統計力学 I 補習ノート

2015 年 4 月 8 日担当 吉森 明

注意 1: この補習は、主に統計力学 II を受講するために、統計力学 I の内容を短くまとめたものです。とりあえず、統計力学 II の講義が分かるよう、その関連部分を中心に説明しています。したがって、いくつかの重要な概念を説明していません。また、式の導出などの詳細は省略していますので、後期に必ず統計力学 I を履修しもう 1 度、勉強して下さい。

注意 2: 統計力学 I を理解するためには、熱力学が必要です。しかし、補習では熱力学は、統計力学と関係するいくつかの語句の説明をするだけです。詳しいことは必ず参考文献 [4] で勉強して下さい。また、本文でも触れますが、熱力学と統計力学は、まったく別の体系を持っているので、混乱を防ぐために、熱力学の部分は、赤い線で囲んでいます。

目次

1 **統計力学の目的と確率分布** 2
- 1.1 統計力学の目的 . . . 2
- 1.2 確率分布 . . . 2
  - 1.2.1 さいころ . . . 2
  - 1.2.2 確率変数が連続の値をとる場合 . . . 2
- 1.3 位相空間 . . . 3
- 1.4 なぜ確率分布を考えるのか? . . . 5

2 **カノニカル分布と熱力学** 5
- 2.1 カノニカル分布 . . . 6
- 2.2 比熱と圧力の計算 . . . 8
  - 2.2.1 熱力学量 . . . 8
  - 2.2.2 比熱 . . . 8
  - 2.2.3 圧力 . . . 10
- 2.3 分配関数とヘルムホルツの自由エネルギー . . . 12
  - 2.3.1 ギブスのパラドックス . . . 13
- 2.4 エントロピーと増大則 . . . 14

3 **グランドカノニカル分布** 17

3.1 グランドカノニカル分布 17
3.2 化学ポテンシャル 20
3.2.1 性質 20
3.2.2 パタメータとしての化学ポテンシャル 21
3.3 ルジャンドル変換 23
3.4 J 関数 24
3.5 熱力学のまとめ 25

4 量子統計 25

1　統計力学の目的と確率分布

目標: 統計力学の目的を理解し、確率を復習して、なぜ物理で確率を考えなければならないかを理解する。

1.1　統計力学の目的

1. 微視的な相互作用から熱力学関数を計算
   圧力と比熱を温度と体積の関数として表す。
2. 平衡状態の確率分布を求める。

■熱力学と統計力学:　**熱力学は統計力学と別の体系**を持っている。ここで、「体系」というのは定義から厳密な演繹で結論が示せる、1 連の定義と結論の組を言っているので、「別の体系」という意味は、それぞれ別の定義と結論があるということになる。つまり、統計力学と熱力学は別の定義から別の結論が導ける。

ところが、この 2 つの体系はまったく同じ語句を使う場合があるので、混乱を招きやすい。たとえば、「エントロピー」という語句が統計力学にも熱力学にも使われるが、それぞれ別の定義があると考える方が分りやすい。本文では、熱力学の定義は、赤い線で囲ってある。2 つの体系で、 同じ語句が同じ意味を持っているかどうかは、別に証明されなければならない。

1.2　確率分布

1.2.1　さいころ

「1 の目が出る確率は 1/6。」これを一般化すると、「事象 i が起こる確率は P_i」。特に事象 i に確率変数 X_i が定義されている時

$$\text{平均} \qquad \langle X \rangle = \sum_i X_i P_i \tag{1}$$

$$\text{分散} \qquad \Delta X = X_i - \langle X \rangle \text{ として、}$$
$$\left\langle (\Delta X)^2 \right\rangle = \left\langle (X - \langle X \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle X^2 \right\rangle - \langle X \rangle^2 \tag{2}$$

1.2.2　確率変数が連続の値をとる場合

例:　針を紙の上に落とす。

紙の上に座標を書いてたて dy よこ dx の枠をつくる。$dxdy$ が充分小さいければ、枠内に針が落ちる確率は、枠の面積 $dxdy$ に比例する。

$$\boxed{\text{比例係数を } \rho(x,y) \text{ とする}}$$

つまり、枠に入る確率は、$\rho(x,y)dxdy$ で表せる。この $\rho(x,y)$ を確率分布という。

一般に 2 つ以上の確率変数 $\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \ldots\}$ がある時、X_1 が x_1〜$x_1 + dx_1$ かつ X_2 が x_2〜$x_2 + dx_2 \cdots$ となる確率が $dx_1 dx_2 \cdots$ に比例する時、

$$\text{確率} = \rho(x_1, x_2, \ldots)dx_1 dx_2 \cdots \tag{3}$$

と書いて

$$\rho(x_1, x_2, \ldots) \text{ を確率分布あるいは、分布関数という}$$

規格化条件

$$\boxed{\int \rho(\{x_\mu\})dx_1 dx_2 \cdots = 1} \tag{4}$$

平均: $f(\{x_\mu\}) = f(\{x_1, x_2, \ldots\})$ として、

$$\boxed{\langle f(\{x_\mu\})\rangle = \int f(\{x_\mu\})\rho(\{x_\mu\})dx_1 dx_2 \cdots} \tag{5}$$

宿題 1: 針が半径 L の円内にまったく同じ確率で落ちる時 (円内では $\rho(x,y) =$ 定数、円の外では $\rho(x,y) = 0$)、原点からの距離 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ についての確率分布 $\rho(r)$ を求めよ。$L \to \infty$ として、$\rho(x,y) \propto \exp[-\alpha(x^2 + y^2)]$ の時はどうか。ただし、$\alpha > 0$ とする。

☆ 統計力学の目的 2 について

例えば、1 つの粒子の位置と速度の確率分布が求まる。

$$\rho = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \tag{6}$$

1.3 位相空間

我々は、さいころではなく、**粒子系**を研究したい。すべての物質は、原子あるいは分子で出来ているというのが、現代の物理学だが、この原子や分子はすべて粒子であって、そ

