

目次

はじめに.....	<i>i</i>
第 1 章 統計力学の紹介と下準備	1
1.1 統計力学とは何か.....	1
1.2 マクロに見る	2
1.3 マクロ系の物理学の必要性.....	4
1.4 本書の方針	6
1.5 数学記号・用語・極限など.....	8
1.5.1 オーダー記号と漸近記号.....	8
1.5.2 極限を表す矢印	11
1.5.3 平均・確率・指示関数・集合・強増加など.....	11
1.5.4 「極限」の意味	12
第 2 章 熱力学の復習	15
2.1 相加物理量とその密度.....	15
2.1.1 相加物理量と示量性	15
2.1.2 相加物理量の密度	17
2.2 平衡状態	18
2.3 平衡状態と遷移	21
2.4 エントロピー	22
2.4.1 エントロピーの存在	22
2.4.2 単純系	23
2.4.3 単純系のエントロピー	24
2.4.4 相	26
2.4.5 熱力学的状態空間	26
2.4.6 複合系のエントロピー	27
2.5 熱力学第二法則	29
2.6 エントロピーと基本関係式の数学的性質.....	31

2.6.1	相加性・1次同次性とエントロピー密度	31
2.6.2	凸性	33
2.7	狭義示強変数	34
2.7.1	温度	34
2.7.2	圧力	36
2.7.3	化学ポテンシャル	37
2.7.4	エントロピー密度と狭義示強変数	38
2.8	エネルギー表示	39
2.9	Helmholtz エネルギー	41
2.9.1	基本関係式のルジャンドル変換	41
2.9.2	完全な熱力学関数	42
2.10	他の熱力学関数	43
2.11	熱力学関数の性質	45
2.12	一般の熱力学系	46
2.12.1	一般の熱力学系に対する要請と熱力学的状態空間	47
2.12.2	一般の熱力学系の狭義示強変数	49
2.13	♣ 相共存があるときの TVN 表示などの限界	50
第3章	古典力学の復習と平衡緩和	55
3.1	各瞬間の状態と相空間	55
3.2	時間発展の法則	58
3.3	等エネルギー面	60
3.4	線形振動子系	62
3.4.1	1自由度の線形振動子	62
3.4.2	多自由度の線形振動子系	63
3.5	♣ 可積分系と平衡緩和	67
3.5.1	♣ 開放系の平衡緩和	67
3.5.2	♣ 孤立系の平衡緩和と可積分系	68
3.6	♣ 非可積分系と平衡緩和	71
3.6.1	♣ 相空間における可積分系の特徴	71
3.6.2	♣ 自由度が小さい非線形振動子系	72
3.6.3	♣ 大自由度系と平衡緩和	73

第 4 章	統計力学の予言の対象	75
4.1	単純系と複合系.....	75
4.2	熱力学極限.....	78
4.2.1	漸近形を取り出す.....	78
4.2.2	どんな極限を見るか.....	79
4.3	マクロに見る.....	82
4.3.1	相加物理量とその密度.....	82
4.3.2	相加物理量（密度）の関数.....	83
4.3.3	マクロな精度.....	84
4.4	熱力学と統計力学の予言の対象.....	85
4.4.1	熱力学の予言の対象.....	85
4.4.2	統計力学の予言の対象.....	85
4.5	♣ 相加物理量（密度）の関数の精度の詳細.....	86
第 5 章	平衡統計力学の基本原則 A	89
5.1	基本原則を提示するための準備.....	89
5.1.1	どんな原理が必要か.....	89
5.1.2	ミクロな構成要素間の相互作用.....	91
5.1.3	孤立系か開放系か？.....	93
5.2	平衡状態を表すミクロ状態.....	95
5.2.1	平衡状態.....	95
5.2.2	状態空間の大きさの違い.....	95
5.2.3	古典力学の純粋状態と混合状態.....	96
5.2.4	よくみかける誤解.....	97
5.2.5	平衡状態の典型性.....	100
5.2.6	非平衡状態の割合.....	103
5.2.7	一般の場合.....	104
5.3	実例.....	105
5.4	平衡状態の典型性から求まる物理量と求まらない物理量.....	107
5.4.1	相加物理量の分類.....	107
5.4.2	平衡状態の典型性から求められる物理量.....	108
5.4.3	♣ ミクロ物理学の相加物理量.....	109

