B T} (J^2 + J)\right\} dJ$$

となる。ここで  $J^2 + J = y$  と置換すると

$$\frac{dy}{dJ} = 2J + 1$$

であるから

$$z^{\text{rot}} = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 I k_B T} y\right) dy = \frac{1}{\frac{h^2}{8\pi^2 I k_B T}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

と計算できる。

7.5 (a) 2 種類の慣性モーメントの値は SI 単位では

$$2.816 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 = (2.816 \times 10^{-40}) \times 10^{-3} \times 10^{-4} \text{ kg m}^2 = 2.816 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

および

$$4.43 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 = (4.43 \times 10^{-40}) \times 10^{-3} \times 10^{-4} \text{ kg m}^2 = 4.43 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

である。

$\text{NH}_3$  は扁平対称コマなので

$$I_a = I_b = 2.816 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I_c = 4.43 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

である。

(b) まず式 (7.22) によって回転温度を求める。

$$\theta_a \equiv \frac{h^2}{8\pi^2 I_a k_B} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.142^2 \times (2.816 \times 10^{-47}) \times (1.381 \times 10^{-23})} = 14.30 \text{ K } (= \theta_b)$$

$$\theta_c \equiv \frac{h^2}{8\pi^2 I_c k_B} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.142^2 \times (4.43 \times 10^{-47}) \times (1.381 \times 10^{-23})} = \frac{43.90}{483.2} \times 10^2 = 9.085 \text{ K}$$

これらの回転温度を用いて、式 (7.23) によって各温度における  $z^{\text{rot}}$  を計算できる。

$T = 50 \text{ K}$  のとき

$$z^{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_a}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_b}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_c}\right)^{1/2} = \frac{\sqrt{3.142}}{3} \left(\frac{50}{14.30}\right)^{1/2} \left(\frac{50}{14.30}\right)^{1/2} \left(\frac{50}{9.085}\right)^{1/2} = 4.847$$

$T = 298 \text{ K}$  のとき

$$z^{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_a}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_b}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_c}\right)^{1/2} = \frac{\sqrt{3.142}}{3} \left(\frac{298}{14.30}\right)^{1/2} \left(\frac{298}{14.30}\right)^{1/2} \left(\frac{298}{9.085}\right)^{1/2} = \frac{9119}{129.3} = 70.53$$

$T = 1000 \text{ K}$  のとき

$$z^{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_a}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_b}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_c}\right)^{1/2} = \frac{\sqrt{3.142}}{3} \left(\frac{1000}{14.30}\right)^{1/2} \left(\frac{1000}{14.30}\right)^{1/2} \left(\frac{1000}{9.085}\right)^{1/2} = 433.5$$

と求められる.

7.6 (a) 式 (7.27) によって, 高温近似のもとに  $z^{\text{vib}}$  を求めると

$$z^{\text{vib}} = \prod_{k=1}^3 \frac{T}{\theta_k} = \frac{298^3}{5401 \times 5252 \times 2294} = 4.067 \times 10^{-4}$$

となる. これは式 (7.26) に基づいて求めた値 1.001 に比べて, かなり小さい. したがって, この温度 (298 K) で高温近似を用いることはよくないことがわかる.

(b) 15000 K において高温近似を用いて  $z^{\text{vib}}$  を求めると

$$z^{\text{vib}} = \prod_{k=1}^3 \frac{T}{\theta_k} = \frac{15000^3}{5401 \times 5252 \times 2294} = 51.87$$

が得られる.

次に式 (7.26) に基づく正式な方法で  $z^{\text{vib}}$  を求めると

$$z^{\text{vib}} = \left\{ \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{5401}{15000}\right)} \right\} \left\{ \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{5252}{15000}\right)} \right\} \left\{ \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{2294}{15000}\right)} \right\} = 78.94$$

である.

したがって 15000 K では高温近似による値はかなりよくなっているが, しかしなお誤差は大きいことがわかる. これは振動温度  $\theta_k$  が大きいために, 相当高温であっても高温近似が効きにくいことを表している.

## 第8章

8.1 Hamilton 関数  $H$  が  $t$  の陽関数でないときには, 偏微分  $\partial H / \partial t$  の値がゼロである. これを考慮に入れて  $H$  の時間による全微分をとると

$$\frac{dH}{dt} = \left( \frac{\partial H}{\partial t} \right) + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \dot{q}_i + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \dot{p}_i$$

となる. ただし, 偏微分のときに止めている変数は省略して書いていない. ここで

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

であることと, 正準方程式 (8.16 a), (8.16 b) を適用すると

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \left( -\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

となり, 結局, Hamilton 関数  $H$  が時間によって変化しないので, エネルギー保存系であるといえる.

8.2 この系の Hamilton 関数は

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m}$$

と与えられる.  $H$  の値が一定値  $E$  をとるので, さらに

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m} = E$$

と書くことができる. 分母を払うと

$$\sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) = (\sqrt{2mE})^2$$

となるが, これは半径  $\sqrt{2mE}$  の  $3N$  次元球の方程式である.

8.3 (a) 題意の Hamilton 関数  $H$  が  $E$  に等しいときには

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} = E$$

という式になる。これを变形すると

$$\frac{q^2}{\left(\sqrt{\frac{2E}{k}}\right)^2} + \frac{p^2}{(\sqrt{2mE})^2} = 1$$

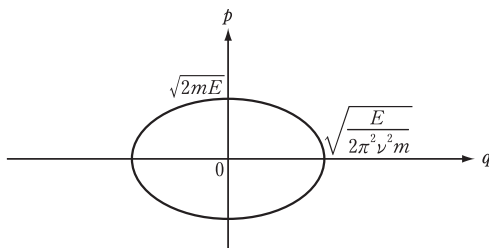
となる。振動子の振動数  $\nu$  は、ばね定数  $k$  と

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

の関係があるので、これを  $k$  について解いて、上の式に入れると位相軌道の式

$$\frac{q^2}{\left(\sqrt{\frac{E}{2\pi^2\nu^2m}}\right)^2} + \frac{p^2}{(\sqrt{2mE})^2} = 1$$

が得られる。これは楕円を表す式で  $q$ - $p$  平面に描くと以下の図となる。



(b) 式

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

で表される楕円の内側の面積は  $\pi ab$  である。このことを用いると

$$\Gamma(E) = \pi \times \sqrt{2mE} \times \sqrt{\frac{E}{2\pi^2\nu^2m}} = \frac{E}{\nu}$$

が得られる。

次に、この面積を  $h$  で割ると

$$\frac{E}{\nu} \div h = \frac{E}{h\nu}$$

となるが、この値を  $n$  とおくと

$$E = nh\nu$$

が得られる。つまり

$$\frac{E}{\nu} = nh$$

である。このことは、位相体積（この二次元位相空間の問題では面積） $E/\nu$  が、面積  $h$  である小部分の  $n$  個

からできていることを意味している。  $E \gg h\nu$  つまり  $n \gg 1$  と考えることができるので  $E = nh\nu$  の代わりに

