

統計力学

飛田 和男

平成 29 年 9 月 28 日

本稿は埼玉大学物理学科3年次生向け「統計力学Ⅰ」「統計力学Ⅱ」の参考資料である。現時点では未完であり、説明には不備な点が多く、計算ミスも多いと思われる。それにもかかわらず公開するのは、受講生を含む皆様からの指摘により改良し、最終的には刊行に耐える形に完成させたいからである。また、少し虫のいい言い方かもしれないが、本稿の欠点を指摘する過程で学生諸君の統計力学に対する理解が深まることも願っている。もちろん、統計力学の教育・研究の経験豊かな研究者や教員の方々からもご意見を賜ればありがたい。

目次

第 1 章	平衡統計力学の基礎付け	5
1.1	統計力学の考え方	5
1.2	大数の法則	8
1.3	中心極限定理	10
1.4	等重率の原理とミクロカノニカル分布	12
1.5	アンサンブル	13
第 2 章	カノニカル分布	16
2.1	カノニカル分布の導入	16
2.2	カノニカル分布の古典極限	19
2.3	温度	21
2.4	エントロピーとヘルムホルツの自由エネルギー	24
2.5	熱力学の関係式の統計力学による導出	29
2.6	定圧環境のカノニカル分布	32
第 3 章	カノニカル分布の応用	38
3.1	単原子古典理想気体	38
3.2	二準位系	43
3.3	常磁性体	49
3.4	ゴム弾性	56
3.5	調和振動子	61
3.6	固体の格子比熱	68
3.7	空洞輻射（黒体輻射）	81
3.8	揺らぎと感受率	88

第 4 章	グランドカノニカル分布	97
4.1	グランドカノニカル分布の導入	97
4.2	大分配関数と熱力学的諸量	100
4.3	グランドカノニカル分布の応用	106
4.3.1	単原子古典理想気体	106
4.3.2	吸着分子系	108
第 5 章	気体の量子統計力学	113
5.1	1 粒子状態と多粒子状態	113
5.2	箱の中の自由粒子	114
5.3	粒子数表示	118
5.4	粒子の統計性:フェルミ粒子とボーズ粒子	119
5.4.1	2 粒子波動関数の対称性	119
5.4.2	スピンと統計の関係	121
5.5	理想フェルミ気体と理想ボーズ気体	123
第 6 章	ボーズ・アインシュタイン凝縮	131
6.1	準備	131
6.2	臨界温度	133
6.3	ボーズ・アインシュタイン凝縮状態	135
6.4	熱容量	138
第 7 章	縮退フェルミ気体	144
7.1	フェルミ分布関数の特徴	144
7.2	絶対零度 $T = 0$ での性質	145
7.3	パウリ常磁性	151
7.4	低温比熱 ($T \ll T_F$)	154
7.5	フェルミ気体の不安定性	160
第 8 章	相転移の物理	164
8.1	相転移の次数	164
8.2	磁性原子間の相互作用	167

8.3	イジングモデルの平均場近似	170
8.4	変分法としての平均場理論	174
8.5	平均場近似における物理量の温度依存性	178
8.6	相転移のギンツブルグ・ランダウ理論	186
8.7	1次元イジングモデルの厳密解	196
8.8	量子古典対応	203
付録 A スターリングの公式		213
付録 B 古典統計力学の量子統計力学からの導出		215
付録 C リーマンの ζ 関数		218
C.1	定義	218
C.2	積分表示	218
C.3	統計力学でよく使う表式	219
C.4	よく使う点での値	220
付録 D ゾンマーフェルト展開		222

第1章 平衡統計力学の基礎付け

1.1 統計力学の考え方

1個の質量 m の質点の問題を考えてみよう。古典力学では、時刻 t におけるこの質点の位置 $\mathbf{r}(t)$ と運動量 $\mathbf{p}(t)$ は力を \mathbf{F} としてニュートンの運動方程式

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} \quad (1.1)$$

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (1.2)$$

に従う。また、量子力学では質点の波動関数 $\Phi(\mathbf{r}, t)$ は、 $V(\mathbf{r})$ を力 \mathbf{F} のポテンシャルとすれば、シュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Phi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.3)$$

に従う。これらの方程式を解くことにより、任意の時刻における質点の状態（古典力学なら位置と運動量、量子力学なら波動関数）を求めることができる。もちろん、具体的な解を数式で求めることができる場合は限られているが、たとえばコンピューターを使って数値積分をすれば任意の時刻の系の状態を予測することは可能だろう。

これが2個、3個の質点の問題になってくると解を得るための計算はどんどん大変になってゆくが、現代のコンピューターをもってすればある程度の数の粒子の問題を解くことは不可能ではない。しかし、我々の身の回りにある物質は1モルあたりアボガドロ数 ($\approx 6 \times 10^{23}$) もの多くの原子を含んでいる。たとえば、これらの原子の位置と運動量をコンピュータに記憶させようとしたらどれだけの記憶容量が必要だろうか。1つの実数はコンピュータの中で8B(パイ

ト) を使って表されるのが普通であることを考えると約 3×10^{13} TB を必要とすることはすぐわかる¹。現在、パソコンのハードディスクの容量が非常に大きくなったといってもせいぜい数テラバイト程度だろう。京スーパーコンピュータは 10^6 TB ほどのディスクを持っている。しかし、これを全部使っても、ある時刻における 1 モルの気体の原子の位置と運動量をすべて記憶させることすら、全くおよびもつかない。ましてや、その運動を時間的に追いかけることなどもってのほかである。

そうすると、われわれは 1 モルの気体の性質を物理学によって予言することはあきらめなくてはならないのだろうか。ここでもう一度問題を考え直してみよう。「1 モルの気体の性質」とは何だろうか。我々が知りたいのは、一つ一つの原子の位置や運動量だろうか。そんなものはもし得られたとしてもスーパーコンピュータの記憶装置にもとうてい入りきらない数字の集まりでしかない。そんなものを見せられても、我々は膨大な数の数字を前に呆然とするだけで、気体の性質は何も分らない。それでも気を取り直して、たとえばそのデータを元に気体の圧力や体積、温度など、我々が測定できる巨視的な物理量を計算してみれば、そこではじめてその気体の性質が分かったと考えられるだろう²。つまり、こういった巨視的な物理量が本当に我々の知りたい「1 モルの気体の性質」である。それなら、いちいち膨大な位置と運動量のデータを出さなくても、直接、巨視的な物理量が計算できればそれに越したことはない。それを可能にするのが統計的な考え方であり、そのような考え方に基づいて物理的な系の巨視的な物理量を計算する処方箋を与えるのが統計力学である。

我々は経験的に、多数の試行を繰り返せば平均値としては確率から期待される通りの値が得られることを知っている。これは、何度も試行を繰り返さなくても同時に多くの試行を行っても同じである。たとえば、いくつかのサイコロを投げたときに出る目の期待値を考えよう。サイコロが 1 個の場合、出る目は 1 から 6 まで同じ確率で出るので、期待値は

$$1 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{6} + 5 \times \frac{1}{6} + 6 \times \frac{1}{6} = \frac{7}{2} \quad (1.4)$$

¹1TB(テラバイト)= 10^{12} B

²実際、計算機シミュレーションでは 10^{23} 個とまではいかないが、できるだけ多くの粒子数を取ってそういうことをやっている。

である。しかし、実際に投げたとき $7/2$ に近い値 (3 または 4) が特に高い確率で出るわけではなく、どの目が出る確率も同じである。しかし、一度に投げるサイコロの数を増やしたらどうだろうか。 N 個のサイコロの目を $\{x_i, i = 1, \dots, N\}$ とするとき、サイコロの目の総和の期待値は

$$x = \sum_{i=1}^N x_i \quad (1.5)$$

の期待値である。 x_i の期待値 $\langle x_i \rangle$ はすぐ前に考えたように $\frac{7}{2}$ だから

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{7}{2} = N \frac{7}{2} \quad (1.6)$$

であり、いくつサイコロを投げててもサイコロ 1 個あたりにすれば同じ $\frac{7}{2}$ である。しかし、このとき、 x がその期待値 $\frac{7N}{2}$ に近い値をとる確率を考えてみよう。たとえば $N = 2$ の場合なら、ちょうど $x = 7$ になる場合は $(x_1, x_2) = (1, 6) = (2, 5) = (3, 4) = (4, 3) = (5, 2) = (6, 1)$ の 6 通りである。一つの組み合わせあたりの確率は $1/6 \times 1/6 = 1/36$ なので、 $x = 7$ となる確率は $1/6$ である。これに対し、期待値から大きくはずれた値、たとえば $x = 3$ となる場合は $(x_1, x_2) = (1, 2) = (2, 1)$ の二通りしかないので、確率は $1/18$ であり $x = 7$ となる確率よりも小さい。このように投げるサイコロの数を増やしてゆくと、目の総和がその期待値に近い値をとる確率が期待値から離れた値をとる確率よりも大きくなって行く。このことは、日常経験的にもほとんど無意識のうちに認識していることであり、「期待値」という言葉自体そのことを表している。

物理学が対象にするような系を考えると、この x に相当するのが、巨視的な量である。このような量は一般に x_i に相当する微視的な量の系全体に渡っての総和として与えられる。従って、巨視的な量が期待値からはずれた値をとる場合の数は極めて小さい。このため、巨視的な量については、実質的には確率的に計算した期待値がそのまま実際の観測で観測される量と考えてよい。これが「統計力学」が「統計」力学でありながら、古典力学や量子力学と同じように完全な予言能力を持っている理由である。

さて、ここまで来て何となく釈然としない印象を持つ読者も多いだろう。これだけの説明では、本来、決定論的な法則（ニュートンの運動法則やシュレーディンガー方程式）に従って運動しているはずの微視的な原子や分子のとり状態を確率的に決めてしまっているのはなぜか、また、よしんばそれがいいとしてもどうやってその確率を決めたらいいか、さらに、期待値近傍の値をとる確率が大きいと言っても、そこからはずれた値が実現してしまう確率はそれに比べてどの程度小さいのかといったことも気になるだろう。これから、そういった疑問に対し順々に答えていくことにしたい。

このようにして構成された熱平衡系の統計力学は、熱に対する現象論として極めて高い完成度を持つ熱平衡系の熱力学を完全に再現する。また、これを様々な物質のモデルに適用することにより、それらの性質を説明することに成功している。このことは、本書に述べる統計力学の方法の正当性を保証している。

なお、本書では上に述べたような意味で確立している熱平衡状態の統計力学（平衡統計力学）に話を限る。熱平衡状態からはずれた系の統計力学（非平衡統計力学）は平衡統計力学に比べるとまだ遙かに未完成の分野であり、現在も活発な研究が続いている。従って、以下では特に断らない限り、「統計力学」といえば「平衡統計力学」を指すことにする。