第 6 章	平衡統計力学の基本原理 B	113
6.1	基本関係式を求めるための原理	113
6.1.1	推測に用いる実験	113
6.1.2	熱力学による記述	114
6.1.3	ミクロ物理学による記述	116
6.1.4	Boltzmann の原理	119
6.1.5	エントロピーは可能性の広さ	121
6.2	熱力学関数は漸近形	122
6.2.1	熱力学エントロピーと Boltzmann エントロピー	122
6.2.2	漸近形を求める方法	123
第 7 章	ミクロカノニカル集団	125
7.1	基本的なアイデア	125
7.2	エネルギー殻	126
7.2.1	ミクロ状態を指定するパラメータ	126
7.2.2	エネルギーの範囲の指定	127
7.2.3	エネルギー殻とその状態数	128
7.2.4	Boltzmann の公式と基本関係式	129
7.3	簡単な例 — 相互作用のないユニットが集まった系	129
7.3.1	モデル	129
7.3.2	基本関係式の計算	131
7.3.3	モデルの特徴	133
7.4	等重率とミクロカノニカル集団	134
7.5	ミクロカノニカル集団の定常性	136
7.6	一般の系への拡張	138
7.7	ミクロカノニカル集団を指定する変数の幅	139
第 8 章	古典モデルとその理想気体への応用	141
8.1	量子モデルと古典モデル	141
8.2	古典粒子系の状態の数え方	142
8.2.1	連続的な状態の数え方	142
8.2.2	同種粒子より成る系の状態数	144
8.3	モデルの簡単化	147

8.4	総状態数	149
8.4.1	積分で表す	149
8.4.2	球の体積	150
8.4.3	状態数と総状態数の関係	152
8.5	古典理想気体の基本関係式	155
8.5.1	単原子古典理想気体の基本関係式	155
8.5.2	分子の理想気体	156
8.5.3	♣ 全ての粒子が区別できるケース	157
8.6	♣ 可積分系に統計力学を適用することの正当化	158
8.6.1	♣ 相互作用が弱い場合	159
8.6.2	♣ 環境系により平衡化する場合	160
第 9 章	熱統計力学がミクロ物理学に要求すること	161
9.1	ミクロ状態の数を熱力学で表す	161
9.2	W の振る舞い	162
9.3	エネルギー幅の任意性	164
9.3.1	エネルギー幅の下端の任意性	165
9.3.2	ミクロカノニカル集団のエネルギー区間の下端	166
9.3.3	一般の場合	167
9.3.4	エネルギー幅の上端の任意性	168
9.4	状態数の漸近的振る舞い	169
9.5	境界条件などに対する鈍感性	171
9.6	基本原理の整合性	173
9.6.1	局所平衡状態のミクロ状態数	173
9.6.2	♣ 平衡状態の典型性：単純系から複合系へ	175
第 10 章	カノニカル集団	177
10.1	カノニカル集団の導出	177
10.1.1	導出の便利のための設定	177
10.1.2	カノニカル分布	179
10.1.3	カノニカル集団	182
10.2	カノニカル集団のエネルギー密度分布	184
10.2.1	エネルギー密度の分布関数 $\mathcal{P}(u)$	185