れらから出来ている系を粒子系と言う。統計力学は、この粒子描像にそって、1.1 で説明した 2 つの目的を達成する。

N 個の粒子があって 3 次元だと x, y, z 成分あり、

$$\begin{aligned} &i \text{ 番目の粒子の位置} \qquad \mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \qquad \text{i=1,. . . ,N} \\ &i \text{ 番目の粒子の運動量} \quad \mathbf{p}_i = (p_i^x, p_i^y, p_i^z) \quad \text{i=1,. . . ,N} \end{aligned}$$

全部で $6N$ 個の変数。古典力学では、この $6N$ 個の変数を指定すれば、力学が完全に決まる。この $6N$ 個の変数を指定することで決まる状態を**微視的状態**と言う。

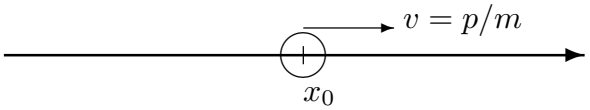
☆ 今後 $6N$ 個の数の組を $\{q_l, p_l\} = \{q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N}\} = \{x_1, y_1, \ldots, p_1^x, \ldots\}$ と書く事にする。

$6N$ 次元の空間 (**位相空間**) を考える。

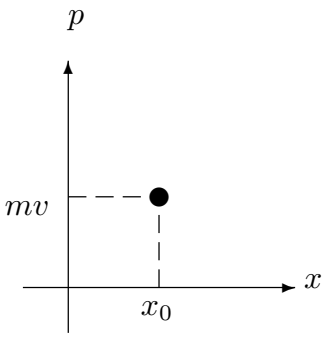
$$\{q_l, p_l\} \longleftrightarrow \text{位相空間内の 1 点}$$

1 粒子 1 次元の場合は、x と p の 2 次元平面になる。

例: 1 個の粒子が 1 次元上で運動



位相空間では、



エネルギーは、位相空間上の関数で書ける。

例: 単振動

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \tag{7}$$

エネルギーを位相空間上の関数で表した時、その関数のことを**ハミルトニアン**といい、$H = H(\{q_l, p_l\})$ と書く。

1.4 なぜ確率分布を考えるのか?

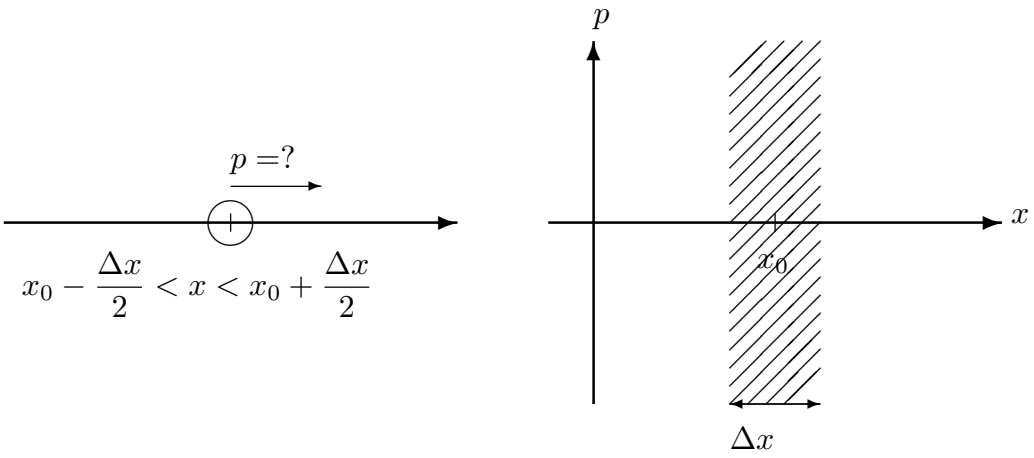
確率分布: 情報をすべて知ることが出来ない時の便法

$6N$ 個の変数を**すべて**指定するのは無理。ということは、ある系の微視的な状態を知るのは不可能。

微視的な状態がわからないと何も出来ないか? 1 点は指定できないけれど、不完全な情報がある時、確率分布 $\rho = \rho(\{q_l, p_l\})$ が使える。

例: 1 個の粒子が 1 次元上を運動

位置だけはかる。運動量は分からない。位置についても精度が悪く、Δx の幅。



完全な情報 = 位相空間の 1 点が決まる

↕

情報が不足 ⟵ 確率分布

したがって、**何がわかっていて何がわかっていないかが重要**。

2 カノニカル分布と熱力学

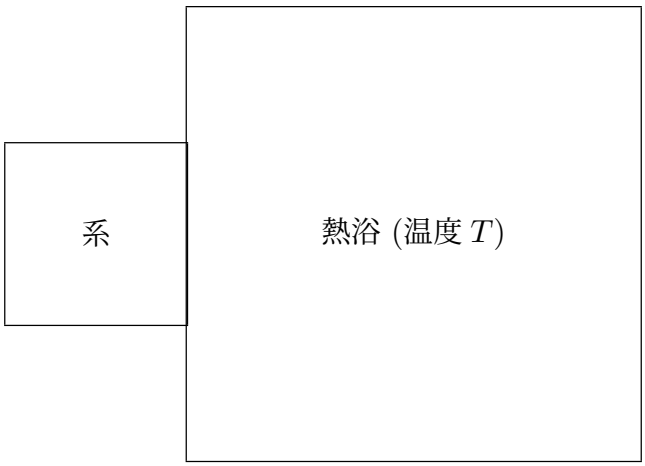
目標: カノニカル分布の公式を覚え、熱力学の基礎について理解する。具体的には

- カノニカル分布とは何か、その公式を覚える。導出はしない。

- カノニカル分布から比熱や圧力を計算する。
- 分配関数とヘルムホルツの自由エネルギー、および最小仕事の原理。
- 熱力学と対応させるには分布関数を $N!$(N は粒子数) で割らないといけない。
- エントロピーの定義とエントロピーの増大則