1.2 大数の法則

確率変数 X が次のように N 個の確率変数 $\{X_i\}$ の和として書けるとする。

$$X = \sum_{i=1}^N X_i, \quad (1.7)$$

ただし、簡単のため X_i はすべて独立とし、 X_i の期待値 $m_0 = \langle X_i \rangle$ および分散 $\sigma_0^2 = \langle (X_i - m_0)^2 \rangle$ は i によらないとする。すると X の期待値 m は

$$m = \langle X \rangle = \sum_{i=1}^N m_0 = Nm_0, \quad (1.8)$$

で与えられる。また、 X の分散 σ^2 は次のように計算される。

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \langle (X - Nm_0)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N (X_i - m_0) \right)^2 \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (X_i - m_0)(X_j - m_0) \rangle, \quad (1.9)\end{aligned}$$

ここで、 $i \neq j$ については $X_i X_j$ が互いに独立なので別々に期待値を計算でき

$$\langle (X_i - m_0)(X_j - m_0) \rangle = \langle (X_i - m_0) \rangle \langle (X_j - m_0) \rangle = 0 \quad (1.10)$$

となることに注意すると

$$\sigma^2 = \langle (X - Nm)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (X_i - m)^2 \rangle = N\sigma_0^2, \quad (1.11)$$

が得られる。この結果は何を意味しているだろうか。 X の期待値は N に比例する。これに対し、 X の分散の平方根すなわち標準偏差 σ は \sqrt{N} に比例する。ここで、標準偏差とは、期待値の周りでの分布の広がりを表していることを思い出してほしい。 N は非常に大きいので $\sqrt{N} \ll N$ である事に注意すると、 X の分布の広がりは期待値自体に比べて非常に小さく、期待値の $1/\sqrt{N}$ 程度しかないことがわかる。もし N がアボガドロ数 $\sim 6 \times 10^{23}$ くらいなら、分布の広がりは期待値の $1/10^{12}$ くらいしかないということである³。これは、きわめてシャープな分布である。このように、たくさんの独立な確率変数の和として表される確率変数の分布は N が大きくなるほどシャープになり、その分布の幅は \sqrt{N} 程度になる。これを「大数の法則」という。

X_i の間に相関がある場合、この証明はそのままでは成り立たないが、物理的にはもっともな条件を多少つければほぼ同様なことが示せる。

$i \neq j$ について

$$\langle (X_i - m_0)(X_j - m_0) \rangle \equiv \phi_{i,j} \quad (1.12)$$

³100m の長さの物を 1 \AA の精度で作ることを考えてほしい

とおこう、すると

$$\sigma^2 = N\sigma_0^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi_{i,j}, \quad (1.13)$$

ここで、すべての i に対し、 $|\sum_{j=1}^N \phi_{i,j}| < CN^\alpha$ と仮定しよう。ここで C は N によらない有限の正の数であり、 $\alpha < 1$ とする。これは、それぞれの自由度は、他の自由度と相関があるにせよ、そのすべてと同じくらい相関があるわけでない（もし、すべての自由度と同程度に相関があればこの和は N に比例する。）事を意味している。すると

$$\sigma < \sqrt{N\sigma_0^2 + CN^{\alpha+1}} \sim \sqrt{CN}N^{(\alpha+1)/2} \quad (1.14)$$

なのでやはり $o(N)$ であることがわかる。⁴

1.3 中心極限定理

前節では、多くの独立な確率変数の和として表される確率変数 X が非常にシャープな分布を持つことがわかった。その分布は具体的にはどんな分布になるのだろうか。 X が X と $X + dX$ の間の値をとる確率を $P(X)dX$ と表してみよう。 $P(X)$ を X に対する確率密度と呼ぶ。単に確率でないのは次のような理由による。ここでは、 X を連続変数と考えているので、 X がぴったりある値になる確率は 0 である。この様な場合は、 X について微小な幅 dX を考え、その幅の間の値を取る確率を考えなくては意味がない。今の場合、 $P(X)$ は非常にシャープ、言い換えると非常に急激に変化する関数を考えているので、 $P(X) = \exp(-\Phi(X))$ で定義される関数 $\Phi(X)$ を考えたほうがたがよい。 $P(X)$ が最大になる点を X_m とすると、 $\Phi(X)$ はここで最小となる。どうせ確

⁴ここで、 N が大きいときのランダウの記号を導入しておく。物理量 $f(N)$ が $\lim_{N \rightarrow \infty} f(N)/N^\alpha = C \neq 0$ を満たすとき $f(N) \sim O(N^\alpha)$ とか、 $f(N)$ は $O(N^\alpha)$ であるとか書く。示量的な物理量は $O(N)$ である。これに対し、物理量 $f(N)$ が $\lim_{N \rightarrow \infty} f(N)/N^\alpha = 0$ を満たすとき $f(N) \sim o(N^\alpha)$ とか、 $f(N)$ は $o(N^\alpha)$ であるとか書く。平たく言えば $o(N)$ の物理量とは熱力学的極限 $N \rightarrow \infty$ で無視できる程度の量である事を表している。

率が高いのは $X = X_m$ のあたりだけなので、 $\Phi(x)$ を $X = X_m$ の周りでテーラー展開することにする。すると

$$\begin{aligned} \Phi(X) &= \Phi(X_m) + \left. \frac{d\Phi(X)}{dX} \right|_{X=X_m} (X - X_m) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\Phi(X)}{dX^2} \right|_{X=X_m} (X - X_m)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

となる。どうせ、 X が X_m からあまり離れた値をとる確率は小さいので、展開は $X - X_m$ について2次までで止めることにする。ここで $X = X_m$ で $\Phi(X)$ が最小値をとることを考慮すると

$$\left. \frac{d\Phi(X)}{dX} \right|_{X=X_m} = 0, \quad \left. \frac{d^2\Phi(X)}{dX^2} \right|_{X=X_m} > 0 \quad (1.16)$$

でなくてはならないから、

$$\left. \frac{d^2\Phi(X)}{dX^2} \right|_{X=X_m} = \frac{1}{\sigma^2} \quad (1.17)$$

とおくことができる。すると、 $P(X)$ は

$$P(X) = P(X_m) \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.18)$$

と書けるので、 X はガウス分布に従うことがわかる。さらに、この分布を用いて X の期待値や分散を計算してみると、 $\langle X \rangle = X_m$ 、 $\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \sigma^2$ となる。また、確率の規格化条件より、すべての場合についての確率の総和は1になるので、

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(X) dX = 1 \quad (1.19)$$

でなくてはならない。この条件から $P(X_m)$ を定めると

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(X - m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.20)$$

となることがわかる。このように、たくさんの独立な N 個の確率変数 X_i の和として表される確率変数の分布は、元の確率変数 X_i の分布がどうであろうと、期待値 $m \sim O(N)$ と分散 $\sigma \sim O(\sqrt{N})$ を持つガウス分布になることがわかる。これを中心極限定理という。

1.4 等重率の原理とマイクロカノニカル分布

熱平衡状態にある孤立した巨視的な系を考える。すなわち、巨視的な数⁵の微視的自由度⁶を持つ系が外界との一切のエネルギーや物質のやりとりをせずに十分な時間放置された結果、巨視的に見て時間変動のない状態に落ち着いた状況を考える。

実際に観測するときは系は微視的状态のどれかにいるわけだが、それがどの状態かはわからない。このとき、観測のタイミングは系の状態に無関係に観測者が勝手にきめるわけだから、観測を行ったときに、系がどの状態にあるかは、確率的に決まると考えてよい。従って、巨視的な物理量の測定結果は巨視的な確率変数と考えてよいはずである。しかし、前節で示したように、巨視的な確率変数の分布の幅は $o(N)$ 程度なので、実際にはどのタイミングで観測しても値はほとんど変わらない。従って、特定のタイミングで観測したときにどのような値が得られるかを計算できなくても、すべての微視的状态について同じ重みで平均してしまえば $o(N)$ の精度で観測値と同じ値が得られるはずである。

そこで、巨視的な孤立系ではすべての微視的状态に同じ確率を割り振って、期待値を計算することにする。このような確率分布をマイクロカノニカル分布といい、「孤立系ではエネルギーの等しいすべての状態は同じ確率で実現する」という仮定を等重率の原理（又は仮定）と呼ぶ。⁷

なお、現実には、系のエネルギーが熱力学的極限でほぼ連続的と見なせる場合、エネルギーをある決まった値 E にぴったり指定すると、確率が0になってしまう。そこで、通常、エネルギーに幅を持たせ $E \sim E + \Delta E$ の範囲にある状態をひとまとめにして考え、これらに同じ確率を割り振ることにする。 ΔE は系のエネルギー準位間隔より十分大きく、系の特徴的なエネルギーより十分小さければどのようにとってもよい。

⁵例えばアボガドロ数

⁶例えば一つの原子の持つ自由度

⁷もちろん、系の初期条件を完全に決め、測定装置の状態と系との相互作用を完全に指定すれば、系がどのような微視的状态で測定されるかは完全に決まるはずである。もちろんその計算は、現在のどんなスーパーコンピューターを使っても無理の上にも無理であるが、大事なことは、それができないからやらないのではなく、そうやってとてつもない苦勞をして状態を決定しても、巨視的な物理量に関して言えば上のように十把一絡げに平均してしまった値と同じだからやる必要がないのである。

最後に、このような巨視的な系で、系が取り得る微視的な状態の数がいかに大きいかを注意しておこう。1つの微視的な自由度が取り得る状態の数を f としたとき、 N 個の微視的な自由度を持つ系は、全体としては f^N 個の状態を取り得る。これは簡単のために $f = 10$ 、 $N = 10^{23}$ とすれば、 $f^N = 10^{10^{23}}$ すなわち 10^{23} 桁! の数である。今、観測したいと思う系は微視的に見ると時々刻々変化して、上に述べた膨大な数の微視的状态を巡っている。もちろん、この数はあまりに膨大であるから、宇宙の年齢位かかっても、そのすべての状態のほんの一部すら廻りきることはできない⁸。従って、実際に観測時間の間に系のほとんどすべての状態が実現してしまうから、すべての状態にわたって平均をとるというわけではない。

1.5 アンサンブル

系の取り得る微視的状态を要素とする集合をアンサンブルと呼び、あるアンサンブルの要素すべてにわたる平均をアンサンブル平均と呼ぶ。アンサンブルに含まれる微視的状态の数をその実現確率に比例するようにとっておけば、アンサンブルの要素すべてについて同じ重みで平均をとれば対応する確率分布での平均が得られるので、確率そのものを考えるよりもわかりやすい場合がある。特に、エネルギーの等しいすべての微視的状态を同じ数だけ含むアンサンブルをミクロカノニカルアンサンブルと呼ぶ⁹。孤立系においては、与えられたエネルギーに対応するミクロカノニカルアンサンブルのすべての要素にわたって、巨視的な物理量のアンサンブル平均をとることにより、その物理量の期待値を求めることができる。