10.2.2	$\mathcal{P}(u)$ のピークの位置	185
10.2.3	ピーク近辺での $\mathcal{P}(u)$ の振る舞い	187
10.2.4	♣ 相転移がある場合などの $\mathcal{P}(u)$ の振る舞い	190
10.3	熱力学関数とアンサンブルの等価性	191
10.3.1	分配関数の評価	191
10.3.2	ガウス積分による見積もり	192
10.3.3	Massieu 関数	193
10.3.4	熱力学関数についてのアンサンブルの等価性	195
10.3.5	Helmholtz エネルギー	195
10.3.6	♣ 統計力学における積分の評価	197
10.4	状態についてのアンサンブルの等価性	197
10.4.1	相共存がないときの等価性	198
10.4.2	♣ 状態についての等価性の相共存による破綻	199
10.5	分配関数が簡単に計算できる例	200
10.5.1	モデルの特質と計算公式	200
10.5.2	相互作用のないユニットが集まった系の分配関数	202
10.5.3	単原子理想気体の分配関数	203
10.6	平衡値と期待値	204
第 11 章 グランドカノニカル集団と一般の Gibbs 集団		207
11.1	グランドカノニカル集団	207
11.1.1	グランドカノニカル分布の導出	207
11.1.2	グランドカノニカル集団	209
11.1.3	エネルギー密度と粒子密度の分布	209
11.1.4	アンサンブルの等価性	210
11.1.5	大分配関数と分配関数の関係	211
11.1.6	大分配関数が簡単に計算できるケース	212
11.2	♣ Gibbs 集団の総まとめ	213
11.2.1	♣ 統合に便利な表現	214
11.2.2	♣ Gibbs 集団を統合する公式	215
11.2.3	♣ エントロピー表示の自然さ	218

第 12 章 相互作用する古典粒子系および局所物理量の分布関数	221
12.1 エネルギー等分配則	221
12.2 単原子理想古典気体の比熱	225
12.3 Maxwell の速度分布	226
12.4 局所物理量の空間平均や分布関数が求まること	228
12.4.1 局所物理量の平衡値	228
12.4.2 局所物理量の空間平均	229
12.4.3 局所物理量の分布関数	231
12.4.4 局所物理量が求まる（ように見える）ケース	233
12.5 ♣ ビリアル定理	234
12.5.1 ♣ 力学のビリアル定理	234
12.5.2 ♣ 統計力学のビリアル定理	236
12.6 ♣ ビリアル定理の簡単な応用例	240
12.6.1 ♣ 状態方程式	240
12.6.2 ♣ 古典力学による格子比熱	242
第 13 章 量子論の復習	245
13.1 ヒルベルト空間	245
13.1.1 複素線形空間	245
13.1.2 内積	247
13.1.3 基底	248
13.2 無限次元のヒルベルト空間と物理学	250
13.2.1 有限自由度系だが $\dim \mathcal{H}$ が無限になるケース	250
13.2.2 熱力学極限で $\dim \mathcal{H}$ が無限になるケース	253
13.3 ブラとケット	254
13.4 量子論における純粋状態の表現	255
13.4.1 状態ベクトルや射線による純粋状態の表現	255
13.4.2 波動関数による純粋状態の表現	256
13.5 量子論における可観測量の表現	257
13.5.1 演算子	258
13.5.2 可観測量	260
13.5.3 固有値と固有ベクトル	261
13.5.4 ハミルトニアン	263

13.5.5	固有空間への射影演算子とスペクトル分解.....	264
13.6	実験との対応	266
13.6.1	Born の確率規則	266
13.6.2	測定値の平均値	268
13.6.3	♣ 一般化測定や連続スペクトルについて	270
13.7	同種粒子より成る多粒子系の量子論.....	270
13.7.1	設定.....	271
13.7.2	一粒子状態	272
13.7.3	多粒子状態	273
13.7.4	$\mathcal{H}_{\text{many}}$ の次元	275
13.7.5	フェルミ統計とボーズ統計	276
13.7.6	♣ くり込みの必要性.....	278
第 14 章	相互作用のない同種粒子系の量子統計力学	279
14.1	相互作用のない同種粒子系.....	279
14.2	自由粒子系の一粒子状態	281
14.3	一粒子状態密度による無限和の計算.....	283
14.3.1	一粒子状態密度	283
14.3.2	無限和を積分で計算する公式.....	285
14.3.3	公式の適用条件など	286
14.4	グランドカノニカル集団	288
14.4.1	大分配関数	288
14.4.2	フェルミ分布とボーズ分布	289
14.4.3	E や N の平衡値	291
14.4.4	Boltzmann 分布	292
14.5	フェルミ分布の特徴と理想フェルミ気体.....	293
14.5.1	計算の仕方	294
14.5.2	フェルミ・エネルギーと縮退温度.....	295
14.5.3	絶対零度極限	296
14.5.4	$T \ll T_F$ のとき	297
14.5.5	理想フェルミ気体の低温領域.....	299
14.5.6	理想フェルミ気体の高温領域.....	301
14.5.7	低温におけるエネルギーの期待値と比熱	302