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

においても差し支えない。これは量子論における調和振動子のエネルギー表式と同じであり、商  $n$  は振動の量子数を表すものと考えられる。

**8.4** 三次元直交座標系における積分を極座標系における積分に置き換えるときに現れるヤコビアンを求めることにする。すなわち

$$\iiint dx dy dz = \iiint D dr d\theta d\phi$$

における  $D$  を求めるということである。

このときの  $D$  は、付録 E の式 (E.6) より

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix}$$

と書ける。この行列式の中の  $x, y, z$  に

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta$$

を入れて計算を行うと

$$\begin{aligned} D &= \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} \\ &= r^2 \sin \theta \cos^2 \theta \cos^2 \phi + r^2 \sin^3 \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin \theta \cos^2 \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin^3 \theta \cos^2 \phi \\ &= r^2 \sin \theta \cos^2 \theta + r^2 \sin^3 \theta = r^2 \sin \theta (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = r^2 \sin \theta \end{aligned}$$

と求められる。

**8.5** (a) ① まず  $dN(t)/N$  の部分は、位相点がこの位相体積素片に入る確率を表す。これをさらに  $d\Gamma(t)$  で割ることにより、この確率の単位位相体積当りの値を表すことがわかる。②  $\rho$  を表す式の中で、 $N, dN(t)$  は問題設定の意味から一定である。さらに Liouville の定理から  $d\Gamma(t)$  が一定であるので  $\rho$  自身も一定であり、時間に依存しないことがわかる。

(b) 実際に積分すると

$$\int_{\Gamma_{\text{全体}}} \rho d\Gamma(t) = \int_{\Gamma_{\text{全体}}} \frac{dN(t)}{N d\Gamma(t)} d\Gamma(t) = \int_{\Gamma_{\text{全体}}} \frac{dN(t)}{N} = \frac{1}{N} \int_{\Gamma_{\text{全体}}} dN(t) = \frac{N}{N} = 1$$

となることがわかる。

**8.6** (a) この方程式を解くと

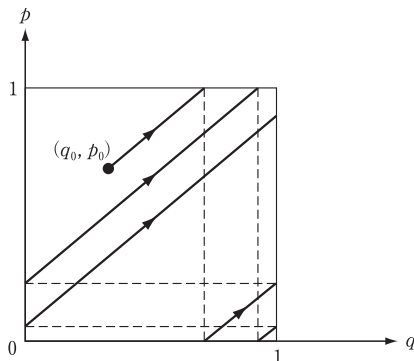
$$p(t) = at + p_0, \quad q(t) = t + q_0$$

となる。 $q_0, p_0$  は  $t = 0$  における  $q, p$  の値である。ここから  $t$  を消去すると

$$p = p_0 + a(q - q_0)$$

が得られる。この位相軌道を  $q$ - $p$  平面で描くと  $(q_0, p_0)$  を始点とする傾き  $a$  の一次直線となる。よって、こ

の位相軌道を  $0 \leq q \leq 1$ ,  $0 \leq p \leq 1$  の内部に限定した周期的境界条件のもとに描くと次の図となる。



(b)  $a$  が有理数であれば  $a = n/m$  ( $m, n$  は整数) とおくことができる。そうすると  $t = m, 2m, 3m, \dots$  のときに位相軌道は始点  $(q_0, p_0)$  に戻る。このとき、上記の正方形の中はすきまだらけになる。

一方、 $a$  が無理数であれば、有理数のときのように位相軌道が始点に戻ることができない。つまり、この位相軌道は正方形の中をほとんどくまなく走ることで、少なくとも準エルゴード的になるといえる。

## 第9章

9.1 温度が低いとき、問題の仮定に基づいて分配関数の第1項と第2項だけが残るとし、さらに

$$U = \bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^m g_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z}$$

を用いると、エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \frac{g_1 E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + g_2 E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}{g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} + k_B \ln \left\{ g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \right\} \\ &= \frac{1}{T} \frac{g_1 E_1 + g_2 E_2 \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)} \right\}}{g_1 + g_2 \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)} \right\}} + k_B \ln \left\{ \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \left( g_1 + g_2 \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)} \right\} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{T} \frac{g_1 E_1}{g_1} + k_B \ln \left\{ \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) g_1 \right\} \\ &= \frac{1}{T} \frac{g_1 E_1}{g_1} + k_B \ln \left\{ \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \right\} + k_B \ln g_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{T} \frac{E_1}{1} + k_B \left( -\frac{E_1}{k_B T} \right) + k_B \ln g_1 \\
&= \frac{1}{T} \frac{E_1}{1} - \frac{E_1}{T} + k_B \ln g_1 \\
&= k_B \ln g_1
\end{aligned}$$

と得られる。ただし、式の変形の途中で

$$\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)$$

を用いている。さて  $g_1$  は基底状態  $E_1$  の縮退度なので、式 (9.12) の下のパラグラフで述べたように  $E_1$  の縮退がないとき、すなわち  $g_1 = 1$  であればエントロピーは

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

となり、第三法則に合致する。

9.2 (a) 与えられた式の両辺を  $T$  で割ると

$$\frac{C_p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

となり、これを  $T$  で積分すると

$$\int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' = S(T) - S(0)$$

が得られる。したがって

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT'$$

が成り立つ。  $S(0)$  は熱力学第三法則によってゼロである。

(b) エントロピー  $S(T)$  が有限であるためには、(a) の積分は発散してはならない。そのためには

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) = 0$$

である必要がある。

9.3 式 (9.29) の

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B N \sum_{i=a,b} \frac{N_i}{N} \ln \frac{N_i}{N_a + N_b} = -nR \sum_{i=a,b} X_i \ln X_i$$

に対して  $n = 1$ ,  $X_a = 3/4$ ,  $X_b = 1/4$  を代入すると

$$\begin{aligned}
\Delta S_{\text{mix}} &= -R \left( \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) = -R \{ 0.75(\ln 3 - \ln 4) + 0.25(\ln 1 - \ln 4) \} \\
&= -R(0.75 \ln 3 - \ln 4) = -R(0.8240 - 1.3863) = 0.5623R
\end{aligned}$$

が得られる。

9.4 題意に沿った微視的状态の重み  $W$  の対数を求めると

$$\ln W = \ln \frac{N!}{\prod_{i=1}^m (n_i!)} = \ln N! - \ln n_1! - \ln n_2! - \cdots - \ln n_m!$$

最右辺に対して  $N$  や  $n_i$  が充分大きいとして Stirling の公式を用いると

$$\ln W = (N \ln N - N) - (n_1 \ln n_1 - n_1) - (n_2 \ln n_2 - n_2) - \cdots - (n_m \ln n_m - n_m)$$

$$\begin{aligned}
&= N \ln N - (n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 + \cdots + n_m \ln n_m) - N + (n_1 + n_2 + \cdots + n_m) \\
&= N \ln N - (n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2 + \cdots + n_m \ln n_m) \\
&= N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i
\end{aligned}$$

となる. さらに

$$p_i \equiv \frac{n_i}{N}$$

の関係を变形して, 上式に  $n_i = Np_i$  を代入すると

$$\begin{aligned}
\ln W &= N \ln N - \sum_{i=1}^m Np_i \ln(Np_i) = N \ln N - N \sum_{i=1}^m p_i (\ln N + \ln p_i) \\
&= N \ln N - N \ln N \sum_{i=1}^m p_i - N \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i = N \ln N - N \ln N - N \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i \\
&= -N \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i
\end{aligned}$$

が得られる. したがって, 統計力学的エントロピーは

$$S = k_B \ln W = -Nk_B \sum_{i=1}^m p_i \ln p_i$$

として得られる.