統計力学に基づいて巨視的な物理量を計算するための準備はここまでで完全に整った。しかし、実際の計算にはここで考えた孤立系よりは温度一定の熱浴に接して熱平衡状態にある系を考える方が便利なが多い。次章ではそのためにカノニカル分布とこれに対応するアンサンブルとしてカノニカルアンサンブルを導入する。

⁸考えられるだけ短い時間間隔 (例えば $h/(\text{宇宙の全エネルギー})$) で、考えられるだけ長い時間 (例えば宇宙の年齢) 測定を繰り返しても何回測定ができるか考えてみよ。

⁹この場合は同じ数であればいくつでもよいので、すべての微視的状态が一つずつあればよい。

演習問題 1

1. 2つの独立な確率変数 \hat{x}_1, \hat{x}_2 の確率密度関数が共に $p(x_1), p(x_2)$ で与えられるとき、確率変数 $\hat{X} = \hat{x}_1 + \hat{x}_2$ の確率密度関数 $P(X)$ は

$$P(X) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x_1)p(X - x_1)dx_1$$

で与えられることを示し、 $p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2}$ のとき、具体的に $P(X)$ を計算せよ。

2. 前問の計算を確率変数が N 個 ($\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_N$) ある時に拡張せよ。 ($\hat{X} = \sum_{i=1}^N \hat{x}_i$)

3. N 個の独立な確率変数 $\hat{x}_i (i = 1, \dots, N)$ を考える。 \hat{x}_i は確率 p で 1、確率 $q = 1 - p$ で 0 の値をとり、他の値はとらないものとする。(具体的な例としては、 N 個の原子があるとき、一つ一つの原子の状態が 2 とおりあるとして、それぞれの状態で 0 と 1 の値をとる物理量を \hat{x}_i と考えればよい。この例では i は原子につけた番号である。)

- (a) このとき、 \hat{x}_i の期待値 $\langle \hat{x}_i \rangle$ と分散 $\langle (\hat{x}_i - \langle \hat{x}_i \rangle)^2 \rangle$ 、及び、和 $\hat{s}_N = \sum_{i=1}^N \hat{x}_i$ の期待値 $m = \langle \hat{s}_N \rangle$ と分散 $\sigma_N^2 = \langle (\hat{s}_N - m)^2 \rangle$ を求めよ。

- (b) \hat{s}_N が n という値をとる確率 $P_N(n)$ が二項分布

$$P_N(n) = \frac{N!}{(N-n)!n!} p^n q^{N-n}$$

であたえられることを示せ。(\hat{s}_N は 1 という値をとっている \hat{x}_i の数に等しいことに注意せよ)

- (c) N が十分大きいとき、

$$P_N(n) = \sqrt{\frac{1}{2\pi N x(1-x)}} \exp [N(-x \ln(x/p) - (1-x) \ln((1-x)/q))]$$

を示せ。ただし、 $x = n/N$ 。

- (d) N が十分大きいとき、確率変数 $\hat{x} = \hat{s}_N/N$ は、連続的な確率変数と見なせる。このとき、 \hat{x} の期待値 $a = \langle \hat{x} \rangle$ と分散 $\sigma^2 = \langle (\hat{x} - a)^2 \rangle$ を求めよ。また、 \hat{x} が x と $x + dx$ の間の値をとる確率を $P(x)dx$ と書くとき、確率密度 $P(x)$ が

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

で与えられることを示せ。

- (e) $p = q = 1/2$ として、 $N = 3, 4, 5 \dots$ に対し、 $n = 0 \sim N$ について二項分布 $P_N(n)$ を計算し、図示せよ。(できれば、パソコン等でプログラムを組んで、大きい N に対しても作図してみよ。)

4. D 次元単位球の表面積 S_D は、

$$S_D = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} \quad (1.21)$$

で与えられることを次のようにして証明せよ。

(a) D 重積分

$$I_D = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_D^2)\} dx_1 dx_2 \dots dx_D$$

を、次の二つの方法で計算する。

- i. そのままガウス積分を実行する。
- ii. D 次元の球座標で積分する。

(b) 二つの計算を比較して S_D を求めよ。

第2章 カノニカル分布

2.1 カノニカル分布の導入

前章では孤立系に対して等重率の仮定のもとに、ミクロカノニカルアンサンブルを用いて、巨視的な物理量が正確に計算できることを見た。しかし、実際に計算を行う場合、系のエネルギーが一定の状態についてのみ平均操作をしようとすると、エネルギーについての拘束条件のもとで計算をすることになり、煩雑になることが多い。そこで、系が系自身より十分大きな「熱浴」と弱く相互作用しエネルギーのやりとりをしている場合を考える。熱浴は系に比べて十分大きく、系の状態が変わっても熱浴の状態に大きな変化はないものとする（エネルギーはもちろん系とやりとりした分だけ増減する）。この場合、熱力学で学んだように、系が一定の温度の熱浴と接して熱平衡状態に至ったのち、熱浴を切り離しても、系の巨視的な状態が変化することはない。このことを考慮すると、孤立系を考える代わりに図 2.1 のように熱浴とエネルギーのやりとりをして熱平衡状態にある系を考えても、巨視的な物理量に関しては同等な結果が得られると期待される¹。このような計算法をすると、系のエネルギーは、熱浴とのエネルギーのやりとりのため一定値に拘束されないので、拘束条件を課す必要がなく、計算がしやすくなる場合が多い。ただし、この場合エネルギーの異なる状態は、巨視的に異なる状態なので、これらの間では等重率を仮定することはできない。従って、異なるエネルギーの状態がどのような確率で実現するかを決める必要がある。

まず、熱浴 B と系 S をひとまとまりの系 $B+S$ （以下、「全系」と呼ぶ）と見なすと、これは孤立系と見なせる。従って、全系は一定の全エネルギー E_0 を

¹このことは、実際の計算法を導いた後で確認する

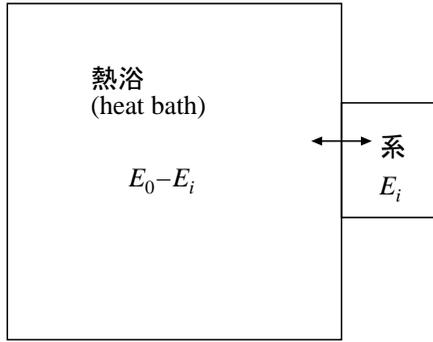


図 2.1: 熱浴と系

持つ。このとき、系 S が α 番目の固有状態 $|\alpha\rangle$ にある確率 p_α を考える。この状態の系 S の固有エネルギーを E_α とする。この時、熱浴 B は $E_B = E_0 - E_\alpha$ のエネルギーを持つ。エネルギー E_B を持つ熱浴の微視的状态の数を $W_B(E_B)$ とすると、図 2.2 に示すように、系が α 番目の状態にあるとしたとき、全系の取り得る状態の数は、 $W_B(E_0 - E_\alpha)$ である。等重率の仮定により、これらの状態はすべて等確率で実現するので、系が状態 α にある確率 p_α は $W_B(E_0 - E_\alpha)$ に比例する。

熱浴は系よりずっと大きいので、 $\ln W_B(E_0 - E_\alpha)$ を $E_0 \gg E_\alpha$ と考えてテーラー展開すると、

$$\ln W_B(E_0 - E_\alpha) \simeq \ln W_B(E_0) - E_\alpha \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0}$$

$$\beta \equiv \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0} \quad (2.1)$$

が得られる。ここで、 β は熱浴だけで定まる定数で、系の個性を反映しないことに注意しよう。これより

$$p_\alpha \propto W_B(E_0 - E_\alpha) = W_B(E_0) \exp(-\beta E_\alpha) \quad (2.2)$$

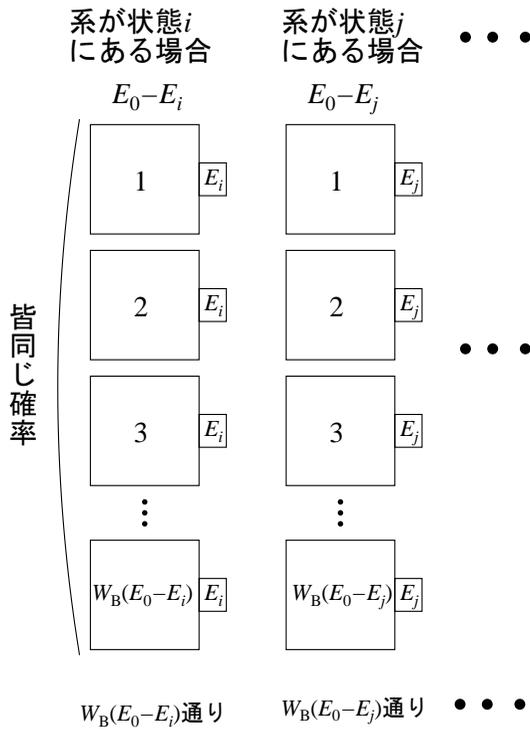


図 2.2: 系の状態を決めた時の全系の微視的状態の数

なので、確率の規格化因子を Z として

$$p_\alpha = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_\alpha) \quad (2.3)$$

が得られる。 Z は、確率の規格化条件より次式が成り立つように定めなくてはならない。

$$1 = \sum_\alpha p_\alpha = \frac{1}{Z} \sum_\alpha \exp(-\beta E_\alpha) \quad (2.4)$$

ここで、 \sum_α は系のすべての状態についての和を表す。これより

$$Z = \sum_\alpha \exp(-\beta E_\alpha) \quad (2.5)$$

が得られる。

(2.3) をカノニカル分布と呼び、温度一定の熱浴とエネルギーのやりとりをして熱平衡状態に至り、この分布に従うアンサンブルを、カノニカルアンサンブルと呼ぶ。 Z を分配関数あるいは状態和と呼ぶ。分配関数は、ここでは単に確率の規格化因子として登場したが、これから話を進めてゆくと、実は平衡統計力学の主役となる量であることが分かってくる。

2.2 カノニカル分布の古典極限

ここまで、系の状態は離散的に数えられるものとして考えてきた。量子力学的にはこれは常に正しい。もちろん、微視的な自由度は本来量子力学に従うものなので、これだけでも十分なのだが、現実には原子や分子の質量はかなり大きいので、これらの運動を古典力学で扱ってもよい場合も多い。そのような場合は、実際上最初から古典力学で考えた方が楽である。しかし、この場合、確率はどのように考えればよいだろうか。答えは量子力学を援用して考えればわかりやすい。量子力学では、不確定性関係より、運動量 p と座標 q の不確定性の積はプランク定数 h より小さくはなれない。このことは p - q 平面 (位相空間) を面積 h より小さくは分割できないことを示している。従って 1 自由度あたり