14.5.8	高温におけるエネルギーの期待値と比熱	303
14.5.9	固体の伝導電子と半導体デバイス	305
第 15 章	相互作用のないボーズ粒子系の量子統計力学	309
15.1	ボーズ分布の特徴と理想ボーズ気体	309
15.1.1	ボーズ分布の特徴	309
15.1.2	理想ボーズ気体の高温領域	311
15.1.3	Bose-Einstein 凝縮	312
15.1.4	カノニカル集団の適用	315
15.1.5	計算の工夫	315
15.1.6	計算の実行	319
15.1.7	直感的解釈と空間次元	321
15.1.8	他の物理量	323
15.2	光子気体	325
15.2.1	質量があるボーズ粒子系との違い	326
15.2.2	光子気体の基本関係式	329
15.2.3	Planck の輻射公式	330
15.2.4	♣ $k \rightarrow 0$ の固有モードについて	332
15.3	格子振動	334
15.3.1	固体の格子振動の概観	334
15.3.2	Einstein モデル	336
15.3.3	Debye モデル	338
15.4	♣ $\langle n_\nu \rangle$ の統計力学的意味	343
第 16 章	純粋状態と混合状態	345
16.1	状態の一般論	345
16.1.1	状態とは	346
16.1.2	状態の表現	347
16.1.3	純粋状態と混合状態	349
16.1.4	混合状態の純粋状態への分解	351
16.1.5	♣ 凸集合と端点	352
16.2	量子論における混合状態の表現	354
16.2.1	密度演算子による純粋状態の表現	354

16.2.2	密度演算子を用いた Born の確率規則	355
16.2.3	混合状態の密度演算子	357
16.2.4	量子系の混合状態の純粋状態への分解	361
16.2.5	密度演算子の一般的性質	362
16.2.6	量子干渉効果	363
16.2.7	量子論の純粋状態と混合状態の簡易的な判別法	364
第 17 章	量子系の Gibbs 集団の密度演算子	367
17.1	ミクロカノニカル集団の密度演算子	367
17.2	カノニカル集団の密度演算子	369
17.3	グランドカノニカル集団の密度演算子	371
17.3.1	粒子数を古典変数として扱う場合	371
17.3.2	数演算子を用いた表式	372
17.4	相互作用のない同種粒子系の Gibbs 状態	375
17.4.1	光子気体の Gibbs 状態	375
17.4.2	理想フェルミ気体の Gibbs 状態	376
17.5	磁性体の簡単なモデルの Gibbs 状態	376
17.5.1	量子スピン系	377
17.5.2	Pauli 常磁性	378
17.6	◆ 量子統計力学に御利益はあるか?	381
第 18 章	◆ やや進んだ事項	383
18.1	◆ 平衡状態の詳しい説明	383
18.1.1	◆ ミクロ物理学の知見を加えた平衡状態の定義	383
18.1.2	◆ マクロに異なる平衡状態の同一視	385
18.2	◆ 統計力学の対象系など	388
18.2.1	◆ 準粒子の平衡状態	388
18.2.2	◆ ランダム系や準結晶など	389
18.2.3	◆ 相互作用ポテンシャルとは?	390
18.2.4	◆ 統計力学における「熱」と「熱浴」	390
18.3	◆ 等重率と平衡状態の典型性	392
18.3.1	◆ 等重率の状態が実現されると期待される状況	392
18.3.2	◆ 等重率と矛盾する厳密な例	393

18.3.3 ♣ 等重率とは異なる確率を割り当てた平衡状態の例	396
18.3.4 ♣ アンサンブル平均の限界	396
参考文献	399
付録	402
A 凸関数	402
B ルジャンドル変換	404
B.1 定義	404
B.2 いくつかの性質	407
B.3 逆ルジャンドル変換	408
B.4 複数の変数に対するルジャンドル変換	409
C 低温におけるフェルミ分布関数を含む積分の計算公式	410
D 電磁場の量子論について	412
E 問題解答	414
索引	418