9.5 微視的状态の重み  $W = 3^N$  であるから

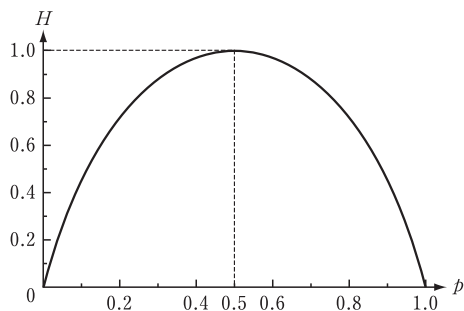
$$S = k_B \ln W = Nk_B \ln 3 = 1.099Nk_B$$

となる.

9.6 (a) 式 (9.41) から

$$H = -p \log_2 p - (1-p) \log_2 (1-p)$$

である. これをグラフに描くと下の図となる.



(b) グラフから明らかなように,  $p = 1/2$  のときに  $H$  は最大値 1 をとる.

## 第 10 章

10.1 (a) 粒子数  $N$  の上限を  $\infty$  として式 (10.24) を変形することにより

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \frac{z^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\lambda z)^N}{N!} = 1 + \frac{\lambda z}{1!} + \frac{(\lambda z)^2}{2!} + \frac{(\lambda z)^3}{3!} + \cdots = \exp(\lambda z)$$

が出る.

(b) 式 (10.23) から

$$\rho_{i,N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{i,N}}{k_B T}\right) \lambda^N}{Z_G}$$

であり,  $i$  についての和をとると

$$\sum_{i=1}^m \rho_{i,N} = \frac{Z_N \lambda^N}{Z_G} = \frac{\frac{Z^N}{N!} \lambda^N}{\exp(\lambda z)} = \frac{(\lambda z)^N}{N!} \exp(-\lambda z)$$

となるが, これは式 (2.23) の Poisson 分布と同じ形をしている.

10.2 式 (10.26) の  $\ln \lambda$  に式 (10.37) を代入すると

$$\bar{N} = \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln \lambda} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)} \right)_{T,V} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

が得られる.

10.3 式 (10.24) の  $Z_N$  に式 (5.35) を代入すると

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\nu} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \lambda^N \frac{V^N}{h^{3N} N!} (\sqrt{2\pi m k_B T})^{3N} \right\} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left\{ \lambda V \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{h^3} \right\}^N}{N!} = \exp \left\{ \lambda V \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{h^3} \right\}$$

と求められる. 和記号での粒子数の上限  $\nu$  には  $\infty$  を入れて, 章末問題 10.1 (a) のように

$$1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots = \exp(x)$$

の関係を用いた.

10.4 章末問題 10.3 の結果を用いて

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\nu} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \lambda^N \frac{V^N}{h^{3N} N!} (\sqrt{2\pi m k_B T})^{3N} \right\} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left\{ \lambda V \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{h^3} \right\}^N}{N!} = \exp \left\{ \lambda V \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{h^3} \right\}$$

の対数をとると

$$\ln Z_G = \lambda V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

となる. まず式 (10.26) を用いて

$$\bar{N} = \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln \lambda} \right)_{T,V} = \frac{\partial \left\{ \lambda V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right\}}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \ln \lambda} = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \lambda = \frac{\lambda V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

が得られ, この最右辺は  $\ln Z_G$  と同じ形をしている. この式を変形して

$$\lambda = \frac{\bar{N} h^3}{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

が得られる. さらに式 (10.36) を用いて

$$\mu = k_B T \ln \lambda = k_B T \ln \frac{\bar{N} h^3}{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

が得られる.

10.5 式 (10.18) の右辺第 1 項に式 (10.36) を代入し, 式 (10.33) と比較することにより

$$pV = k_B T \ln Z_G$$

の関係が得られる. すなわち

$$J \equiv -k_B T \ln Z_G = -pV$$

が成り立つので, 全微分をとると

$$dJ = -p dV - V dp$$

となる.

この式の  $-V dp$  に, 式 (10.11) の Gibbs-Duhem の関係式

$$S dT - V dp + N d\mu = 0$$

から得られる  $-V dp$  を代入すると

$$dJ = -p dV - S dT - N d\mu$$

となる. これを全微分の式と見ると (a) ~ (c) の関係式が得られる.

10.6 式 (10.26) を用いて平均粒子数を考え, 式 (10.37) をもとに  $\lambda^N$  に  $\exp(\mu N/k_B T)$  を代入して

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m N \rho_{i,N} \right)_{T,V} \\ &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m N \exp\left(\frac{-E_{i,N} + \mu N}{k_B T}\right)}{Z_G} \right)_{T,V} \\ &= \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m \frac{N^2}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_{i,N} + \mu N}{k_B T}\right)}{Z_G} \\ &\quad - \left\{ \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m N \exp\left(\frac{-E_{i,N} + \mu N}{k_B T}\right)}{Z_G^2} \right\} \left( \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right)_{T,V} \\ &= \frac{1}{k_B T} \bar{N}^2 - \frac{\bar{N}}{Z_G} \left( \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right)_{T,V} \\ &= \frac{1}{k_B T} \bar{N}^2 - \bar{N} \left\{ \frac{1}{Z_G} \left( \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right\} \\ &= \frac{1}{k_B T} \bar{N}^2 - \bar{N} \left\{ \frac{1}{Z_G} \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m \exp\left(\frac{-E_{i,N} + \mu N}{k_B T}\right) \right\} \right]_{T,V} \right\} \\ &= \frac{1}{k_B T} \bar{N}^2 - \bar{N} \left\{ \frac{1}{Z_G} \sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m \frac{N}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_{i,N} + \mu N}{k_B T}\right) \right\} \\ &= \frac{1}{k_B T} \bar{N}^2 - \frac{1}{k_B T} (\bar{N})^2 \\ &= \frac{1}{k_B T} \{ \bar{N}^2 - (\bar{N})^2 \} \end{aligned}$$

が得られる.