位相空間で h あたり 1 つの量子状態が許されることになる。一般に N 自由度の系では h^N あたり 1 つの微視的状态が許されることになる。別の言い方をすれば、カノニカルアンサンブルで位相空間の体積

$$\Delta\Omega \equiv \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_N \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_N \quad (2.6)$$

の中に系の状態 $(p_1, p_2, \dots, p_N, q_1, q_2, \dots, q_N)$ が見つかる確率は、系のハミルトニアンを $\mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ とすると

$$\frac{1}{h^{3N}} d^3 \mathbf{q}_1 \dots d^3 \mathbf{q}_N d^3 \mathbf{p}_1 \dots d^3 \mathbf{p}_N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)) \quad (2.7)$$

に比例する。従って、分配関数は

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int_V d^3 \mathbf{q}_1 \dots \int_V d^3 \mathbf{q}_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)) \quad (2.8)$$

と考えられる²。しかし、実はこれには修正が必要である。微視的な粒子が自己同一性を持つか持たないかで、状態の数え方が変わってくる。たとえば、「粒子 i が (\mathbf{q}, \mathbf{p}) にあり粒子 j が $(\mathbf{q}', \mathbf{p}')$ にある」状態と、「粒子 j が (\mathbf{q}, \mathbf{p}) にあり粒子 i が $(\mathbf{q}', \mathbf{p}')$ にある」状態は粒子 i と j が区別できれば異なる状態であるが、粒子が区別できなければ同じ状態である。実際には微視的な粒子は自己同一性を持たず、区別できないため、この二つの状態は同じ状態である。従って、 N 個の粒子がある場合は、粒子の番号の付け方の数 $N!$ で割り

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^3 \mathbf{q}_1 \dots \int_V d^3 \mathbf{q}_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)) \quad (2.9)$$

としなくてはならない。実は、こうしなければ、後述するように、自由エネルギーが示量的な量にならない。これをギブスのパラドックスという。逆に言うと、熱力学で経験的に知られている自由エネルギーが示量的な量であるという事実と整合性をとるためには、微視的な粒子が自己同一性を持たないと考えないと都合が悪い。

²より正確な議論は付録 B に与える。

2.3 温度

ここで、 β とは何かを定めておこう。同じ β を持つ系はエネルギーのやりとりについて同じ熱浴と熱平衡にあるので、熱力学における温度の意味を思い出すと、この β は熱浴によって定まる「温度」を決めると決まる量である。逆に言うと、この熱浴の温度はこれに「温度計」の役割を果たす系を接触させたとき、この温度計の温度が何度になるかを知れば分かる。ここでは、温度計としては単原子古典理想気体を用いて熱浴の温度を「測って」みよう。

一般にカノニカルアンサンブルにおける内部エネルギーは (2.3) より

$$U = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \quad (2.10)$$

で与えられるはずである。これは次のように変形できる。

$$\begin{aligned} U &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta E_i) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned} \quad (2.11)$$

これは、カノニカルアンサンブルにおいて、内部エネルギー U を分配関数 Z を用いて表す一般的な関係式である。

これを用いて、 β で特徴付けられる熱浴と接して熱平衡にある単原子古典理想気体の内部エネルギーを求めよう。体積 V の領域に閉じ込められた単原子古典理想気体は相互作用のない質点系と見なせるから、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (2.12)$$

で与えられる。従って、分配関数は (2.9) より、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^3 \mathbf{q}_1 \dots \int_V d^3 \mathbf{q}_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_N \\ &\quad \times \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

被積分関数は q_i に依存しないので、 q_i についての積分は体積 V を与える。また、 p_i についての積分は成分に分けて書き下すと

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{V^{3N}}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1x} \exp\left(-\beta \frac{p_{1x}^2}{2m}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1y} \exp\left(-\beta \frac{p_{1y}^2}{2m}\right) \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1z} \exp\left(-\beta \frac{p_{1z}^2}{2m}\right) \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Nx} \exp\left(-\beta \frac{p_{Nx}^2}{2m}\right) \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Ny} \exp\left(-\beta \frac{p_{Ny}^2}{2m}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Nz} \exp\left(-\beta \frac{p_{Nz}^2}{2m}\right) \quad (2.14)
 \end{aligned}$$

となる。ここでガウス積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (2.15)$$

を用いて p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} についての積分を実行すると

$$Z = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N} \quad (2.16)$$

となる。従って、内部エネルギー U は

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \frac{V^N}{N!h^{3N}} + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) \right] \\
 &= -\frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) = \frac{3N}{2\beta} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

で与えられる。一方、気体分子運動論から、単原子古典理想気体の内部エネルギーは理想気体温度 T を用いて $\frac{3Nk_B T}{2}$ と表されることが分かっているので $\beta = \frac{1}{k_B T}$ でなくてはならないことがわかる。ここで $k_B \simeq 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ はボルツマン定数である。³熱力学から、理想気体温度と熱力学的温度は等しいことが分かっているので、この T は熱力学的温度と考えてよい。

³理想気体温度 T の本来の定義は 1 モルの気体に対して $T = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{pV}{R}$ (R は気体定数、 p は圧力) なので、論理的には後述する統計力学での圧力の求め方で p を求め、 T を求める必要がある。その結果は、当然ながらここで求めたものに等しい。ただ、圧力の統計力学での表式を求めるには若干の導出過程が必要なので、ここでは一番求めやすい内部エネルギーを利用した。

β の正体が分かったところで、あらためてカノニカル分布の式をまとめておく。系がエネルギー E_α をもつ状態 $|\alpha\rangle$ にある確率 p_α は

$$p_\alpha = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

で与えられる。ここで

$$Z(T, V) = \sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

は分配関数である。ここで出てくる $\exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right)$ はボルツマン因子とよばれる。なお、ここまで暗黙の内に系の体積 V は一定と考えて議論を進めたが、 V を変えるとエネルギー固有値の組 $\{E_\alpha\}$ も変化するので、 Z は温度 T だけでなく体積 V の関数でもある。今後、このことが重要になるので、ここではこの依存性を明記した。なお、 Z は粒子数 N にも依存するが、粒子数の変化を伴う状況を考えるまで、当分の間特に必要がなければ N 依存性は明記しないことにする。

なお、量子力学のブラケット表示を使うと、分配関数 Z は次のように簡潔に表すこともできる

$$\begin{aligned} Z(T, V) &= \sum_\alpha \exp(-\beta E_\alpha) \\ &= \sum_\alpha \langle \alpha | \exp(-\beta \mathcal{H}) | \alpha \rangle = \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

また、物理量 A の期待値は

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z(T, V)} \sum_\alpha \langle \alpha | A | \alpha \rangle e^{-\beta E_\alpha} \quad (2.21)$$

と表せるが、 $\langle \gamma | e^{-\beta \mathcal{H}} | \alpha \rangle = e^{-\beta E_\alpha} \langle \gamma | \alpha \rangle = \delta_{\alpha\gamma} e^{-\beta E_\alpha}$ を用いると

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{Z(T, V)} \sum_{\alpha, \gamma} \langle \alpha | A | \gamma \rangle \langle \gamma | e^{-\beta \mathcal{H}} | \alpha \rangle \\ &= \frac{1}{Z(T, V)} \sum_\alpha \langle \alpha | A e^{-\beta \mathcal{H}} | \alpha \rangle = \frac{1}{Z(T, V)} \text{Tr} A e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

と表すことができる。ここで

$$\rho = \frac{1}{Z(T, V)} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (2.23)$$

をカノニカル分布の密度行列とよび、物理量 A の期待値はこれを用いて

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \rho A \quad (2.24)$$

と表すことができる。一般に密度行列はカノニカル分布に限らず、量子力学的な系の統計的な分布を表現するのに用いることができる。これらの表式を活用する場面は本書ではあまり現れないが、さらに進んだ統計力学の取り扱いにおいては、表示によらない一般的な議論をする場合に見通しがよい。また、量子系の動的な振る舞いを議論する際などにも重要になる。

2.4 エントロピーとヘルムホルツの自由エネルギー

巨視的な系でエネルギーが E と $E + \Delta E$ の間の状態の数は、エネルギーの幅 ΔE に比例すると考えられるので、 $W(E, V) \Delta E$ と書くことにする。ここで $W(E, V)$ を状態密度と呼ぶ。 $W(E, V)$ はおおよそどのような性質を持っているかを考えてみよう。 N 個の自由度を持つ系で、 f を一つの自由度が平均的に取り得る状態の数とすると、 $W(E, V)$ はおおまかに $O(f^N)$ の程度である。ただし、ここで f は全エネルギーの値によって異なり、どのように依存するかは系の詳細によるだろう。しかし、通常の系では全エネルギーが高いほど、1つの自由度が取り得る状態の数は増えると期待してよいだろう。そこで

$$W(E, V) \sim O(f^N) \quad (2.25)$$

$$\frac{dW(E, V)}{dE} > 0 \quad (2.26)$$

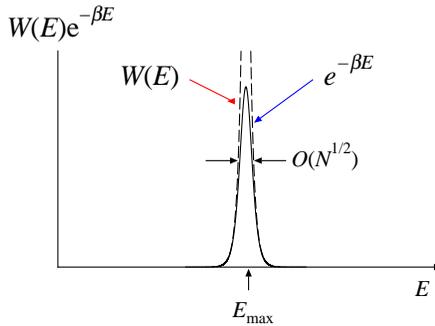


図 2.3:

と仮定し、このような条件を満たす系を熱力学的に正常な系と呼ぶことにする。ここでは、そのような系に話を限ることにする。このとき分配関数は

$$\begin{aligned} Z(T, V) &= \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \int dE W(E, V) e^{-\beta E} \\ &= \int dE e^{-\beta(E - TS(E, V))}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

であたえられる。ただし、 $S(E, V) = k_B \ln W(E, V)$ とおいた。

ここで、 $e^{-\beta(E - TS(E, V))} dE$ は系のエネルギーが E と $E + dE$ の間の値を取る確率に比例する。 E は巨視的な量であることに注意すると、 $e^{-\beta(E - TS(E, V))}$ はやはり図 2.3 のような、 $o(N)$ に比例する幅を持つ非常にシャープな関数になっているはずである。このことから、温度一定の熱浴と接して熱平衡にある系で実際に観測される状態は $E - TS(E, V)$ が最小になるような状態であることがわかる。この時のエネルギーを $E_{\max}(T)$ と書くと、これは温度 T を決めると定まる量であることに注意しよう。系のエネルギーはほとんどこの値 $\pm o(N)$ に定まっているので、巨視的な系の内部エネルギーは $U(T) = E_{\max}(T)$ とみなしてよい。