2.1 カノニカル分布

温度 T の熱浴と接している系を考える。



熱浴と系とは、エネルギーのやりとりはするが、粒子のやりとりはしない。また、系の体積は一定に保たれている。カノニカル分布はこのような状況を考えるが、あとで説明するグランドカノニカル分布は、熱浴だけでなく、粒子だめというものに接していて、粒子数が確定しない。さらに、体積も確定しない場合も考えることが出来る。もちろん、その場合の分布はカノニカル分布と言わない。

カノニカル分布の場合は、

分かっていること

- **熱平衡状態である。**熱力学変数 (エネルギー、温度、体積、圧力等) が時間変化しない状態。位相空間の点は動く。特に温度 T、粒子数 n、体積 V は、その値も分っている。
- 各粒子は熱浴か系 (部分系) かのどちらか所属が決まっている。

$$\begin{array}{ll} \text{部分系} & \{q_l, p_l\} \quad l = 1, \ldots, 3n \\ \text{熱浴} & \{q_l, p_l\} \quad l = 3n+1, \ldots, 3N \end{array}$$

- 全系のハミルトニアンが 3 つの項で書ける。

$$\begin{array}{lccc} H_T(\{q_l, p_l\}) = & H(\{q_l, p_l\}) & +H_B(\{q_l, p_l\}) & +V(\{q_l, p_l\}) \\ & \text{系} & \text{熱浴} & \text{相互作用} \\ & l = 1, \ldots, 3n & l = 3n+1, \ldots, 3N & l = 1, \ldots, 3N \end{array} \tag{8}$$

  ただし、$V(\{q_l, p_l\}) \sim 0$: 小さい
  また、$H_B(\{q_l, p_l\})$ と $V(\{q_l, p_l\})$ はその具体的な形は分らないが、$H(\{q_l, p_l\})$ は、式の形まで完全に分っている。
- 全系のエネルギーの値: $H_T(\{q_l, p_l\}) = E_T$

$$\text{系のエネルギー } H << \text{全系のエネルギー } E_T \tag{9}$$

求めること

系 (部分系) が $\{q_l, p_l\}, l = 1, \ldots, 3n$ である確率分布 $\rho_c(\{q_l, p_l\})$ を求める。

答え (導出略)

カノニカル分布の分布関数は、

$$\boxed{\rho_c(\{q_l, p_l\}) = \frac{1}{Z_n} e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})}} \tag{10}$$

ここで、Z_n は、規格化条件 (4) 式を満たすように決める。

$$\boxed{Z_n = \int e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots} \tag{11}$$

ここで、積分範囲は、運動量については $-\infty$ から ∞、位置については、今、箱の中に粒子が閉じ込められていると思っているので、その箱の内部だけで積分する。また、

$$\beta \equiv \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \tag{12}$$

k_{B} は、気体定数 R をアボガドロ数でわったもので、**ボルツマン定数**と呼ばれる。Z_n は、この β 以外に粒子数 n にも依存する。

2.2 比熱と圧力の計算

2.2.1 熱力学量

熱力学量とは、熱力学と同じ名前を持つ量の総称で、温度、比熱、圧力等をさす。1.1 のところで説明したように、これらの量は、**統計力学と熱力学で、別の定義**を持つ。したがって、これらの量が統計力学と熱力学で**同じものであることを言うには、別に証明をしなければならない**。ここでは、その証明は省略する。

温度については、直感的に理解出来るので、統計力学についても熱力学についても、定義は省略する。比熱と圧力については、以下順に説明する。

2.2.2 比熱

■熱力学と統計力学と共通: 熱力学には内部エネルギー U という熱力学量がある。**U を体積一定にして温度で微分すると比熱[*1]になる**が、ここではそれを直感的に説明しよう。

比熱: 1 度温度を上げるのにどれくらい熱が必要かを表わす。

そとから熱を与え時、U の増え分=熱量に等しいと考えられる。だから、1 度温度があがったときに U がどれくらい増えたかを調べればそれが比熱となる。

体積一定の比熱を定積比熱といい、C_V とかくと、以上のことから、

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \tag{13}$$

ここで、$(\cdots)_V$ は体積を一定にして微分することを表わす。つまり、比熱を計算するためには、U を温度 T の関数として、求めれば良い。

■内部エネルギーの統計力学における定義: 内部エネルギーは、以下の式で与えられる。

$$\boxed{U = \langle H \rangle} \tag{14}$$

右辺に平均がついていることに注意しなさい。

[*1] 多くの文献には、この量を熱容量、単位量当たりの熱容量を比熱と呼んでいるが、ここでは、参考文献 [2] にしたがって、この量を比熱と呼ぶ。

平均の意味:

ここで、H は力学的なエネルギーを意味しているので、内部エネルギーと関係していることは分る。しかし、$U \equiv H$ としてはいけないのだろうか。平均を使う意味については、参考文献 [1] に詳しく書いてあるが、ここでは、H と $\langle H \rangle$ はほとんど変わらないということを簡単に説明する。

H と $\langle H \rangle$ と違いは、H が 1 回の事象での値 (確率変数) であるのに対して、$\langle H \rangle$ が何回も起こった事象の平均という所にある。ところが、確率変数 H が平均値 $\langle H \rangle$ からずれる確率というものが計算でき、それは粒子数を n にすると、e^{-n} で表される (導出省略)。これにより、n が充分大きい場合には、この確率はほとんど 0 になり、ほぼ 100% の確率で、確率変数 H が平均値 $\langle H \rangle$ に等しい。

■内部エネルギーの熱力学における定義:

断熱的な (熱の出入りの無い) 操作によって、基準状態から別の状態に移るのに必要な仕事。

(14) 式と上の定義が同じかどうかは、証明が必要 (略)。

(14) 式からカノニカル分布を使って、内部エネルギーを計算しよう。

$$U = \int H(\{q_l, p_l\}) \rho_c(\{q_l, p_l\}) dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{15}$$

$$= \frac{1}{Z_n} \int H(\{q_l, p_l\}) e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{16}$$

$$= \frac{1}{Z_n} \int -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{17}$$

$$= -\frac{1}{Z_n} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{18}$$

$$= -\frac{1}{Z_n} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_n \tag{19}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_n \tag{20}$$