## 第 11 章

11.1 両方の波動関数について，電子 1 と 2 の入れ換えを実際に行ってみる．まず  $\Psi_S(r_1, r_2)$  について  $\Psi_S(r_2, r_1)$  を考えると

$$\begin{aligned}\Psi_S(r_2, r_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi(r_2)\alpha(2)\varphi(r_1)\beta(1) + \varphi(r_1)\alpha(1)\varphi(r_2)\beta(2) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi(r_1)\alpha(1)\varphi(r_2)\beta(2) + \varphi(r_2)\alpha(2)\varphi(r_1)\beta(1) \} \\ &= \Psi_S(r_1, r_2)\end{aligned}$$

となって，電子の入れ換えに関して対称的であるために，電子の波動関数としては不適格である．

次に  $\Psi_A(r_1, r_2)$  について  $\Psi_A(r_2, r_1)$  を考えると

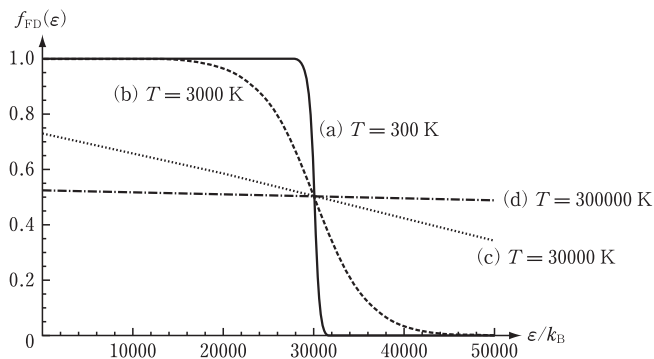
$$\begin{aligned}\Psi_A(r_2, r_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi(r_2)\alpha(2)\varphi(r_1)\beta(1) - \varphi(r_1)\alpha(1)\varphi(r_2)\beta(2) \} \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi(r_1)\alpha(1)\varphi(r_2)\beta(2) - \varphi(r_2)\alpha(2)\varphi(r_1)\beta(1) \} \\ &= -\Psi_A(r_1, r_2)\end{aligned}$$

となって，電子の入れ換えに関して反対称的であり，電子の波動関数として認めることができる．

11.2 横軸の  $\varepsilon/k_B$  を  $x$  とおき， $\mu/k_B = 30000$  の値とともに式 (11.26) に代入すると

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{x - 30000}{T}\right) + 1}$$

となる．この式の  $T$  に (a) ~ (d) の温度を入れて次の図のようなグラフが得られる．



11.3 (a) 式 (11.25) を変形すると ( $\varepsilon_k \equiv \varepsilon$  として)

$$k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}$$

となるので， $k^2$  の単位は

$$\frac{\text{kg J}}{\text{J}^2 \text{sec}^2} = \frac{\text{kg}}{\text{J sec}^2} = \frac{\text{kg}}{(\text{kg m}^2 \text{sec}^{-2}) \text{sec}^2} = \text{m}^{-2}$$

である．したがって  $k$  の単位は  $\text{m}^{-1}$  であり，長さの逆次元となる．

(b) Fermi 準位は

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

とおけるので

$$k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2 \times (9.109 \times 10^{-31}) \times 1 \times (0.1602 \times 10^{-18})}{(1.055 \times 10^{-34})^2}} = \sqrt{\frac{2.919 \times 10^{-49}}{1.113 \times 10^{-68}}} = \sqrt{2.623 \times 10^{19}} \\ = \sqrt{26.23 \times 10^{18}} = 5.122 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

また

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{(1.055 \times 10^{-34}) \times (5.122 \times 10^9)}{9.109 \times 10^{-31}} = 0.5932 \times 10^6 = 5.932 \times 10^5 \text{ m sec}^{-1}$$

と計算できる.

#### 11.4 与えられた定義式を簡単にして

$$\bar{n}_r \equiv \frac{\sum_{n_r=0}^{\infty} n_r \gamma^{n_r}}{\sum_{n_r=0}^{\infty} \gamma^{n_r}}$$

と表すことにする. ただし

$$\gamma \equiv \exp\left(\frac{-\varepsilon_r + \mu}{k_B T}\right)$$

といている. Bose 分布では  $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$  と無限大の値までとれるので, 無限等比級数として表せる.

$$\gamma = \exp\left(\frac{-\varepsilon_r + \mu}{k_B T}\right) < 1$$

が満たされていれば

$$\bar{n}_r = \frac{0 + \gamma + 2\gamma^2 + 3\gamma^3 + 4\gamma^4 + \dots}{1 + \gamma + \gamma^2 + \gamma^3 + \gamma^4 + \dots} = \frac{\gamma \frac{d}{d\gamma}(1 + \gamma + \gamma^2 + \gamma^3 + \gamma^4 + \dots)}{1 + \gamma + \gamma^2 + \gamma^3 + \gamma^4 + \dots} = \frac{\gamma \frac{d}{d\gamma}\left(\frac{1}{1-\gamma}\right)}{\frac{1}{1-\gamma}} \\ = \frac{\gamma \frac{1}{(1-\gamma)^2}}{\frac{1}{1-\gamma}} = \frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{1}{\gamma^{-1} - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

と変形できて, 式 (11.22) の導出ができた.

11.5 まず固体内の弾性振動波 (つまり音波) の平均的速さ  $c$  は, 縦波音速度  $c_L$  と横波音速度  $c_T$  を用いて

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}$$

と書けることに注意する. これによって

$$c^3 = \left\{ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \right\}^{-1} = 3 \left( \frac{c_L^3 c_T^3}{c_T^3 + 2c_L^3} \right)$$

となる. ここから

$$c = \sqrt[3]{3 \left( \frac{c_L^3 c_T^3}{c_T^3 + 2c_L^3} \right)} = \sqrt[3]{\frac{3}{c_T^3 + 2c_L^3}} \times c_L c_T = \sqrt[3]{\frac{3}{705^3 + 2 \times 1290^3}} \times 1290 \times 705$$

$$= (8.645 \times 10^{-4}) \times 1290 \times 705 = 7.862 \times 10^2 \text{ m sec}^{-1}$$

と求められる。

次に式 (11.38) と (11.39) を用いて  $\theta_D$  を表すと

$$\theta_D \equiv \frac{h\nu_D}{k_B} = \frac{h}{k_B} \sqrt[3]{\frac{3Nc^3}{4\pi V}} = \frac{hc}{k_B} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}$$

となる。ここで数密度  $N/V$  は

$$\frac{N}{V} = \frac{\frac{1.607}{39.95} \times (6.022 \times 10^{23})}{1} = 2.422 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 2.422 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

であり、この値を  $\theta_D$  の式に入れると

$$\theta_D = \frac{hc}{k_B} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times (7.862 \times 10^2)}{1.381 \times 10^{-23}} \times \sqrt[3]{\frac{3}{4 \times 3.142} \times (2.422 \times 10^{28})}$$

$$= (3.772 \times 10^{-8}) \times (1.795 \times 10^9) = 6.771 \times 10^1 \text{ K}$$

が得られる。

**11.6** 自由電子気体は式 (11.26) による Fermi 分布をしていると考えられる。温度が  $T$  であれば、図 11.4 (b) のようにエネルギーが  $(\mu - k_B T, \mu)$  の区間にある電子が熱励起すると考えられる。この区間の電子の比率は電子総数  $N$  の  $k_B T / \mu$  程度と考えられるので、熱励起する電子数は  $N \times k_B T / \mu$  であり、熱励起によるエネルギー増加分は

$$\Delta U = N \times \frac{k_B T}{\mu} \times k_B T = \frac{N k_B^2}{\mu} T^2$$

である。

したがって自由電子気体の熱容量は、結局

$$C_{el} = \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{N k_B^2}{\mu} T^2 \propto T$$