これに対し熱力学では、温度一定の熱浴と接して熱平衡にある系では自由エネルギー $F = E - TS_{\text{熱力学}}(E, V)$ が最小になる状態が実現することが分かっている。ここで、 $S_{\text{熱力学}}(E, V)$ は熱力学で定義されたエントロピーである。これ

ら 2 つの結論を比較すると、 $E - TS(E, V)$ が熱力学でのヘルムホルツの自由エネルギー F に対応し、 $S(E, V)$ がエントロピー $S_{\text{熱力学}}(E, V)$ に対応すると考えられる。すなわち、 $S(E, V)$ の正体はエントロピーであり⁴、温度 T での熱平衡状態でのヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ はこれを用いて

$$F(T, V) = E_{\max}(T, V) - TS(E_{\max}(T, V), V) \quad (2.28)$$

と書けるということが見通せる。ここで、 F は $E_{\max}(T, V)$ を通じて、温度 T の関数になっていることに注意しよう。ここでわかった関係

$$S(E, V) = k_B \ln W(E, V) \quad (2.29)$$

を、ボルツマンの関係式と呼ぶ。状態密度 $W(E, V)$ は全エネルギーという巨視的な物理量のスケールで見たとき、区別できない微視的な状態の数であるから、微視的な見方から巨視的な見方に移ったときに失われた情報量と考えてもよい。一方、エントロピーは、元々熱力学で巨視的な不可逆性の尺度として導入された量であるが、いささかわかりにくい量であることは否めない。しかし、失われた情報量は回復することはできないので、これが不可逆性の尺度を与える量になっていることは統計力学の観点からは自然に理解できる。ボルツマンの関係式はこのエントロピーこそがミクロとマクロをつなぐ量であることを示している。また、ミクロカノニカルアンサンブルに対して直接計算できるので、ミクロカノニカル分布による計算の出発点になる。

ここで、 $W(E, V)$ は単位エネルギーあたりの状態の数であるから (エネルギー)⁻¹ の次元を持っている。このことに気がつくと、(2.29) では \ln の中に、次元のある数が入っていることに違和感を感じるかもしれない。その意味では、エネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の幅の中にある状態数 $W(E, V)\Delta E$ を考え、

$$S(E, V) = k_B \ln(W(E, V)\Delta E) \quad (2.30)$$

と書く方がよい。ところが、こう書くと今度は ΔE という勝手に選んだエネルギーの幅がエントロピーの定義に入ってくることに気持ちの悪い思いをすることもかもしれない。しかし、実際には ΔE を考え得る限り大きなエネルギー（たとえ

⁴もちろんそれを見越して S という文字を使ったわけだが

ば宇宙の全エネルギー)にとっても、逆に考え得る限り小さなエネルギー(たとえば \hbar /宇宙の年齢)にとっても、 $S(E, V)$ の値はほとんど変わらないので気にしなくてよい。さらに正確な言い方をすると、エントロピーは示量的な量なので1粒子あたりのエントロピー

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(E, V)}{N} = k_B \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln W(E, V)}{N} + k_B \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Delta E}{N} \quad (2.31)$$

が意味のある量である。右辺第1項は(2.29)に他ならない。第2項は ΔE を一定に保つ限り0になる。従って、(2.29)と書いても(2.30)と書いても結局は同じ事になる。

また、熱力学では第3法則により絶対零度ではエントロピーは0に近づく。これに対し、統計力学では、基底状態に縮退がないとき、 ΔE を基底状態と最低励起状態のエネルギー差に比べて小さくとれば、 $E = 0$ と $E = \Delta E$ の間にある状態数 $W(E, V)\Delta E$ は基底状態一つだけなので、エントロピーは $S = k_B \ln 1 = 0$ である。仮に多少の縮退があっても、縮退度が $O(\exp CN)$ の極端に大きな縮退がなければ、熱力学的極限ではエントロピーは絶対零度で0に近づく。

さて、カノニカル分布に戻ろう。カノニカル分布では E_{\max} すなわち内部エネルギー U は、

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} (E - TS(E, V)) \right|_{E=E_{\max}} = 0 \quad (2.32)$$

$$\left. \frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial E^2} \right|_{E=E_{\max}} < 0 \quad (2.33)$$

を満たさなくてはならない。2番目の式は、確率が極小でなく極大であることを要請している。実際にこれを満たす E_{\max} が二つ以上あるときは、確率の大きい方をとることになる。

(2.32)は

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} \right|_V \quad (2.34)$$

を与える。これは熱力学で学んだエントロピーと温度の関係を再現している⁵。

⁵もちろん、(2.34)で温度を天下りに定義すればミクロカノニカル分布の枠内でも温度を定義でき、熱力学的温度との整合性を示すこともできる。しかし、ここではより自然に温度を導入するため、まずカノニカル分布を導入してから温度を導入する手順をとった。

また (2.33) は熱力学的安定性の条件に対応している。

エントロピーは本来 (2.29) から分かるように $S(U, V)$ と U と V の関数として表される。この関係は、陰関数として内部エネルギー U を S と V の関数 $U(S, V)$ として定義していると見ることもできる。この様な見方から考えると、ヘルムホルツの自由エネルギーは $U(S, V) - TS$ を最小にする S の値 $S_{\max}(T, V)$ を用いて

$$F(T, V) = U(S_{\max}(T, V), V) - TS_{\max}(T, V) \quad (2.35)$$

と表せる。ここで、 S_{\max} は

$$\left. \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right|_V = T \quad (2.36)$$

を満たす。

ここで、分配関数 $Z(T, V)$ を表す積分 (2.27) を改めて評価してみよう

$$Z(T, V) = \int dE e^{-\beta(E - TS(E, V))} \quad (2.37)$$

どうせ $E = E_{\max}$ 近傍しか重要でないので、 $E - TS(E, V)$ を $E = E_{\max}$ のまわりで以下のようにテーラー展開してしまおう。

$$\begin{aligned} E - TS(E, V) &= E_{\max} - TS(E_{\max}) \\ &\quad - \frac{1}{2} T \left. \frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial E^2} \right|_{E=E_{\max}} (E - E_{\max})^2 \end{aligned} \quad (2.38)$$

すると

$$\begin{aligned} Z(T, V) &\simeq \exp(-\beta(E_{\max} - TS(E_{\max}))) \\ &\quad \times \int dE \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \left. \frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial E^2} \right|_{E=E_{\max}} (E - E_{\max})^2 \right\} \\ &\simeq \exp(-\beta(E_{\max} - TS(E_{\max}))) \sqrt{\frac{\pi}{\left. \frac{-1}{2k_B} \frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial E^2} \right|_{E=E_{\max}}}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\ln Z(T, V) = -\beta(E_{\max} - TS(E_{\max})) - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{-1}{2\pi k_B} \frac{\partial^2 S(E, V)}{\partial E^2} \Big|_{E=E_{\max}} \right\} \quad (2.40)$$

ここで、第1項は示量的な量なので $O(N)$ であるが、第2項は対数をとっているので $O(\ln N)$ である。従って熱力学的極限では

$$-k_B T \ln Z(T, V) = E_{\max} - TS(E_{\max}) \quad (2.41)$$

としてよい。すなわち、 $-k_B T \ln Z(T, V)$ は、実際に観測される状態の自由エネルギー $F(T, V)$ に等しいといえる。

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V) \quad (2.42)$$

ここで、実際にカノニカルアンサンブルでは体積 V も一定にして考えるのが普通なので F も Z も T と V の関数とした⁶。このように、分配関数が T と V の関数として計算できれば、ヘルムホルツの自由エネルギーを求めることができ、これを基に熱力学の関係式を駆使して様々な物理量を計算できる。このため、分配関数がカノニカルアンサンブルの平衡統計力学で主役を演ずることになる。

2.5 熱力学の関係式の統計力学による導出

統計力学での F や S と熱力学での F や S が同じものであることを改めて確認するため、種々の熱力学の関係式を統計力学を使って導いておこう。

1. 内部エネルギー U

内部エネルギーは以前導出した (2.11) により、分配関数 $Z(T, V)$ を使って以下のように表される。

$$U = -\frac{1}{Z(T, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} Z(T, V) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V) \quad (2.43)$$

⁶なお、圧力を一定とするカノニカル分布を考えることも可能だが、この場合エネルギーは圧力の源となるもの（たとえばピストンの上に乗せたおもり）のエネルギーも加算する必要がある。このような場合については後に述べる。

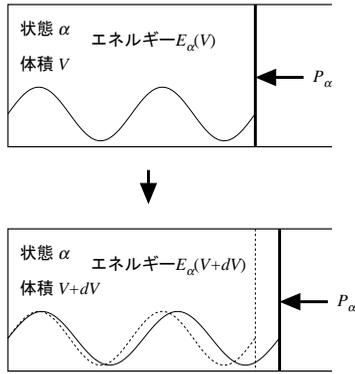


図 2.4: 状態 $|\alpha\rangle$ における圧力 P_α

(2.42) を用いると、熱力学で知られた関係式

$$U = \left. \frac{\partial F}{\partial \beta} \right|_V \frac{1}{k_B T} = -T^2 \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \frac{1}{T} \quad (2.44)$$

が得られる。ただし、通常、統計力学の具体的な問題の計算では $Z(T, V)$ がまず求められるので (2.43) の形のままの方が使いやすいだろう。

2. 圧力 P

まず、統計力学的な期待値を求める前に、系が α 番目の固有状態 $|\alpha\rangle$ にある時の「圧力」 P_α がどのように表現できるかを考えよう。図 2.4 のように、系の体積 V を $V \rightarrow V + dV$ と変化させることを考える。これは量子力学的には境界条件を変化させることに相当する。これに対応して、固有エネルギーも $E_\alpha(V) \rightarrow E_\alpha(V + dV)$ と変化する。この変化は外部からなされた仕事と等しいので、

$$E_\alpha(V + dV) - E_\alpha(V) = -P_\alpha dV \quad (2.45)$$

と表すことができる。従って

$$P_\alpha = - \frac{dE_\alpha(V)}{dV} \quad (2.46)$$

である。これのカノニカルアンサンブルでの期待値をとると、熱力学的量としての圧力 P が得られる。すなわち

$$\begin{aligned}
 P = \langle P_\alpha \rangle &= \frac{1}{Z(T, V)} \sum_{\alpha} \left(-\frac{dE_\alpha(V)}{dV} \right) \exp(-\beta E_\alpha(V)) \\
 &= \frac{1}{\beta Z(T, V)} \frac{\partial}{\partial V} \sum_{\alpha} \exp(-\beta E_\alpha(V)) \Big|_T \\
 &= \frac{1}{\beta Z(T, V)} \frac{\partial Z(T, V)}{\partial V} \Big|_T = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T \quad (2.47)
 \end{aligned}$$