つまり、Z_n を β の関数で計算できれば、U も計算できる事が分かる。

$$\boxed{U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_n} \tag{21}$$

宿題 2: 温度 T の熱浴に接した体積 V の箱に入った N 個の単原子分子の理想気体の Z_N をもとめ、それから U を計算し、比熱を出しなさい。ただし、ハミルトニアンは、

箱の部分を除いて

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \tag{22}$$

2.2.3 圧力

圧力は単位面積当たりの壁を押す力と考えるが、これをカノニカル分布で計算するためには、位相空間の言葉で表さなければならない。今、簡単のために粒子が立方体の箱にあるとすると、6 つある壁のうち 1 つの壁と 1 つの粒子との相互作用を $\phi = \phi(x - L)$ とする。ここで、x は粒子の x 座標の値、L は今考えている壁の x 座標の値を表す。この壁から粒子にかかる力は、

$$-\frac{\partial \phi(x-L)}{\partial x} = \frac{\partial \phi(x-L)}{\partial L} \tag{23}$$

壁を押す力は

$$-\frac{\partial \phi(x-L)}{\partial L} \tag{24}$$

各粒子について足し合せると、壁にかかる力 F は、

$$F = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\partial \phi(x_i - L)}{\partial L} \tag{25}$$

これで、位相空間の関数として表せた。

統計力学における圧力の定義は、内部エネルギーと同様、平均値を使う。

$$\langle F \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} -\frac{\partial \phi(x_i - L)}{\partial L} \right\rangle \tag{26}$$

$$= \frac{1}{Z_N} \int \sum_{i=1}^{N} -\frac{\partial \phi(x_i - L)}{\partial L} e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{27}$$

エネルギーのうち、今考えている壁からの寄与以外の項を $H_0(\{q_l, p_l\})$ とすると、

$$H(\{q_l, p_l\}) = H_0(\{q_l, p_l\}) + \sum_{i}^{N} \phi(x_i - L) \tag{28}$$

から、

$$F = -\frac{\partial H(\{q_l, p_l\})}{\partial L} \tag{29}$$

だから、

$$\langle F\rangle = -\frac{1}{Z_N}\int \frac{\partial H(\{q_l,p_l\})}{\partial L} e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})} dq_1 dq_2\cdots dp_1\cdots \tag{30}$$

$$= -\frac{1}{Z_N}\int -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial L} e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})} dq_1 dq_2\cdots dp_1\cdots \tag{31}$$

$$= \frac{1}{Z_N}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial L}\int e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})} dq_1 dq_2\cdots dp_1\cdots \tag{32}$$

$$= \frac{1}{\beta Z_N}\frac{\partial}{\partial L} Z_N \tag{33}$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial L}\ln Z_N \tag{34}$$

もし、Z_N の L 依存性が $V = S(L - L_0)$(S は壁の面積、L_0 は反対側の壁の x 座標) だけの関数ならば

$$\frac{\partial}{\partial L}\ln Z_N = \frac{dV}{dL}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N \tag{35}$$

$$= S\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N \tag{36}$$

したがって、

$$\langle F\rangle = S\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N \tag{37}$$

ここで、統計力学における圧力の定義を

$$P \equiv \frac{\langle F\rangle}{S} \tag{38}$$

とすると、

$$\boxed{P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N} \tag{39}$$

■圧力の熱力学における定義: 温度一定、あるいは断熱的な操作で、平衡を保つほどゆっくり体積を ΔV だけ変化させたときの仕事を W とすると、

$$P \equiv \lim_{\Delta V\to 0}\frac{W}{\Delta V} \tag{40}$$

(38) 式と上の定義が同じかどうかは、証明が必要 (略)。

宿題 3: 体積 V の箱に入った単原子分子の理想気体の圧力を (39) 式を使って求めなさい。ただし、ハミルトニアンは、(22) 式で与えられ、Z_N は、宿題 2 で求めたものを使いなさい。

2.3 分配関数とヘルムホルツの自由エネルギー

2.2 をまとめると、粒子数を n に揃えて

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_n \tag{41}$$

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_n \tag{42}$$

これらの式では、

$$Z_n = \int e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{43}$$

と

$$\ln Z_n \tag{44}$$

が特別な役割を果たしている。それらは特別な名前がついていて、

$\boxed{Z_n\text{: }\textbf{分配関数}}$

$\boxed{F = -k_B T \ln Z_n\text{: }\textbf{ヘルムホルツの自由エネルギー}}$

ヘルムホルツの自由エネルギーを使って、(41) 式と (42) 式を書きかえると、

$$U = \left(\frac{\partial\beta F}{\partial\beta}\right)_V \tag{45}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{46}$$

■ヘルムホルツの自由エネルギーの数学的意味: 一般に U と P が温度 T と体積 V の関数で与えられているとき、(45) 式と (46) 式が同時に成り立つような関数 F が存在することは当たり前では無い。(45) 式だけとか、(46) 式だけのどちらか一方だけならば、与えられた T と V の関数を積分すればかならず F は得られるが、両方満たしているかどうかはわからない。統計力学では、カノニカル分布から分配関数の存在を導き、ヘルムホルツの自由エネルギーの存在が示されている。

■熱力学におけるヘルムホルツの自由エネルギーの重要な性質:　ヘルムホルツの自由エネルギーの熱力学における定義は、文献によって多少違う。そこでここでは、定義の詳細を説明する代わりに、重要な性質を証明なしに与える。
まず、(45) 式と (46) 式は熱力学におけるヘルムホルツの自由エネルギーについても満たす。それに加え、次の重要な性質がある。

定理:　等温過程 (決まった温度の熱浴を 1 つだけ使う過程) においては、ある状態 A から別の状態 B にするのに必要な仕事に下限 (最小) がある。

この仕事を**最小仕事**とよび、ヘルムホルツの自由エネルギーの差で書ける。
＊ 状態 A から状態 B に持って行き方はいろいろあって、熱の交換もあるので、必要な仕事もいろいろな値をとる。
統計力学で分配関数から定義されているヘルムホルツの自由エネルギーが、この熱力学の定理を満たすことは証明されている (省略)。