として求められる。このように電子気体の熱容量は  $T$  に比例し、結晶格子の振動に基づく Debye の熱容量の温度依存性 ( $T^3$  に比例) とは異なることに注意してほしい。金属のように、自由電子気体をもつと見なされる固体全体の熱容量は、これら両者の和となる。

## 第 12 章

**12.1** まず、式 (12.2) の物理量  $F$  として粒子数  $N$  を入れると  $\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2$  が得られることを見ておく。次にグランドカノニカル分布における  $N$  の平均は、式 (10.23) や (10.37) などを用いて

$$\overline{N} = \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m N \rho_{i,N}}{Z_G} = \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m N \exp\left(-\frac{E_{i,N}}{k_B T}\right) \lambda^N}{Z_G} = \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m N \exp\left(-\frac{E_{i,N} - \mu N}{k_B T}\right)}{Z_G}$$

と得られる。したがって、さらに  $(\partial \overline{N} / \partial \mu)_{T,V}$  については  $\mu$  による偏微分を実行して変形すると

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m \frac{N^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_{i,N} - \mu N}{k_B T}\right)}{Z_G} - \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m N \exp\left(-\frac{E_{i,N} - \mu N}{k_B T}\right)}{Z_G^2} \left(\frac{\partial Z_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} \\
&= \frac{\bar{N}^2}{k_B T} - \bar{N} \frac{1}{Z_G} \left(\frac{\partial Z_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} \\
&= \frac{\bar{N}^2}{k_B T} - \bar{N} \frac{1}{Z_G} \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m \exp\left(-\frac{E_{i,N} - \mu N}{k_B T}\right) \right\} \right]_{T,V} \\
&= \frac{\bar{N}^2}{k_B T} - \bar{N} \frac{\sum_{N=0}^{\nu} \sum_{i=1}^m \frac{N}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_{i,N} - \mu N}{k_B T}\right)}{Z_G} \\
&= \frac{\bar{N}^2}{k_B T} - \frac{(\bar{N})^2}{k_B T} \\
&= \frac{\bar{N}^2 - (\bar{N})^2}{k_B T}
\end{aligned}$$

となる。これと最初の式を合わせて

$$(\overline{\Delta N})^2 = \bar{N}^2 - (\bar{N})^2 = k_B T \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = k_B T \left( \frac{\partial \bar{N}}{k_B T \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \lambda}} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial (\ln \lambda)^2} \right)_{T,V}$$

となる。ただし、式変形の途中で式 (10.36) と (10.26) を用いた。

12.2 式 (12.10) の最左辺に  $N$  を入れることにより、分子数の相対的なゆらぎは  $\sqrt{(\overline{\Delta N})^2}/\bar{N}$  である。式 (10.26) と章末問題 12.1 より

$$\bar{N} = \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln \lambda} \right)_{T,V}$$

および

$$(\overline{\Delta N})^2 = \left( \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial (\ln \lambda)^2} \right)_{T,V}$$

である。これらの具体的な値は、この理想気体系についての  $Z_G$  がわかると求めることができる。

式 (10.24) から、この系の  $Z_G$  は

$$\begin{aligned}
Z_G &= \sum_{N=0}^{\nu} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\nu} \lambda^N \frac{V^N}{h^{3N} N!} (\sqrt{2\pi m k_B T})^{3N} \simeq \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left\{ \lambda V \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{h^3} \right\}^N}{N!} \\
&= \exp \left\{ \lambda V \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{h^3} \right\}
\end{aligned}$$

であることがわかる。ただし途中で、指数関数の級数展開の形になることに着目した。これを用いて

$$\bar{N} = \left( \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln \lambda} \right)_{T,V} = \frac{\partial \left\{ \lambda V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right\}}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \ln \lambda} = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \lambda = \frac{\lambda V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

および

$$(\overline{\Delta N})^2 = \left( \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial (\ln \lambda)^2} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \ln \lambda} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \frac{\partial \lambda}{\partial \ln \lambda} = \frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \lambda = \frac{\lambda V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

となるから、分子数  $N$  の相対的なゆらぎは

$$\frac{\sqrt{(\Delta N)^2}}{N} = \frac{\sqrt{\frac{\lambda V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}}}{\frac{\lambda V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\lambda V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

と求められる。 $\bar{N}$  は  $10^{23}$  のオーダーと考えられるので、その正の平方根の逆数は  $10^{-12}$  のオーダーになり、分子数  $N$  のゆらぎは非常に小さい。

12.3 (a) 求める分布式は

$$P(n) = p^n (1-p)^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

で、二項分布となる。

(b)  $\ln P(n)$  に対して  $N \gg 1$ ,  $n \gg 1$ ,  $N \gg n$  であることを考慮して Stirling の公式を用いて書き直すと

$$\ln P(n) = n \ln p + (N-n) \ln(1-p) + N(\ln N - 1) - n(\ln n - 1) - (N-n)(\ln(N-n) - 1)$$

となる。この  $\ln P(n)$  を  $n$  で微分すると

$$\frac{\partial \ln P(n)}{\partial n} \simeq \ln \frac{p(N-n)}{n(1-p)}$$

となり、 $n = Np$  のとき、すなわち  $n$  が上記の二項分布の平均値  $\bar{n}$  となるとときに、この一次微分はゼロになって、 $\ln P(n)$  の極値を与える。

さらに  $\ln P(n)$  の二次微分をとって  $n = \bar{n} = Np$  を代入し、二次微係数の符号を判定すると

$$\left. \frac{\partial^2 \ln P(n)}{\partial n^2} \right|_{n=Np} = - \left. \frac{N}{n(N-n)} \right|_{n=Np} = - \frac{1}{Np(1-p)} < 0$$

となって、この極値が極大値であることがわかる。しかも二次微分の値はすべての  $n$  にわたって負であることから、関数  $\ln P(n)$  は  $n = \bar{n} = Np$  で最大値をとると考えてよい。

(c)  $\ln P(n)$  を  $\bar{n}$  のまわりで  $n - \bar{n}$  のべきで 2 次まで展開し、1 次の項には上記のとおりゼロを入れると

$$\begin{aligned} \ln P(n) &= \ln P(\bar{n}) + \frac{(n - \bar{n})}{1!} \left. \frac{\partial \ln P(n)}{\partial n} \right|_{n=\bar{n}} + \frac{(n - \bar{n})^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \ln P(n)}{\partial n^2} \right|_{n=\bar{n}} + \cdots \\ &= \ln P(\bar{n}) - \frac{(n - \bar{n})^2}{2!} \frac{1}{Np(1-p)} \\ &= A - \frac{(n - \bar{n})^2}{2Np(1-p)} \end{aligned}$$

となる。ここで  $A$  は定数であるが、 $\ln P(n)$  を  $P(n)$  に戻すと  $\exp(A) = A'$  とおいて

$$P(n) = A' \exp \left\{ - \frac{(n - \bar{n})^2}{2Np(1-p)} \right\}$$

となる。これはちょうど平均値  $\bar{n}$ 、分散  $Np(1-p)$  の正規分布を表す。したがって、この分布のゆらぎの二乗平均は  $Np(1-p)$  である。

12.4  $x = x_0/n$  を式 (12.11) に代入すると

$$\frac{x_0}{n} = x_0 \exp \left( - \frac{t_{1/n}}{\tau} \right)$$

が得られる。これを  $t_{1/n}$  について解くと

$$\frac{1}{n} = \exp\left(-\frac{t_{1/n}}{\tau}\right)$$

から

$$t_{1/n} = \tau \ln n$$

が得られる.

