

目 次

1.	序論——運動論的立場から見た熱平衡	1
1・1	熱力学と統計力学	1
1・2	気体の分子運動と熱平衡	4
1・3	Maxwell の速度分布	11
1・4	H 定理	13
2.	統計力学の発想法とそれから導かれる基本的原理	17
2・1	位相空間	17
2・2	統計集団と Liouville の定理	21
2・3	アンサンブル平均	26
3.	量子統計力学における発想法	29
3・1	位相空間と量子状態	29
3・2	演算子と期待値	32
3・3	マトリックス表示法	37
3・4	量子統計力学におけるアンサンブルとアンサンブル平均	39
3・5	アンサンブル平均と観測値	46
3・6	等重率の原理	48
4.	ミクロカノニカル集団	53
4・1	局在粒子系	53
4・2	局在粒子系における最も確からしいエネルギー分布	56
4・3	局在粒子系の分配関数	61

4・4	β の統計力学的意味と温度との関係	65
4・5	自由粒子のエネルギー準位と状態密度	68
4・6	非局在粒子系における最も確からしいエネルギー分布 ——理想気体の場合	70
4・7	理想気体の分配関数と分子の非個別性	77
4・8	古典的近似による分配関数	82
4・9	Maxwell の速度分布	84
4・10	布非局在系に対する未定係数 β の意味づけ	88
5.	カノニカル分布	91
5・1	カノニカル・アンサンブルにおける密度マトリックス	91
5・2	カノニカル・アンサンブルにおける最も確からしいエネルギー分布	94
5・3	熱平衡の統計力学的意味	98
5・4	カノニカル分布における圧力のつり合い	106
5・5	最も確からしい粒子分布	112
5・6	大分配関数	117
6.	統計力学と熱力学	123
6・1	徴視的状態の数 Ω とエントロピー	123
6・2	エントロピーの一般的な定義	130
6・3	分配関数と自由エネルギー	132
7.	気体の分配関数と自由エネルギー、比熱	137
7・1	単原子分子気体の分配関数と比熱	137
7・2	二原子分子の振動の分配関数	138
7・3	二原子分子の回転の分配関数	140
7・4	核スピンの影響	148
7・5	パラ水素とオルト水素	148
7・6	多原子分子の分配関数と自由エネルギー	153
7・7	混合気体の自由エネルギーとエントロピー	157

8. 化学平衡, 異相平衡, 熱力学の第三法則	161
8・1 気体における化学平衡	161
8・2 化学定数と蒸気圧定数	164
8・3 Nernst-Planck の定理（熱力学の第三法則）	169
8・4 金属の気体吸収	171
8・5 非化学量論的金属酸化物相の酸化還元	177
9. Bose-Einstein 統計と Fermi-Dirac 統計	183
9・1 Bose-Einstein 気体と Fermi-Dirac 気体	183
9・2 Bose-Einstein 統計	188
9・3 完全 Bose-Einstein 気体の性質	191
9・4 光子気体と黒体放射	198
9・5 Fermi-Dirac 統計	203
9・6 大分配関数による Bose-Einstein 統計 および Fermi-Dirac 統計の取扱い	206
9・7 Fermi-Dirac 気体の性質	208
10. Fowler-Darwin の方法	217
10・1 平均値と母関数	217
10・2 鞍点法——局在系	220
10・3 鞍点法——非局在系	229
11. Fermi 気体の自由エネルギー, エントロピーと電子気体の磁性	227
11・1 Fermi-Dirac 気体の自由エネルギー, エントロピー	227
11・2 金属内における電子気体のスピンによる常磁性	239
11・3 電子気体の飛行運動による反磁性	241
12. ゆらぎと相関	247
12・1 ゆらぎとゆらぎの確率	247
12・2 温度のゆらぎと体積のゆらぎ	249

x 目 次

12・3 密度のゆらぎと濃度のゆらぎ	254
12・4 理想気体における密度のゆらぎと Poisson の公式	259
12・5 量子気体 (Fermi 気体および Bose 気体) におけるゆらぎ	262
12・6 密度のゆらぎの相関	267
12・7 量子気体におけるゆらぎの相関	270
12・8 ゆらぎの時間的相関	272
13. 不完全気体の状態方程式とクラスター積分	277
13・1 理想気体からわずかにずれた不完全気体	277
13・2 分子間のポテンシャルと第二ビリアル係数	282
13・3 $Q(T)$ のクラスター展開	287
13・4 不完全気体の自由エネルギー	290
13・5 不完全気体の大分配関数と状態方程式	292
13・6 既約なクラスター	297
13・7 既約クラスター積分とビリアル展開	301
14. キュミュラント展開法	305
14・1 キュミュラント展開法	305
14・2 キュミュラントに関する定理	314
14・3 一般化された指数関数に対するキュミュラント展開	316
15. 不完全気体に対するキュミュラント展開の応用	321
15・1 不完全気体の熱力学的関数	321
15・2 $\log Q_N$ に対するキュミュラント展開	322
15・3 Mayer の f 関数を用いる展開	327
15・4 電解質溶液に関する Debye の理論	330
15・5 電解質溶液に対するクラスター展開	334
16. 格子振動と固溶体結晶の分配関数	339
16・1 固体の格子振動と分配関数	339
16・2 Einstein の比熱の理論	341

16・3	Debye の理論	342
16・4	理想的な固溶体結晶	348
16・5	正規集合	353
16・6	擬化学的方法	355
16・7	固溶体結晶とその蒸気圧	359
16・8	より高い近似法	367
16・9	第2近接原子間の相互作用を取り入れた場合	376
16・10	擬化学的方法の確率論的意味づけ	384
16・11	キュミュラント展開法	389
17.	合金における原子の規則-不規則配列転移	397
17・1	合金における原子の規則-不規則配列	397
17・2	Bragg-Williams の近似（第零次近似）	399
17・3	擬化学的近似	409
17・4	規則格子生成に関する Bethe の近似（大分配関数法）	413
18.	Ising モデルとキュミュラント展開	425
18・1	強磁性体の Ising モデルと Weiss の分子場近似	425
18・2	反強磁性体の分子場理論	435
18・3	$S=1/2$ の場合の Ising モデルによる強磁性	441
18・4	スピン配列のゆらぎとスピン-スピン相関	446
18・5	Ising モデルに対するキュミュラント展開	450
18・6	キュミュラント展開における最初の二三項について	457
18・7	第一次近似	463
19.	一次元および二次元格子の Ising モデルに対する厳密解	473
19・1	一次元格子の問題	473
19・2	二次元格子の Ising モデル	480
20.	大きさおよび形状を異にする分子の集合体	493
20・1	鎖状分子の集合体に対する格子モデルと Flory の近似法	493

20・2	<i>r</i> マーとモノマーの分子集合に対する格子モデルと熱力学	497
20・3	ダイマーとモノマーの理想溶液	500
20・4	モノマーと開いた鎖状の <i>r</i> マーとの混合集団とその熱力学的関数	505
20・5	2種の <i>r</i> マーを含む場合	508
29・6	閉じた環状の <i>r</i> マー, 特に閉じたトリマーとモノマーの混合溶液について	509
20・7	Flory の近似について	513
20・8	相互作用を考慮に入れた場合	516
索引	523	