2.3.1　ギブスのパラドックス

(22) 式で表される理想気体は、$Z_n = (2\pi m k_{\rm B} T)^{3N/2} V^N$ だから、

$$F = -\frac{3N}{2} k_{\rm B} T \ln(2\pi m k_{\rm B} T) - N k_{\rm B} T \ln V \tag{47}$$

■示量性:　熱力学の重要な概念として示量性というものがある。

ある物理量 F が示量変数であるとは:
体積 V を α 倍 αV、粒子数 N も α 倍 αN にした時、F も αF になること。

つまり、$F = F(T, N, V)$ とすると、

$$F(T, \alpha N, \alpha V) = \alpha F(T, N, V) \tag{48}$$

熱力学のヘルムホルツの自由エネルギー F は、示量変数だが、(47) 式はそれを満たしていない。そこで、Z_n が V^N に比例する時、

$$F \longrightarrow F' \equiv F + N k_{\rm B} T \ln N \tag{49}$$

として、F' をヘルムホルツの自由エネルギーと呼んでも、今までの議論に問題を起こさない。

$$Z_n \longrightarrow Z'_n \equiv \frac{Z_n}{N^N} \tag{50}$$

とする。ただし、$N! \overset{N\to大}{\longrightarrow} (N/e)^N$ を使って、

$$\boxed{Z_n = \int \frac{e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})}}{N!} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots} \tag{51}$$

とする方が量子力学とのつながりが良い。さらに、通常、プランク定数 h を使って

$$Z_n = \int \frac{e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})}}{h^{3N} N!} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{52}$$

と書くことも多い。(52) 式を使って、理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー F を書くと、N が充分大きければ、

$$F = -\frac{3N}{2} k_{\mathrm{B}} T \ln \left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}{h^2} \right) - N k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{eV}{N} \tag{53}$$

2.4 エントロピーと増大則

F を温度で微分する。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{d\beta}{dT} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\beta F}{\beta} \right)_V \tag{54}$$

$$= -\frac{1}{k_{\mathrm{B}} T^2} \left(-\frac{\beta F}{\beta^2} + \frac{U}{\beta} \right) \tag{55}$$

$$= \frac{F}{T} - \frac{U}{T} \tag{56}$$

次の量を定義する。

$$\boxed{S \equiv \frac{U}{T} - \frac{F}{T}} \qquad \text{エントロピー} \tag{57}$$

■熱力学におけるエントロピー: エントロピーは、熱力学において根幹とも言える重要な位置を占める。特に、次ぎの増大則は、重要。

エントロピーの増大則 閉じた (熱浴に接していない) 系に仕事をする。例えば、体積 V が V'、温度 T が T' に変ったとすると、当然エントロピーも $S = S(T,V)$ から $S(T',V')$ に値を変える。この時、かならず

$$\boxed{S(T',V') \geq S(T,V)} \tag{58}$$

が熱力学の範囲で示せる。これを**エントロピーの増大則**という。

エントロピーの増大則は、統計力学でカノニカル分布を使って定義されたものでも、満たすことが証明されている。

S を U で微分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{U}{T}\right)_V - \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{F}{T}\right)_V \tag{59}$$

$$= \frac{1}{T} + U\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{1}{T}\right)_V - \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{F}{T}\right)_V \tag{60}$$

合成関数の微分法から

$$= \frac{1}{T} + U\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V \tag{61}$$

$$= \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left\{-\frac{U}{T^2} - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V\right\} \tag{62}$$

$$= \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left\{-\frac{U}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V + \frac{F}{T^2}\right\} \tag{63}$$

(56) を使って

$$= \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left\{\frac{1}{T}S + \frac{-U+F}{T^2}\right\} \tag{64}$$

S の定義 (57) から

$$= \frac{1}{T} \tag{65}$$

微分のまとめ

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \tag{66}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \tag{67}$$

この関係式を記号的に

$$dF = -SdT - PdV \tag{68}$$

と書く。また、$U = TS + F$ だから、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{69}$$

さらに、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \tag{70}$$

この 2 つは、

$$dU = TdS - PdV \tag{71}$$

と書ける。

宿題 4: (69) 式を $U = TS + F$ と (66)、(67) 式だけを使って、導きなさい。(68) 式を使ってはいけない。

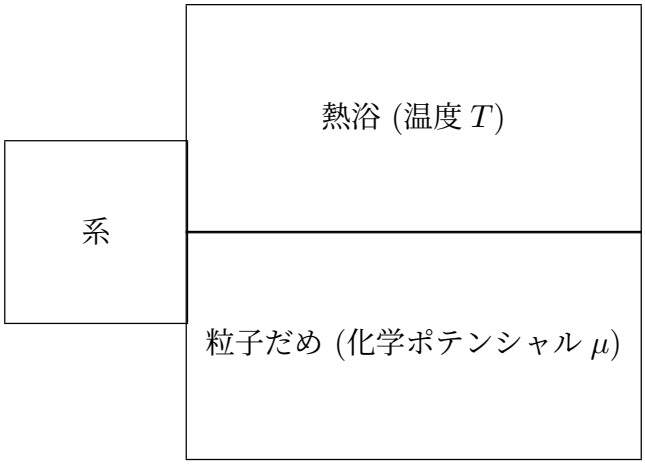
3　グランドカノニカル分布

目標: グランドカノニカル分布と大分配関数を理解して、次のフェルミ分布とボーズ分布につなげる。具体的には、

- グランドカノニカル分布の式
- 粒子数の平均の式
- 化学ポテンシャル
- 大分配関数と J 関数 (グランドポテンシャル)
- $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ と $dJ = -SdT - PdV + Nd\mu$

3.1　グランドカノニカル分布

温度 T の熱浴と接し、さらに、**粒子だめ**と粒子の交換をしている系を考える。



この状況下で

分からないこと(カノニカル分布に比べて)