12.5 温度ジャンプ後の反応速度式は

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_R[A][B] + k_L[C][D]$$

と書ける. このジャンプ後に平衡が達成されていれば  $d[A]/dt = 0$  であるので

$$k_R[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_L[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

が成立する.

一方, 温度ジャンプ直後には, 式 (12.20 a) ~ (12.20 c) と同様に

$$[A] = [A]_{\text{eq}} + x$$

$$[B] = [B]_{\text{eq}} + x$$

$$[C] = [C]_{\text{eq}} - x$$

$$[D] = [D]_{\text{eq}} - x$$

が成り立つとする ( $x \ll 1$ ). これを用いると, 上記の反応速度式は

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_R([A]_{\text{eq}} + x)([B]_{\text{eq}} + x) + k_L([C]_{\text{eq}} - x)([D]_{\text{eq}} - x) \\ &= -\{k_R([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_L([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}})\}x \end{aligned}$$

と書き直せる. ただし式変形において  $x^2$  の項は小さいとして省略し, また上で得られた

$$k_R[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_L[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

の関係を用いた.

さらに式 (12.23) が, この化学反応に対しても成り立つことを用いると

$$\frac{dx}{dt} = -\{k_R([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_L([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}})\}x = -\frac{x}{\tau}$$

とおくことができる. この  $\tau$  は緩和時間を意味する. これによって

$$\frac{1}{\tau} = k_R([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_L([C]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}})$$

と求めることができる.

12.6 (a) 共鳴式から

$$H_0 = \frac{\Delta E}{g\mu} = \frac{h\nu}{g\mu} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J sec}) \times (120 \times 10^6 \text{ sec}^{-1})}{5.586 \times (5.051 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1})} = \frac{795.1}{28.25} \times 10^{-1} = 2.815 \text{ T}$$

と計算できるので 2.815 T の磁場が必要である.

(b) 電磁波照射が強すぎると, 下のエネルギー準位のスピンのすべてが上準位に上がってしまうために, スピン共鳴が起こらなくなるからである.

## 第 13 章

13.1 式 (13.17) でわかるように,  $A$  は化学ポテンシャル  $\mu$  と同じ単位  $\text{J mol}^{-1}$  をもつ. したがって  $A/T$  の

単位は  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  である.

次に式 (13.15 a) ~ (13.15 d) でわかるように,  $\xi$  は mol の単位をもつ. したがって  $d\xi/dt$  の単位は  $\text{mol sec}^{-1}$  である.

以上から, 式 (13.16) や (13.10) で  $d_i S$  として現れるエントロピーの単位は  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  ではなく  $\text{J K}^{-1}$  であることに注意しておく.

13.2 A は式 (13.23) を用いて求めることができる. まず平衡定数  $K$  は, 反応速度定数を用いて

$$K = \frac{k}{k'}$$

と得られる. 次に反応商  $Q$  は反応物 A と生成物 B の活動度  $a_A$ ,  $a_B$  を用いて

$$Q = \frac{a_B^2}{a_A^{[-1]}} = \frac{a_B^2}{a_A}$$

と得られるので

$$A = RT \ln \frac{K}{Q} = RT \ln \left\{ \frac{k}{k'} \left( \frac{a_B^2}{a_A} \right)^{-1} \right\} = RT \ln \frac{ka_A}{k'a_B^2}$$

となる. ここで反応商  $Q$  を与える関連化学種  $i$  の活動度  $a_i$  は, 反応の段階, すなわち化学種  $i$  の濃度に応じて変化することに注意しておく.

13.3  $d_i S/dt$  を表す式 (13.34) の最右辺について,  $X_2$  による偏微分をとると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X_2} \left( \frac{d_i S}{dt} \right) &= \frac{\partial}{\partial X_2} \{ L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \} = (L_{12} + L_{21}) X_1 + 2L_{22} X_2 \\ &= 2(L_{21} X_1 + L_{22} X_2) = 2J_2 = 0 \end{aligned}$$

となり,  $d_i S/dt$  は  $X_2$  に対して極値をとる. 式 (13.33) の内容から  $d_i S/dt$  は正値二次関数あるいは定数値ゼロであるので, この極値は最小値といってよい.

13.4 (a) 反応速度式は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

となる. これを通常通り変数分離形

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt$$

とし, 積分することによって

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x} = kt + C$$

が得られる.  $C$  は積分定数であり,  $t=0$  のときに  $x=0$  であることから決まる. その結果

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt$$

となる. これを変形して

$$x = \frac{ab[1 - \exp\{(b-a)kt\}]}{a - b \exp\{(b-a)kt\}}$$

が得られる.

さらに  $t \rightarrow \infty$  における極限値をとると

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{ab[1 - \exp\{(b-a)kt\}]}{a - b \exp\{(b-a)kt\}}$$

となるが、この極限値の値は、 $a$  と  $b$  の兼ね合いによって決まる。すなわち  $b > a$  のとき

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{ab[1 - \exp\{(b-a)kt\}]}{a - b \exp\{(b-a)kt\}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{ab \left[ \frac{1}{\exp\{(b-a)kt\}} - 1 \right]}{\frac{1}{\exp\{(b-a)kt\}} - b} = \frac{-ab}{-b} = a$$

$a > b$  のとき

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{ab[1 - \exp\{(b-a)kt\}]}{a - b \exp\{(b-a)kt\}} = \frac{ab}{a} = b$$

と得られる。

(b)  $x$  に対して  $t \rightarrow \infty$  における極限値をとると

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{ab[\exp\{(a+b)kt\} - 1]}{a + b \exp\{(a+b)kt\}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{ab \left[ 1 - \frac{1}{\exp\{(a+b)kt\}} \right]}{\frac{a}{\exp\{(a+b)kt\}} + b} = \frac{ab}{b} = a$$

13.5 (a) 式 (13.48), (13.49) に  $x = 0$  を入れたときに、 $y$  について成り立つ式は

$$\frac{dy}{dt} = -k_3by$$

である。この方程式を解くと

$$y = C \exp(-k_3bt)$$

が得られる ( $C$  は正の任意定数)。したがって、 $y$  は単調に減少してゼロに収束する。

(b) 式 (13.48), (13.49) に  $y = 0$  を入れたときに、 $x$  について成り立つ式は

$$\frac{dx}{dt} = k_1ax$$

である。この方程式を解くと

$$x = C \exp(k_1at)$$

が得られる ( $C$  は正の任意定数)。したがって、 $x$  は単調に増加して発散する。

(c) 定常解は式 (13.48) と (13.49) で  $dx/dt = 0$  および  $dy/dt = 0$  として連立させて解けば、式 (13.50) と (13.51) の

$$x = \frac{k_3}{k_2} b$$

と

$$y = \frac{k_1}{k_2} a$$

が得られる。

13.6 定常解は  $dx/dt = 0$  および  $dy/dt = 0$  を連立させて解くことにより  $x = a$  と  $y = b/a$  が得られる。