となる。従って

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T \quad (2.48)$$

が得られる。

これら二つの関係 (2.44) と (2.48) を用いると T と V の微小変化に伴う $\frac{F(T, V)}{T}$ の微小変化を

$$d \left(\frac{F(T, V)}{T} \right) = -\frac{U}{T^2} dT - \frac{P}{T} dV \quad (2.49)$$

と表すことができる。

3. エントロピー S

(2.44) の右辺の微分を F と T に分けて実行すると

$$U = -T \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V + F \quad (2.50)$$

となる。従って、エントロピー S は

$$S = \frac{U - F}{T} = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V \quad (2.51)$$

で与えられる。(2.48) と (2.51) より $F(T, V)$ の全微分は

$$dF(T, V) = -pdV - SdT \quad (2.52)$$

で与えられる。従って、内部エネルギー $U(S, V) = F - TS$ の全微分は

$$dU(S, V) = -pdV + TdS \quad (2.53)$$

で与えられる。これはいわゆる熱力学の第 1 法則である。

4. 熱容量

熱容量は直接実験的に測定できる重要な量である。体積を一定にして、系の温度を 1K 上げるために必要なエネルギーが定積熱容量 C_V であるから

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad (2.54)$$

$$(2.55)$$

であるが、(2.53) を用いると

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (2.56)$$

と表せる。

2.6 定圧環境のカノニカル分布

これまで、温度 T 一定の環境と熱平衡にある系において、体積 V を固定した環境で（つまり、系を決まった体積 V の箱の中に閉じ込めて）考えてきた。しかし、実際の実験状況では一定の圧力 P のもとで、体積は自由に変われるようにして実験することも多い。このような場合を統計力学でどのように扱えばよいかを考えてみよう。実際に定圧環境を実現するために具体的に図 2.5 に示すように質量 M のおもりを載せたピストンによって閉じ込められた系を考えてみよう。このとき、系が α 番目の固有状態 $|\alpha\rangle$ にあるとき、おもりを含めた全のエネルギーは

$$E_\alpha + MgL \quad (2.57)$$

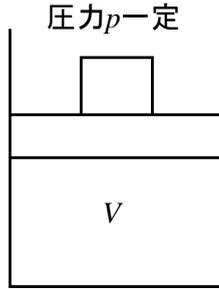


図 2.5: 定圧環境

となる。ただし、 L は容器の底から測ったピストンの高さであり、 g を重力加速度とする。ピストンの断面積を S とすると、 $V = SL$ 、 $P = Mg/S$ なので、これは $E_\alpha + PV$ に等しい。この場合の分配関数を $Y(T, P)$ と書くと、可能なすべての V の値についても足しあわせる必要があるが、 V は連続変数なので積分の形になり

$$Y(T, P) = \int_0^\infty dV \sum_i \exp(-\beta(E_i(V) + PV)) \quad (2.58)$$

となる。体積 V の系の分配関数 $Z(T, V)$ を使うと

$$Y(T, P) = \int_0^\infty dV Z(T, V) \exp(-\beta PV) = \int_0^\infty dV \exp(-\beta(F(T, V) + PV)) \quad (2.59)$$

と表せる。ここで、 F も V も巨視的な量なので、被積分関数が最大値をとる場合のみが重要になることに気をつけると

$$Y(T, P) = \exp(-\beta(F(T, V_{\max}(P)) + PV_{\max}(P)) + O(\ln N)) \quad (2.60)$$

の形になる。ここで $V_{\max}(P)$ は

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} (F(T, V) + PV) \right|_T = 0 \quad (2.61)$$

すなわち

$$P = - \left. \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right|_T \quad (2.62)$$

を満たすように定まる。このとき

$$G(T, P) = -k_B T \ln Y(T, P) = F(T, V_{\max}(P)) + PV_{\max}(P) \quad (2.63)$$

はギブスの自由エネルギーと呼ばれる。このように示量変数（今の場合は体積 V ）一定のアンサンブルでの自由エネルギーからそれと共役な外力を表す示強変数（今の場合は圧力 p ）一定のアンサンブルでの自由エネルギーへの変換をルジャンドル変換と呼ぶ。この導出から分かるように、ギブスの自由エネルギーに相当するものは他の様々な示強変数と示量変数の組み合わせに対して存在するが、いちいち名前がついているとは限らない。何々一定の自由エネルギーとも呼べばよい。一般に、外力一定でのカノニカル分布を考える時は、外力の源（今の場合はおもり）との相互作用のエネルギーも一緒にしてカノニカル分布を適用すればよい。これが統計力学でのルジャンドル変換の物理的意味である。一般に、 A を示量性の物理量（体積、長さ、電気分極・磁化など）とし、 X を A に共役な示強性の外力（圧力、張力、電場・磁場など）としたとき。相互作用のエネルギーは $-AX$ で与えられる。実際にどちらを一定にするかは実験条件によって異なり、すべての場合が可能なわけではない。たとえば、気体については体積を一定にして実験することも、圧力を一定にして実験することも可能であろうが、磁性体では一定の磁場をかけて実験することは可能でも、磁化を一定にして実験することは難しい。

「おもり」の位置エネルギーを含めた全エネルギーの期待値

$$H(S, P) = U(S, V_{\max}(P)) + PV_{\max}(P) \quad (2.64)$$

をエンタルピーと呼ぶ。エンタルピーとギブスの自由エネルギーの全微分はそれぞれ

$$dH(S, P) = d(U + PV) = TdS + VdP \quad (2.65)$$

$$dG(T, P) = d(F + PV) = -SdT + VdP \quad (2.66)$$

で与えられる。

定圧熱容量 C_P は定圧環境のもとで温度を 1K 上げるのに必要なエネルギーである。この場合、上記の「おもり」の位置エネルギーの変化も要するので、 C_P はエンタルピー $H \equiv E + PV$ を圧力一定にして温度 T で微分したものになる。従って

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P \quad (2.67)$$

が得られる。

ここで、さらに熱浴との間の粒子のやりとりを許すグランドカノニカル分布に話を進めるのが順序かもしれない。しかし、この方法は第 5 章で量子気体を扱うときに本領を発揮する。従って今ここで説明しても使う頃には忘れてしまうので、使う直前の第 4 章で説明することにし、次章ではカノニカル分布の基本的な応用例を取り扱う。

演習問題 2

1. s 種類の原子からなる合金の結晶を考える。原子間の相互作用や運動は考えないものとし、同種の原子は区別できないものとする。 s 種類の原子 A_i ($i = 1, \dots, s$) がそれぞれ N_i 個ずつ並んでいて、格子点の総数が $N = \sum_{i=1}^s N_i$ とする。

 - (a) N_i ($i = 1, \dots, s$) が与えられたとき、これらの原子を結晶格子に並べる並べ方の数 W を求めよ。
 - (b) $N_i \gg 1$ として、エントロピー $S = k_B \ln W$ を求めよ。また、原子 A_i の濃度を $c_i = N_i/N$ とするとき、 S を N と c_i ($i = 1, \dots, s$) を用いて表せ。
 - (c) $s = 2$ のとき、 S/N を $c_1 = c$ の関数として図示せよ。 S の最大値・最小値とそれを与える c の値を求めよ。また、その物理的意味を説明せよ。
 - (d) 一般の s に対し、 S の最大値・最小値とそれを与える c_i ($i = 1, \dots, N$) を求めよ。
2. (a) 分配関数 Z はエネルギー E についての積分

$$Z(T, V) = \int dE e^{-\beta(E - TS(E, V))}$$

によって表される。(積分範囲は E の取り得るすべての値にわたるのであえて明記しない。) 被積分関数の E についての最大値を与える E が温度 T と体積 V をきめたときの内部エネルギーの期待値 U を与える事に注意し、

$$\left. \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \right|_V = -\frac{1}{C_V T^2}$$

が成り立つことを示せ。ここで $S(E, V)$ はエネルギー E と体積 V の関数としてのエントロピー、 C_V は定積熱容量である。

- (b) $E - TS(E, V)$ を $E = U$ のまわりで 2 次までテーラー展開することにより

$$Z \simeq \exp(-\beta(U - TS(U)))\sqrt{2\pi C_V k_B T}$$

を示せ。

- (c) 前問の結果と、そこに表れる物理量の N 依存性を考慮し

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{-k_B T \ln Z}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{U - TS(U)}{N}$$

を確認せよ。

- (d) エネルギーの揺らぎ (分散) を

$$\langle (E - U)^2 \rangle = \frac{\int dE (E - U)^2 e^{-\beta(E - TS(E))}}{\int dE e^{-\beta(E - TS(E))}}$$

と表し、(b) と同じテーラー展開をするとき $\langle (E - U)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ を示せ。

第3章 カノニカル分布の応用

3.1 単原子古典理想気体

N 個の相互作用しない質点からなる系を単原子古典理想気体と呼ぶ。この系の内部エネルギーについては 2.1 節で扱ったが、その他の物理量の計算もここでしておこう。

1. 自由エネルギー

分配関数は (2.16) で示したように

$$Z(T, V) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (3.1)$$

で与えられるので、ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F(T, V) &= -k_B T \ln Z(T, V) \\ &= -k_B T \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \end{aligned} \quad (3.2)$$

である。ここで $N \gg 1$ の場合に成り立つスターリング (Stirling) の公式¹

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad (3.3)$$

を使うと

$$F(T, V) = -N k_B T \left[\ln \frac{V e}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right] \quad (3.4)$$

となる。これは、 N/V を一定にして N を大きくしたとき N に比例するのでちゃんと示量性の量になっている。

¹証明は付録 A に与える。

2. 内部エネルギー U

これは以前求めたが、ここでは、ヘルムホルツの自由エネルギーから、(2.44) を使って求めておこう。

$$\begin{aligned} U &= -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_V = T^2 \frac{3Nk_B}{2} \frac{\partial}{\partial T} \ln(2\pi m k_B T) \\ &= T^2 \frac{3Nk_B}{2} \frac{\partial}{\partial T} \ln T = \frac{3Nk_B T}{2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

3. 圧力

(2.48) を用いると

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{Nk_B T}{V} \quad (3.6)$$

が得られる。すなわち、理想気体の状態方程式

$$PV = Nk_B T \quad (3.7)$$

が得られたことになる。

4. エントロピー

(2.51) を用いると

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = Nk_B \ln \frac{Ve}{N} + \frac{3Nk_B}{2} \ln \left(\frac{2\pi e m k_B T}{h^2} \right) \quad (3.8)$$

が得られる。ここで、この表式では T が十分小さいときはエントロピーが負になってしまうことに注意しよう。これはもちろん正しくない結果であり、古典的な取り扱いの限界を表している。このような低温では量子効果を正確に取り入れることが必要になり、様々な興味深い現象が起きるが、これらについては第6章、第7章で詳しく調べる。