- それぞれの粒子が粒子だめにいるか、系 (部分系) にいるかわからない。
- 系 (部分系) にある粒子数 n

分かっていること

- 熱平衡状態である。
- 全系のハミルトニアン

$$H_T(\{q_l,p_l\}) = \underset{\text{系}}{H(\{q_l,p_l\})} + \underset{\text{熱浴＋粒子だめ}}{H_B(\{q_l,p_l\})} + \underset{\text{相互作用}}{V(\{q_l,p_l\})} \tag{72}$$

  ただし、$H(\{q_l,p_l\})$ は、粒子が系に入っていないときは、0 になるように定義されている。$H_B(\{q_l,p_l\})$ も同様。また、$V(\{q_l,p_l\}) \sim 0$ と、$H(\{q_l,p_l\})$ の具体的な形。
- 全系のエネルギーの値: $H_T(\{q_l,p_l\}) = E_T >>$ 系のエネルギー H
- 全系の粒子数: $N >>$ 部分系の粒子数 n
- 温度 T と化学ポテンシャル μ

求めること

系 (部分系) に粒子が n 個はいっていて、かつ、**適当に番号がついていて** $\{q_l,p_l\}, l = 1,\ldots,3n$ である確率分布 $\rho_g(\{q_l,p_l\},n)$ を求める。

答え (導出略)

グランドカノニカル分布の分布関数は、

$$\boxed{\rho_g(\{q_l,p_l\},n) = \frac{1}{\Xi}\frac{e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})+\beta\mu n}}{n!h^{3n}}} \tag{73}$$

ここで、

$$\Xi = \sum_{n=0}^{N}\frac{1}{n!h^{3n}}\int e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})+\beta\mu n}dq_1dq_2\cdots dp_1\cdots \tag{74}$$

ここで、積分の範囲はカノニカルと同じで、運動量については $-\infty$ から ∞、位置については箱の中だけで積分する。ただし、通常は $N\to\infty$ として、

$$\boxed{\Xi = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!h^{3n}}\int e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})+\beta\mu n}dq_1dq_2\cdots dp_1\cdots} \tag{75}$$

Ξ を大分配関数と呼ぶ。

分配関数 Z_n を使うと、

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n e^{\beta\mu n} \tag{76}$$

ここで、

$$Z_n = \frac{1}{n!h^{3n}} \int e^{-\beta H(\{q_l,p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{77}$$

$1/n!$ は、カノニカル分布と違って、**熱力学と関係なく必要**。

n と $\{q_l, p_l\}$ の関数で表される物理量 $X(\{q_l, p_l\}, n)$ の平均値は、

$$\langle X \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int X(\{q_l, p_l\}, n) \rho_g(\{q_l, p_l\}, n) d\Gamma_n \tag{78}$$

ここで、$d\Gamma_n = dq_1 dq_2 \ldots dq_{3n} dp_1 dp_2 \ldots dp_{3n}$ を使った。$X(\{q_l, p_l\}, n)$ として、例えばハミルトニアン H を取る。これまで、H は粒子数 n を引数として書いていなかったが、当然 n にもよるので、$H = H(\{q_l, p_l\}, n)$ とすると、H の平均は U だから、

$$U = \langle H \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int H(\{q_l, p_l\}, n) \rho_g(\{q_l, p_l\}, n) d\Gamma_n \tag{79}$$

(73) 式を代入して、(16)-(20) 式と同様に計算すると、

$$= \left(\frac{\partial \beta J}{\partial \beta} \right)_{\beta\mu} \tag{80}$$

が示せる。ただし、

$$J = -k_{\mathrm{B}} T \ln \Xi \tag{81}$$

として、$(\partial \cdots / \partial \beta)_{\beta\mu}$ は (73) 式において $\rho_g(\{q_l, p_l\}, n)$ の指数関数の肩にある $\beta\mu n$ の $\beta\mu$ を一定にして β で微分するということを表す。

宿題 5: (80) 式を導きなさい。

圧力は、(25) 式で表される F は、$\{q_l, p_l\}$ と n の関数なので、$F = F(\{q_l, p_l\}, n)$ と書くと、$X(\{q_l, p_l\}, n) = F(\{q_l, p_l\}, n)$ だから、

$$\langle F \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int F(\{q_l, p_l\}, n) \rho_g(\{q_l, p_l\}, n) d\Gamma_n \tag{82}$$

(25) 式と (73) 式を代入して、(30)-(34) 式と同様に計算すると、

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial L}\ln \Xi \tag{83}$$

カノニカル分布と同様、Ξ が $V = S(L - L_0)$ だけの関数ならば、

$$= S\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln \Xi \tag{84}$$

統計力学での圧力の定義 (38) 式を使うと、

$$P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu,T} \tag{85}$$

ただし、今度は $(\partial \cdots /\partial V)_{\mu,T}$ について、μ と T を独立に固定する。

宿題 6: (83) 式、(84) 式、(85) 式を導きなさい。

部分系に n 個はいる確率 P_n は、

$$P_n = \int \rho_g(\{q_l, p_l\}, n) d\Gamma_n \tag{86}$$

$$= \frac{Z_n}{\Xi} e^{\beta\mu n} \tag{87}$$

n の平均は、

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n \tag{88}$$

$$= -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V,T} \tag{89}$$

宿題 7: (89) 式を導きなさい。

3.2 化学ポテンシャル

3.2.1 性質

グランドカノニカル分布の分布関数をみると、$\beta\mu$ は温度と同じ役割を果たしていることが分る。

$$-\beta H \longleftrightarrow \beta\mu n \tag{90}$$

この μ を**化学ポテンシャル**という。

■熱力学における化学ポテンシャル:　定義は、

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \tag{91}$$

この定義から、粒子数の違う 2 つの系をくっつけて粒子の行き来ができるようにすると、温度と**化学ポテンシャルが等しくなるまで**粒子数の行き来があることを示せる。

グランドカノニカル分布に表れる μ と熱力学で定義されている化学ポテンシャルは、同じものであることは、いつものように証明出来る。この証明は、難しくないので、あとで説明する。