## 第 14 章

14.1 必要な仮定は ① この気体が理想気体の状態方程式に従うこと、② 液相の体積をゼロと見なすことがで

きるために、液相と気相の体積差  $\Delta V$  が気相の体積  $V_g$  そのものであるとおいてよいこと、③ 転移エンタルピー  $\Delta H$  が一定値であること、の三つである。これによって Clapeyron の式 (14.13) は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{\Delta H}{TV_g} = \frac{p \Delta H}{RT^2}$$

となる。ただし気体量を 1 mol として、理想気体の状態方程式  $pV = RT$  を用いている。この微分方程式を変数分離形

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

として積分を実行すると、Clausius-Clapeyron の式

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + (\text{定数})$$

が得られる。

14.2 Clapeyron の式 (14.13) の変形である

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

を利用すると蒸発エンタルピーを計算できる。 $T$  としては沸点、 $\Delta H$  としては蒸発エンタルピーを用いる。これによって

水	109.0 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
四塩化炭素	85.22 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
ベンゼン	86.95 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
エチルアルコール	109.8 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

と計算できる。

水とエチルアルコールの蒸発エンタルピーの値は、Trouton の規則による 85 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> からずれて小さくなっている。これは両物質の液体状態では水素結合による規則的な構造が発生し、実際のエンタルピーが小さくなっているために、蒸発エンタルピーの値が大きくなったものと考えられることができる。

14.3 van der Waals の式は非理想気体の性質を定性的に表すものであって、補正定数  $a$ 、 $b$  も完全に定量的というわけではないが、ある程度は現実を反映している。

まず van der Waals の式の  $a$  のもつ意味は、気体のもつ圧力が理想気体の圧力より (モル当り)  $a/V^2$  だけ低くなっていることを意味している。したがって補正としては、現実の気体の圧力に  $a/V^2$  を加えた式となる。つまり  $a$  は分子間の引力の大きさを反映する量である。He 間は分散力のみが働くために  $a$  の値が小さく、HF や H<sub>2</sub>O では電荷分布があつて、気相中でも配向力が働くために  $a$  の値は大きい。

次に、 $b$  は分子の大きさを反映し、気体の体積が理想気体のそれよりも (モル当り)  $b$  だけ大きくなっていることを意味している。したがって補正としては、現実の気体の体積から  $nb$  を引いた式となる。この意味で  $b$  は排除体積といわれる。He では最も小さく、他の分子でもそれほど変わらないが、HF では最も大きい。これはフッ素原子が多数の価電子をもって、さらに負に帯電しているために排除体積が大きくなるためと考えられる。

14.4 気体の圧縮因子を表す式である  $Z = pV/nRT$  に式 (14.21 a) ~ (14.21 c) の臨界定数を代入すると

$$Z_c = \frac{\frac{a}{27b^2} \times 3nb}{nR \times \frac{8a}{27bR}} = \frac{3}{8} = 0.375$$

が得られる。

14.5 二次相転移の相境界線上では図 14.5 (b) のようにエントロピーは連続なので  $S_A(T, p) = S_B(T, p)$  および  $S_A(T + dT, p + dp) = S_B(T + dT, p + dp)$  が満たされる。したがって

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_A}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S_B}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_B}{\partial p}\right)_T dp$$

が成立する。

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

および Maxwell の関係式の一つである

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を用いると、上式は

$$\frac{C_{p,A}}{T} dT - \left(\frac{\partial V_A}{\partial T}\right)_p dp = \frac{C_{p,B}}{T} dT - \left(\frac{\partial V_B}{\partial T}\right)_p dp$$

と変形できる。さらに両辺を移項して  $dp/dT$  の形にすると

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,A} - C_{p,B}}{T(V_A\alpha_A - V_B\alpha_B)} = \frac{C_{p,A} - C_{p,B}}{TV(\alpha_A - \alpha_B)} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha}$$

が得られる。ただし二次相転移では  $V_A = V_B$  であること (図 14.5 c) も用いた。

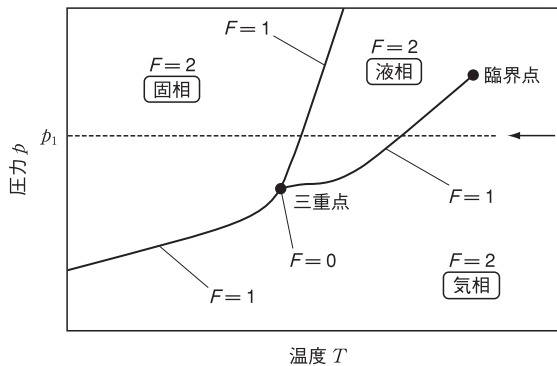
14.6 相律の変数  $P$  (相の数) は最大で 3 であるため、1 成分であれば ( $C = 1$ )、相律  $F = 2 + C - P$  から  $F$  (自由度) の値は

$$F = 2 \quad (P = 1 \text{ のとき})$$

$$F = 1 \quad (P = 2 \text{ のとき})$$

$$F = 0 \quad (P = 3 \text{ のとき})$$

に限られる。図 14.1 の中にこれらを書き入れると以下の図となる。



## 第 15 章

15.1 (a) 式 (15.5) に対して対数を取り, Stirling の公式を用いると

$$\begin{aligned}
 \ln W &= \ln n_T! - \ln n_R! - \ln n_L! \\
 &= n_T \ln n_T - n_T - n_R \ln n_R + n_R - n_L \ln n_L + n_L \\
 &= (n_R + n_L) \ln n_T - (n_R + n_L) - n_R \ln n_R + n_R - n_L \ln n_L + n_L \\
 &= (n_R + n_L) \ln n_T - n_R \ln n_R - n_L \ln n_L \\
 &= n_R \ln \frac{n_T}{n_R} + n_L \ln \frac{n_T}{n_L}
 \end{aligned}$$

と変形できるので

$$S = k_B \ln W = k_B \left( n_R \ln \frac{n_T}{n_R} + n_L \ln \frac{n_T}{n_L} \right)$$

と表される.

(b)  $n_R = 30$ ,  $n_L = 25$ ,  $n_T = 55$  および  $n_R = 50$ ,  $n_L = 5$ ,  $n_T = 55$  を代入すると, それぞれ

$$S = k_B \left( 30 \ln \frac{55}{30} + 25 \ln \frac{55}{25} \right) = 37.90 k_B$$

$$S = k_B \left( 50 \ln \frac{55}{50} + 5 \ln \frac{55}{5} \right) = 16.76 k_B$$

となり,  $n_R$  と  $n_L$  の値が近いほうがエントロピーが大きいことがわかる.