5. 熱容量

定積熱容量 C_V は (2.54) より

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{3Nk_B}{2} \quad (3.9)$$

と求められる。また、次のようにエントロピーから (2.56) を用いて得ることもできる。

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \frac{3Nk_B}{2T} = \frac{3Nk_B}{2} \quad (3.10)$$

6. マックスウェル・ボルツマン (Maxwell-Boltzmann) の速度分布則

高校で学んだ気体分子運動論と異なり、統計力学では各微視的状態の確率を与えるので、気体分子の速度の分布を求めることができる。カノニカルアンサンブルで全粒子の座標と運動量が位相空間の微小体積 $\prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i$ の中にある確率は

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) &= \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}Z} \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

で与えられる。従って、任意の一つの粒子（ここでは1番目の粒子としよう）の運動量が図 3.1(a) のような運動量空間の微小体積 $d^3\mathbf{p}_1$ の中にある確率 $P(\mathbf{p}_1)d^3\mathbf{p}_1$ は (3.11) を $\mathbf{r}_i (1 \leq i \leq N)$ と $\mathbf{p}_i (2 \leq i \leq N)$ について積分してしまうことによって得られる。

$$\begin{aligned} P(\mathbf{p}_1)d^3\mathbf{p}_1 &= \frac{d^3\mathbf{p}_1}{N!h^{3N}Z} \left\{ \prod_{i=1}^N \int_V d^3\mathbf{r}_i \right\} \\ &\times \left\{ \prod_{i=2}^N \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_i \right\} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_1 \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right)} d^3\mathbf{p}_1 = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta\mathbf{p}_1^2}{2m}} d^3\mathbf{p}_1 \end{aligned} \quad (3.12)$$

これを1粒子分布関数と呼ぶ。² 粒子の運動量が図 3.1(a) のような運動

²もちろん、この結果は1個の粒子に対してカノニカル分布を適用すれば自明である。しかし、

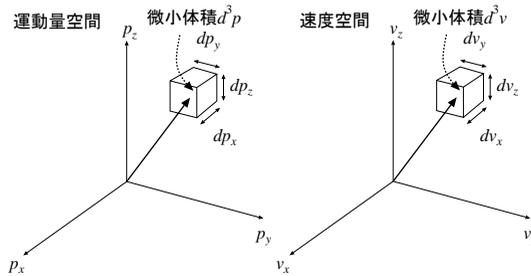


図 3.1: (a) 一粒子運動量空間の微小体積、(b) 一粒子速度空間の微小体積

量空間の微小体積 $d^3 p$ の中にある確率は

$$P(\mathbf{p})d^3 \mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d^3 \mathbf{p} \quad (3.13)$$

これより、粒子の速度が図 3.1(b) のような速度空間の微小体積 $d^3 v$ の中にある確率は

$$p(\mathbf{v})d^3 \mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T}\right) d^3 \mathbf{v} \quad (3.14)$$

で与えられる。速度空間の微小体積 $d^3 v$ の中の速度を持つ粒子数はこれに全粒子数 N をかけて得られる。これを $f(\mathbf{v})d^3 v$ と書くと

$$f(\mathbf{v})d^3 \mathbf{v} = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T}\right) d^3 \mathbf{v} \quad (3.15)$$

となる。これをマックスウェル・ボルツマンの速度分布則という。

平均二乗速度 $\langle v^2 \rangle$ は

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (3.16)$$

統計力学は十分に多くの粒子を含む系に対して成り立つことを考えると、1個の粒子だけからなる系に統計力学を適用して正しい結果が得られる事は自明ではない。そもそも、粒子間に相互作用のある実在気体では、1個の粒子だけを考えても意味がなく、このような形でしか一粒子分布関数を定義することができない。

となるが、等方性から $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ なので

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= 3 \langle v_x^2 \rangle = 3 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z v_x^2 \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \\ &= \frac{3}{2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{\pi \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^3} = \frac{3k_B T}{m} \end{aligned} \quad (3.17)$$

となる。ここで、ガウス積分の公式 (2.15) とこれを a で微分して得られる

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad (3.18)$$

を用いた。

これを用いて平均運動エネルギーは

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3k_B T}{2} \quad (3.19)$$

で与えられ、1自由度あたり $\frac{k_B T}{2}$ だけのエネルギーが分配されることがわかる。これをエネルギー等分配則という。³

粒子の速さ $v = |v|$ が $v \sim v + dv$ の間にある確率 $\hat{p}(v)dv$ は、 v 空間の極座標で積分を表現し、角度部分の積分を実行すれば以下のように得られる。

$$\hat{p}(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (3.20)$$

これを図 3.2 に示す。確率密度 $\hat{p}(v)$ が最大になる速度 v_{\max} は

$$\frac{d\hat{p}(v)}{dv} = 0 \quad (3.21)$$

³ こういう風に名前がついていると非常に一般的な法則のように見えるかもしれないが、これはエネルギーが運動量や座標の2次式で与えられている系を古典的に扱った場合にだけ得られる結果で、法則と言うほど大げさなものではない。ただ、色々な場合にエネルギーのおおざっぱな評価をするときに役に立つので、適用限界をしっかりと認識した上で頭に入れておいた方がよい。

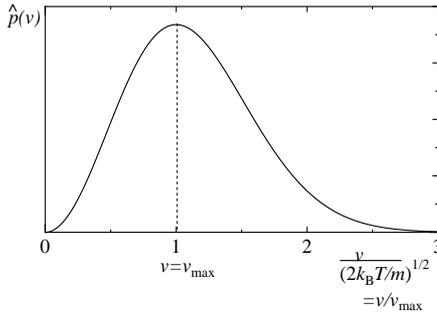


図 3.2: 粒子の速さ v の分布

より

$$v = v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (3.22)$$

で与えられる。⁴元の速度分布関数 (3.14) を見ると $v = 0$ で最大値を取るなので、いくら高温でも速度の遅い分子ほど数が多いように見え、一見奇妙に思えるが、速度の絶対値で見れば $v = v_{\max}$ のあたりの速さを持つ分子が一番多い。

3.2 二準位系

統計力学の使い方になれるには、最も簡単な系から始めるのがよいだろう。そこで、図 3.3 のように各原子が二つだけのエネルギー準位を持っている系の集まりを考える。この系は簡単であるにもかかわらず、後から述べるいくつかの重要な系に応用できるということもあるので、少し丁寧にこの系の取り扱い方を説明する。一つの二準位系の二つの状態を区別するために、量子数 $n (= 0, 1)$ を導入しよう。基底状態を $n = 0$ とし、励起状態を $n = 1$ とする。状態 $|n\rangle$ のエネルギーを E_n と書き、 $E_0 = 0$ 、 $E_1 = \epsilon (> 0)$ とする。 N 個の二準位系があ

⁴これは $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ とは異なることに注意しておこう。

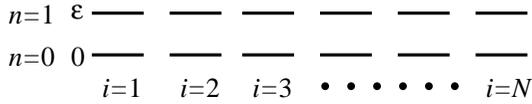


図 3.3: 二準位系

るとき、 i 番目の二準位系の状態を表す量子数を $n_i (i = 1, \dots, N)$ とする。まずこの系をカノニカル分布で取り扱うことを考えよう。

カノニカル分布での扱い

全エネルギー E はすべての n_i の組 $\{n_i\}$ を定めると決まり

$$E = \sum_{i=1}^N E_{n_i} \quad (3.23)$$

で与えられる。これを用いて分配関数 Z を計算し、それを基に種々の熱力学的量を求める。

1. 分配関数

(2.5) における和はすべての状態についてとるのだから、 $n_i (i = 1, \dots, N)$ のそれぞれが 0 の状態と 1 の状態について和をとることになる。すなわち、

$$Z = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_N=0}^1 \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N E_{n_i} \right\} \quad (3.24)$$

である。これは次のように計算できる

$$Z = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_N=0}^1 \prod_{i=1}^N \exp \{ -\beta E_{n_i} \} \quad (3.25)$$

n_i についての和は、異なる i については独立にとれるので

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{i=1}^N \left(\sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta E_{n_i}) \right) \\ &= \prod_{i=1}^N (\exp(-\beta \cdot 0) + \exp(-\beta\epsilon)) = (1 + e^{-\beta\epsilon})^N \end{aligned} \quad (3.26)$$

が得られる。ここで、 $1 + e^{-\beta\epsilon}$ は一個の二準位系の分配関数とみなせる⁵。

2. 自由エネルギー

定義 (2.42) に基づき

$$F(T) = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln(1 + e^{-\beta\epsilon}) \quad (3.27)$$

が得られる。ここで、 $-k_B T \ln(1 + e^{-\beta\epsilon})$ は一個の二準位系の自由エネルギーとみなせる。

3. 内部エネルギー

(2.43) を用いると

$$\begin{aligned} U(T) &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta} N \ln(1 + \exp(-\beta\epsilon)) \\ &= \frac{N\epsilon \exp(-\beta\epsilon)}{1 + \exp(-\beta\epsilon)} = \frac{N\epsilon}{1 + \exp\beta\epsilon}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

が得られる。

4. 熱容量

⁵統計力学は一個の系について成り立つとは言えないので、これはあくまでも見なせるだけである。この例のように、一般に N 個の互いに相互作用していない部分系からなる巨視的な系については $Z = z_1^N$ が成り立つ。ここで、 z_1 は一個の部分系の分配関数である。

カノニカル分布では (2.54) を用いるのが簡単である。すると

$$\begin{aligned}
 C(T) &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{N\epsilon}{1 + \exp \beta\epsilon} \\
 &= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{N\epsilon}{1 + \exp \beta\epsilon} = \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) \left(-\frac{N\epsilon^2 \exp \beta\epsilon}{(1 + \exp \beta\epsilon)^2} \right) \\
 &= \frac{N}{k_B T^2} \frac{\epsilon^2}{\left(\exp \frac{\beta\epsilon}{2} + \exp \left(-\frac{\beta\epsilon}{2} \right) \right)^2} = \frac{N}{4k_B T^2} \frac{\epsilon^2}{\cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}} \quad (3.29)
 \end{aligned}$$

という表式が得られる。この温度依存性をもう少し具体的に見ておこう。物理量の振る舞いを把握するには、まず色々な極限での振る舞いを押さえておくとわかりやすい。そこで、低温極限と高温極限を調べてみよう。今、エネルギーの次元を持つ量は $k_B T$ と ϵ だけなので、低温・高温とは $k_B T$ が ϵ に比べて小さいか大きいかで分けることになる。

(a) 低温極限 $k_B T \ll \epsilon$ ($\beta\epsilon \gg 1$)