3.2.2　パタメータとしての化学ポテンシャル

■問題設定:　**μ ではなく N が与えられている時、グランドカノニカル分布は計算出来るか。**

グランドカノニカル分布は μ があらかじめ与えられなければ計算できないが、現実に計算しようとすると、N から計算する方が便利だ。そこで、ここでは μ ではなく N が与えられている時の計算の方法を説明する。

この問題の背景には、化学ポテンシャルの制御の問題がある。「$\beta\mu$ は温度と同じ役割」と書いたが、温度と化学ポテンシャルは、あらかじめ制御できるかという点で大きく違う。温度 T の熱浴を用意しなさいと言われたとき、厳密な意味では難しいかもしれないが、とりあえずどんなものかは想像できるだろう。しかし、化学ポテンシャル μ の粒子だめを用意しろと言われたら、途方に暮れないだろうか。実は、化学ポテンシャルは測定することすら簡単には出来ない。

μ が制御できないということはどう考えれば良いのだろうか。具体的な系にグランドカノニカル分布を応用しようとすると、まず化学ポテンシャルを知らなければならない。測定することすら難しい μ が必要なグランドカノニカル分布は役に立つのだろうか。

■問題解決のための手順:

1. (88) 式あるいは (89) 式を使って、$\langle n \rangle$ を μ で表す。
2. 粒子数を N として、

$$N = \langle n \rangle \tag{92}$$

とおく。

3. (92) 式を逆に解いて、μ を N で表す。
4. μ を使って確率や平均を計算し、3 で求めた関係式を代入し、確率や平均を N で表す。

ます、グランドカノニカル分布においても体積 V が充分大きければ、粒子数のゆらぎは小さいという事実に注目する。もともと、グランドカノニカル分布では、粒子数は確率変数で、事象ごとに違う値を取る。しかし、2.2.2 で議論したのと同じように、体積 V が充分大きい系については、粒子数が平均からずれる確率は極端に小さい。つまり、すべての事象で粒子数は平均値 $\langle n \rangle$ とほとんど変わらない。

粒子数のゆらぎは小さいということは、事象ごとに得られる粒子数が平均 $\langle n \rangle$ とほとんど変わらないので、その値をあらかじめ与える粒子数 N と等しいとして、(92) 式を仮定する。(92) 式の右辺は μ の関数なので、与えられた N に対して μ を調節することにより、(92) 式が成り立つようにする。その μ を使って、グランドカノニカル分布を計算すればよい。つまり、この考え方を使えば、与えられた N に対してグランドカノニカル分布が計算できる。

■なぜこの手順で良いのか　粒子数 N をあらかじめ与えるということは、3.1 の「分らないこと」と矛盾しているように見えるが、良いのだろうか。これは、次の定理によって良い事が保証されている。

> 体積が充分大きいとき、グランドカノニカル分布はカノニカル分布と一致する。

この定理により、グランドカノニカル分布は、「分らないこと」や「分っていること」が違う系にも応用できる。定理の証明は、参考文献 [1] に詳しく載っているが、ここでは説明を省略する。とにかく、V が大きいときは、この 2 つの分布は同じ答えを与える。粒子数 N が分っているカノニカル分布と同じ答えを与えるということは、グランドカノニカル分布も N が分っている場合に使っても良いということだ。V が充分大きければ同じ答えを出すわけだから、どちらの分布を使っても構わない。計算しやすい方を使えばよいのだ。

宿題 8:　単原子分子の理想気体の大分配関数 Ξ を求めなさい。ただし、ハミルトニアンは、(22) 式で与えられる。また、化学ポテンシャル μ を N の関数で表しなさい。

3.3 ルジャンドル変換

J は μ, T, V の関数だが、あとの計算のために、$\beta\mu, T, V$ の関数と考えて $J = J(\beta\mu, T, V)$ と書くと、(92) 式の N が μ について連続の時、

$$F_G(N, T, V) \equiv J(\beta\mu, T, V) + \mu N \tag{93}$$

なる関数を定義できる。$J(\beta\mu, T, V)$ は $\beta\mu$ の関数だが、(92) 式を通して、$\mu = \mu(N, T, V)$ と考えられるので、$F_G(N, T, V)$ は N の関数と見なせる。このような手続きにより既知の関数から新しい関数をつくることをルジャンドル変換という。

この $F_G = F_G(N, T, V)$ は、次の性質がある。

$$\left(\frac{\partial \beta F_G}{\partial \beta}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \beta J}{\partial \beta}\right)_{\beta\mu} + \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial \beta\mu}{\partial \beta}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \beta\mu}{\partial \beta}\right)_{N,V} N \tag{94}$$

右辺の 1 項目に (80) 式を代入し、2 項目に (89) 式と (92) 式を組み合わせて代入すると、

$$= U - N\left(\frac{\partial \beta\mu}{\partial \beta}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \beta\mu}{\partial \beta}\right)_{N,V} N = U \tag{95}$$

また、

$$\left(\frac{\partial F_G}{\partial V}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu,T} + \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T} N \tag{96}$$

右辺の 1 項目に (85) 式を代入し、2 項目に (89) 式と (92) 式を組み合わせて代入すると、

$$= -P - N\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T} N = -P \tag{97}$$

(95) 式と (97) 式は、(45) 式と (46) 式に似ている。実際、数学的にも $N \to \infty$ で $F_G \to F$ を示すことが出来る (証明略)。ただし、$F = -k_{\mathrm{B}} T \ln Z_n$ で、

$$Z_n = \int \frac{e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})}}{h^{3N} N!} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \tag{98}$$

この場合も $N!$ は、必ず必要。これらのことは、グランドカノニカル分布から N が充分大きければ、(93) 式を使ってヘルムホルツの自由エネルギーが計算できることを示している。

さらに、$F_G = F$ を使って、グランドカノニカル分布に表れる μ が (91) 式で与えられる熱力学の化学ポテンシャルの定義を満たすことを示すことができる。(93) 式から

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F_G}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} N + \mu \qquad (99)$$

(89) 式と (92) 式を代入して、

$$= -N\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} N + \mu = \mu \qquad (100)$$