15.2 式 (15.6) の対数を取り, その階乗部分に対して Stirling の公式 (15.7) を用いて書き直すと

$$\begin{aligned}
 \ln P &= \ln n_T! - n_T \ln 2 - \ln \left\{ \frac{1}{2} (n_T + n_N) \right\}! - \ln \left\{ \frac{1}{2} (n_T - n_N) \right\}! \\
 &= \left\{ \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left( n_T + \frac{1}{2} \right) \ln n_T - n_T \right\} - n_T \ln 2 \\
 &\quad - \left[ \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left\{ \frac{1}{2} (n_T + n_N) + \frac{1}{2} \right\} \ln \left\{ \frac{1}{2} (n_T + n_N) \right\} - \frac{1}{2} (n_T + n_N) \right] \\
 &\quad - \left[ \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left\{ \frac{1}{2} (n_T - n_N) + \frac{1}{2} \right\} \ln \left\{ \frac{1}{2} (n_T - n_N) \right\} - \frac{1}{2} (n_T - n_N) \right] \\
 &= \left( -\frac{1}{2} \ln \pi + \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln n_T \right) - \frac{1}{2} \left\{ (n_T + n_N + 1) \ln \left( 1 + \frac{n_N}{n_T} \right) \right\} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \left\{ (n_T - n_N + 1) \ln \left( 1 - \frac{n_N}{n_T} \right) \right\} \\
 &= \ln \left( \frac{2}{\pi n_T} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \left\{ (n_T + n_N + 1) \ln \left( 1 + \frac{n_N}{n_T} \right) \right\} - \frac{1}{2} \left\{ (n_T - n_N + 1) \ln \left( 1 - \frac{n_N}{n_T} \right) \right\}
 \end{aligned}$$

となる.

最右辺の第 2 項と第 3 項の対数部分に対して, 近似式 (15.8) の右辺の第 3 項以下を切ったものを用いると

$$\begin{aligned}
 \ln P &\simeq \ln \left( \frac{2}{\pi n_T} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} (n_T + n_N + 1) \left( \frac{n_N}{n_T} - \frac{1}{2} \frac{n_N^2}{n_T^2} \right) - \frac{1}{2} (n_T - n_N + 1) \left( -\frac{n_N}{n_T} - \frac{1}{2} \frac{n_N^2}{n_T^2} \right) \\
 &= \ln \left( \frac{2}{\pi n_T} \right)^{1/2} - \ln e^{n_N^2/2n_T}
 \end{aligned}$$

$$= \ln \frac{\left(\frac{2}{\pi n_T}\right)^{1/2}}{e^{n_N^2/2n_T}}$$

が得られる。ここで両辺の対数を外すと

$$P = \left(\frac{2}{\pi n_T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{n_N^2}{2n_T}\right) = \left(\frac{2\tau}{\pi t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau x^2}{2d^2 t}\right)$$

が最終的に得られる。ただし、最後の部分で式 (15.10) の関係を用いた。

**15.3** 歩いた距離  $x$  ではなく正味の歩数  $n_N$  について考えるので、式 (15.11) の中で  $x^2/d^2$  の箇所を  $n_N^2$  に置き換えることにする。

(a) さらに  $n_T = t/\tau = 100$  を式 (15.11) に代入すると

$$P = \left(\frac{2}{\pi \times 100}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{n_N^2}{2 \times 100}\right)$$

となる。正規分布の式を対応させると分散  $\sigma^2$  が 100 なので、標準偏差  $\sigma$  は 10 になる。したがって、合計 100 歩動いても、正味はおおよそ 10 歩程度しか移動していないことになる。

(b) 上と同様に考えると  $\sigma^2$  が 10000 になり、標準偏差  $\sigma$  は 100 になる。したがって、合計 10000 歩動いても、正味はおおよそ 100 歩程度しか移動していないことになる。

**15.4** たとえば式 (2.30) の正規分布関数

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

と式 (15.46) の拡散の式

$$P(x, t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

を比較することによって  $2\sigma^2 = 4Dt$  と対応づけられるから、分散  $\sigma^2$  は  $2Dt$  に当たる。

**15.5** 関連する変数の単位を順に組み立てる。まず拡散係数  $D$  の次元は、式 (15.46) の指数関数部分を参照することにより  $[L]^2 [T]^{-1}$  となることがわかるので、その単位は SI 単位のもとでは  $\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$  となる。これを用いると、摩擦係数

$$\zeta = \frac{1}{\mu} = \frac{k_B T}{D}$$

の単位は

$$(\text{m}^2 \text{kg sec}^{-2} \text{K}^{-1})(\text{K})(\text{m}^{-2} \text{sec}) = \text{kg sec}^{-1}$$

となる。

以上のことと  $\zeta = 6\pi\eta r$  の関係式から、粘性率  $\eta$  の単位は  $\text{kg m}^{-1} \text{sec}^{-1}$  である。さらに  $D = \mu k_B T$  の式から、移動度  $\mu$  の単位は  $\text{kg}^{-1} \text{sec}$  となる〔なお電気工学で現れる移動度  $\mu$  の単位は  $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1} = \text{kg}^{-1} \text{sec}^2 \text{A} = \text{kg}^{-1} \text{sec C}$  であることに注意すること (C はクーロン)。つまりここでの移動度の単位に電気量の単位が掛かっている〕。

**15.6** Brown 運動に関する式 (15.49)、225 ページの傍注 2 および上記の章末問題 15.4 の結果などから

$$\sigma^2 = 2Dt = 2\mu k_B T t = 2 \frac{1}{6\pi\eta r} k_B T t = \frac{k_B T t}{3\pi\eta r}$$

であることに注意しておく。

### 34 ● 章末問題の解答

ここに  $\eta = 890.2 \mu\text{Pa sec} = 890.2 \times 10^{-6} \text{ N sec m}^{-2}$ ,  $r = 1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ,  $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$  および  $t \text{ sec}$  を入れて計算すればよい.

(a)  $t = 60 \text{ sec}$  をさらに入れて  $\sigma^2$  を計算すると

$$\sigma^2 = \frac{(1.381 \times 10^{-23}) \times (2.982 \times 10^2) \times 60}{3 \times 3.142 \times (890.2 \times 10^{-6}) \times (1 \times 10^{-9})} = \frac{247.1 \times 10^{-21}}{8391 \times 10^{-15}} = \frac{2.471 \times 10^{-19}}{8.391 \times 10^{-12}} = 2.945 \times 10^{-8} \text{ m}^2$$

なので

$$\sigma = 1.716 \times 10^{-4} \text{ m} = 0.1716 \text{ mm}$$

となる. したがって, この粒子は 1 分後におおよそ 0.1716 mm 動いていることになる.

(b)  $t = 3600 \text{ sec}$  を使って, 上記と同様の計算を行うと

$$\sigma = 1.329 \times 10^{-3} \text{ m} = 1.329 \text{ mm}$$

が得られ, 1 時間後にはおおよそ 1.329 mm 動いている.

注意として, この問題で使用した粘性率  $\eta$  の単位 Pa sec は章末問題 15.5 で得られた  $\text{kg m}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  と同じである (各自確かめよ). また 1 Pa sec は “ポアズ” という単位 (記号 P) を用いて,  $1 \text{ Pa sec} = 10 \text{ P}$  としても表される.