宿題 9: ハミルトニアンが (22) 式で与えられる単原子分子について、(93) 式を使って、グランドカノニカル分布からヘルムホルツの自由エネルギーを、T, V, N の関数として求めなさい。カノニカル分布で求めた (53) 式と比べなさい。N が小さいときはどうなるか。

3.4 J 関数

定義から[*2]

$$J \text{ は、} \boxed{T, V, \mu \text{ の関数}} \longleftrightarrow F \text{ は、} T, V, N \text{ の関数}$$

もし、J **が示量変数ならば、**

$$J(T, \alpha V, \mu) = \alpha J(T, V, \mu) \qquad (101)$$

(101) 式の両辺を α で微分すると、

$$V \left.\frac{\partial J(T, X, \mu)}{\partial X}\right|_{X=\alpha V} = J(T, V, \mu) \qquad (102)$$

$\alpha = 1$ にすると、(85) 式から

$$J(T, V, \mu) = -PV \qquad (103)$$

これは、J が示量変数という仮定だけから導いた。

[*2] J は、T, V, μ の関数といっても、$\mu = \mu(T, V, N)$ を代入すれば、T, V, N の関数になりうる。J を T, V, μ で表すと便利だというだけだ。

3.5 熱力学のまとめ

(89) 式、(92) 式、(85) 式をまとめると、

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -N \tag{104}$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu,T} = -P \tag{105}$$

また、(93) 式から $J = F - \mu N$ だから、$J = J(T, V, \mu)$ で引数を定義し直すと、

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S \tag{106}$$

宿題 10: (66) 式と (108) 式を使って、(106) 式を導きなさい。ただし、(107) 式を使ってはいけない。

この 3 つをあわせて

$$\boxed{dJ = -SdT - PdV - Nd\mu} \tag{107}$$

F については、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{VT} = \mu \tag{108}$$

だから、

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{109}$$

＊さらにギブスの自由エネルギーという熱力学量もある。ここでは、熱力学の定義と性質だけ示しておく。

$$G \equiv F + VP \tag{110}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \tag{111}$$

4 量子統計

目標: カノニカル分布やグランドカノニカル分布を量子力学に拡張する。具体的には、

- 古典力学と量子力学では知りたいことが違う。
- 量子力学のカノニカル分布の式

簡単のために 1 次元 1 粒子を考える。

古典力学: $\{q_l, p_l\} = (x, p)$ で状態を指定 $\longleftrightarrow$ 量子力学: x と p を同時に決められない (不確定性原理)

$\Downarrow$

波動関数で状態を表す。

量子力学において、波動関数で表される状態を**量子状態**という。

この量子状態は、波動関数としてエネルギーの固有関数で表されることが知られている。エネルギーの固有関数とは、H を演算子として、

$$H\phi_k(x) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d}{dx}\right)^2 + V(x)\right]\phi_k(x) = E_k\phi_k(x) \tag{112}$$

の微分方程式を満たす $\phi_k(x)$ のことを指す。ここで k は、**量子数**といわれるもので、

束縛系　　離散的: $k = n = 1, 2, 3, \ldots$
非束縛系　連続

量子力学におけるカノニカル分布とグランドカノニカル分布は、分かっていることは、古典力学と同じだが、求めることが違う。

カノニカル分布の求めること　系 (部分系) が $\phi_k(x)$ で表される確率 $\rho_c(k)$。
グランドカノニカル分布の求めること　系 (部分系) に粒子が n 個はいっていて、ϕ_k で表される確率 $\rho_g(n, k)$。

答えは、k が離散的な時、

$$\rho_c(k) = \frac{1}{Z_n}e^{-\beta E_k} \tag{113}$$

$$\rho_g(n, k) = \frac{1}{\Xi}e^{-\beta E_k + \beta\mu n} \tag{114}$$

$$Z_n = \sum_k e^{-\beta E_k} \tag{115}$$

$$\Xi = \sum_{n,k} e^{-\beta E_k + \beta\mu n} \tag{116}$$

例: **量子力学演習第 3 回井戸型ポテンシャル　古典力学では、**エネルギーは、

$$E = \frac{p_0^2}{2m} \tag{117}$$

p_0 は任意で、エネルギーも $E > 0$ であればどんな値でもとれる。

量子力学では、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \tag{118}$$

または、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2n+1}{2a}\pi\right)^2 \tag{119}$$

しかとれない。たとえば、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(0.3\frac{\pi}{a}\right)^2 \tag{120}$$

とかは、許されない。

この場合、分配関数は、

$$Z_n = \sum_{n=1}^{\infty}\left\{\exp\left[-\beta\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\right] + \exp\left[-\beta\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2n-1}{2a}\pi\right)^2\right]\right\} \tag{121}$$

参考文献

[1] 統計力学 I, II（田崎晴明、培風館、新物理学シリーズ）
http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/statbook/
とても丁寧に書いてあり、一人で読むのにちょうど良い。今、1 番のお勧め。

[2] 統計力学 (小田垣　孝 著、裳華房)
以前の統計力学 I、II の教科書。著者は九大の名誉教授。

[3] 岩波基礎物理学シリーズ 7 “統計力学 ’’、長岡洋介 著、岩波書店
昨年度の統計力学 I の教科書。

[4] 熱力学の勉強には、「熱力学」と書いてある教科書をどれでも 1 冊読めば充分だが、ここでは次の教科書を挙げておく。

1. 熱力学および統計物理入門 (H. B. Callen: Thermodynamics and An Introduction to Thermostatistics、小田垣孝 訳) (吉岡書店, 1998, 1999)
[2] の著者が訳した熱力学の教科書。したがって、[2] とつながりが良いと考えられる。
2. 熱力学 — 現代的な視点から (田崎晴明、培風館、新物理学シリーズ 32)
最近出版された少し変わった構成の教科書。現在の所、標準的とは言えないが、概念を中心に書かれていて分りやすいと思う。

3. 熱力学入門 (佐々真一 著、共立出版)
   これも最近出版された教科書。2 よりページ数が少ない。
4. フェルミ熱力学 (E. フェルミ 著、加藤正昭 訳、三省堂)
   古典的な教科書。比較的ページ数が少なく、短くまとまっている。