このとき (3.29) で $\cosh \frac{\beta\epsilon}{2} \simeq \frac{1}{2} \exp \frac{\beta\epsilon}{2}$ なので

$$C(T) \simeq \frac{N\epsilon^2}{k_B T^2} e^{-\beta\epsilon} \quad (3.30)$$

が得られる。温度が ϵ より低くなると熱容量は指数関数的に急激に小さくなるのが分かる。これは、励起状態にある確率がボルツマン因子 $e^{-\beta\epsilon}$ に比例して小さくなることを反映している。

(b) 高温極限 $k_B T \gg \epsilon$ ($\beta\epsilon \ll 1$)

この場合 $\cosh \frac{\beta\epsilon}{2} \simeq 1$ なので

$$C(T) \simeq \frac{N\epsilon^2}{4k_B T^2} \quad (3.31)$$

が得られる。高温では、それ以上エネルギーを吸収する高いエネルギーの準位がないので、熱容量は減少する。高温で T^{-2} に比例する振る舞いが二準位系の熱容量の特徴の一つである。

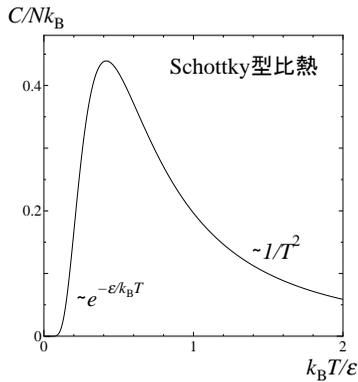


図 3.4: 二準位系の熱容量

全温度領域での振る舞いを図にすると図 3.4 のようになる。このような振る舞いをシュottキー型比熱と呼び、このような振るまいが観測された場合、熱容量の温度依存性から励起エネルギーの大きさを見積もることができる。

以下の節では、この簡単な系を素材として、いくつかの計算法を紹介しよう。

ミクロカノニカル分布での扱い

ミクロカノニカル分布で考える時には、エネルギー一定の条件下で、エントロピーを求めることが出発点になる。本来、エントロピーは内部エネルギーの関数として求められるが、内部エネルギーは直接の観測量ではなく、温度を決めて物理量を測定することになるので、実際の応用上は温度の関数として色々な物理量を求めたいのが普通である。そのためにはエントロピーと温度の関係 (2.34) を用いる。

まず、全エネルギー E を与えた時の状態数 $W(E)$ を数えるために、基底状態にある原子数を N_0 、励起状態にある原子数を N_1 としよう。 $N = N_0 + N_1$ である。この時、 $E = N_1 \epsilon$ なので、 E が一定ということは N_1 を一定にするこ

と同じである。従って全エネルギーが E の状態数は

$$W(E) = {}_N C_{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (3.32)$$

で与えられる。従ってエントロピーは (2.29) より

$$S(E) = k_B \ln W(E) = k_B \ln \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (3.33)$$

である。ここでスターリングの公式を用いると

$$S(E) = k_B \{N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1)\} \quad (3.34)$$

となる。ここで、(2.34) を用いると、温度 T は

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S(E)}{\partial N_1} \quad (3.35)$$

$$= \frac{1}{\epsilon} k_B \ln \frac{N - N_1}{N_1} \quad (3.36)$$

で与えられる。これを N_1 について解くと

$$N_1 = \frac{N}{1 + \exp(\epsilon/k_B T)} \quad (3.37)$$

が得られる。従って、内部エネルギー U は

$$U = \epsilon N_1 = \frac{N \epsilon}{1 + \exp(\epsilon/k_B T)} \quad (3.38)$$

で与えられる。これは、カノニカル分布で求めた (3.28) と同じである。

最大項の方法

この方法は、分配関数の和の中で、示量変数についての和は最も重要な項を取れば十分であることを利用する。分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N_1} W(E(N_1)) \exp(-\beta E(N_1)) \\ &= \sum_{N_1} e^{-\beta(E(N_1) - TS(E(N_1)))} \end{aligned} \quad (3.39)$$

で与えられる。この和の各項は、 N_1 がそれぞれの値を取る確率に比例しているが、 N_1 は巨視的な量なので、 N_1 の値が $e^{-\beta(E(N_1)-TS(E(N_1)))}$ を最大にする N_1 の値 $N_{1\max}$ の前後 $O(N^{1/2})$ 程度の範囲の項のみが重要である。従って

$$Z \simeq \exp(-\beta(E(N_{1\max}) - TS(E(N_{1\max}))) \times O(\sqrt{N}) \quad (3.40)$$

と評価できる。ここで、 $N_{1\max}$ は

$$\left. \frac{\partial}{\partial N_1} \{E(N_1) - TS(E(N_1))\} \right|_{N_1=N_{1\max}} = 0 \quad (3.41)$$

すなわち

$$\left. \frac{\partial}{\partial N_1} \{\epsilon N_1 - TS(E(N_1))\} \right|_{N_1=N_{1\max}} = 0 \quad (3.42)$$

を満たすように定まる。従って

$$\frac{\epsilon}{T} = \left. \frac{\partial S(E(N_1))}{\partial N_1} \right|_{N_1=N_{1\max}} \quad (3.43)$$

でなくてはならない。これは、ミクロカノニカルアンサンブルを用いて得た式 (3.35) と同じである。

なお、(3.40) を用いて、 $F = -k_B T \ln Z$ の関係から自由エネルギーを求める場合、

$$F = E(N_{1\max}) - TS(E(N_{1\max})) + O(\ln N) \quad (3.44)$$

となるが、 $N \rightarrow \infty$ の極限では、第 1 項、第 2 項が N に比例する示量的な量であるのに対し、第 3 項は $\lim_{N \rightarrow \infty} (\ln N)/N = 0$ を考慮すれば無視できる。この項は、分布の幅 \sqrt{N} から来た量なので、自由エネルギーの計算のためには最大項 1 項だけを取れば十分であることが分かる。

3.3 常磁性体

物質の磁性を担うものは電子の量子力学的な角運動量であり、電子の軌道角運動量 $\hbar L$ と、電子のスピン角運動量 $\hbar S$ の二つがある⁶。ここでは、最も簡単

⁶ L や S そのものが角運動量になるように \hbar をつけずに定義することもあるが、ここでは、 L や S は無次元量となるように定義した。

な絶縁体の磁性について考え、スピン角運動量の寄与のみを考えることにする。

電子のスピン角運動量は次のような性質を持っている

- 大きさは決まっている。電子の場合、 $S = \frac{1}{2}$
- z 方向成分は $S^z = \frac{1}{2}$ と $S^z = -\frac{1}{2}$ の二通りしかない。
- 磁気モーメント $\mu = -g\mu_B S$ を持つ。ここで μ_B は

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \simeq 9.274015 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (3.45)$$

で定義されるボーア磁子である。また、 g は磁気回転因子と呼ばれ、真空中の電子では $g \simeq 2.0023$ である。⁷

磁場中での磁気双極子のハミルトニアンは、以下のように書ける。これをゼーマンエネルギーと呼ぶ。

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} = g\mu_B S^z H \quad (3.46)$$

ここで、磁場方向を z 軸にとり、 $\mathbf{H} = H\hat{z}$ とした。

磁性体を構成する一つ一つの原子を磁性原子と呼ぶことにする（一般には分子やイオンの場合が多いがここではそれらも含めて磁性原子とよぶことにする）磁性原子内では $S^z = \frac{1}{2}$ の電子の数 n_\uparrow と $S^z = -\frac{1}{2}$ の電子の数 n_\downarrow が異なり、原子として $S = \left| \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{2} \right|$ のスピンを持つことになる。

ここでは、 $S = \frac{1}{2}$ の磁性原子 N 個からなる系を考える。この時、系の状態は $S_z = \frac{1}{2}$ の状態（以下 \uparrow と呼ぶ）と $S_z = -\frac{1}{2}$ （以下 \downarrow と呼ぶ）の二つしかない。従ってエネルギー準位は $E = \pm \frac{g\mu_B H}{2}$ の二つの準位に分裂する。これをゼーマン効果と呼ぶ。この結果、磁場中の $S = \frac{1}{2}$ の磁性原子は 2 準位系と見

⁷ μ_B の式で、電子の質量 m を核子の質量 m_n に置き換えてみれば分かるように、核子の磁気モーメントは電子よりずっと小さいので、通常は無視できる。また、真空中の g の値は、理論的にも実験的にも高い精度で信頼できる値が求められているが、物質中での実効的な値は軌道角運動量との相互作用のため、この値から大きくずれることがある。

なせる。もちろん、一般には、磁性原子の間には相互作用が生じるが、ここでは無視する⁸。

磁場中の N 個の磁性原子からなる系を考えよう。全エネルギーは、各磁性原子のゼーマンエネルギーの和であり

$$E = \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H \quad (3.47)$$

と表される。

1. 分配関数 Z

分配関数の計算においては、すべての S_i^z について $S_i^z = \pm \frac{1}{2}$ の二つの状態にわたって和を取ることになるので、 Z は以下ようになる。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}} \sum_{S_2^z = \pm \frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N^z = \pm \frac{1}{2}} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H \right\} \\ &= \left\{ \exp \left(-\frac{\beta g\mu_B H}{2} \right) + \exp \left(\frac{\beta g\mu_B H}{2} \right) \right\}^N \\ &= \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\}^N \end{aligned} \quad (3.48)$$

ここで $2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)$ は一個の磁性原子の分配関数とみなせる。

2. 自由エネルギー F

(2.42) を用いて

$$F(T) = -Nk_B T \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\} \quad (3.49)$$

と与えられる。この表式は一見、二準位系の自由エネルギー (3.27) と異なるように見えるが、エネルギーの原点をずらせば、 $\epsilon = g\mu_B H$ の二準位系の分配関数と同等になっていることが分かる。

⁸このような磁性原子間の相互作用が磁性体の相転移を引き起こす。このような相転移現象は統計力学のもっとも興味深い対象の一つであり、第 8 章で詳しく議論する。

3. 内部エネルギー U

(2.43) を用いると

$$U(T) = -\frac{Ng\mu_B H}{2} \tanh \frac{\beta g\mu_B H}{2} \quad (3.50)$$

が得られる。これも、エネルギーの原点をずらせば2準位系での表式(3.28)と一致する。

4. エントロピー

(2.51) を用いると

$$S(T) = Nk_B \left[\ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\} - \frac{g\mu_B H}{2k_B T} \frac{\sinh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)}{\cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)} \right] \quad (3.51)$$

が得られる。ここで $S(T)$ は次のように H/T だけの関数になっている事に注意しよう。

$$S(T) = Nk_B f \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right), \quad f(x) = \ln(2 \cosh x) - x \frac{\sinh x}{\cosh x} \quad (3.52)$$

このことを用いて常磁性体を冷却することができる。強い磁場をかけて温度 T の熱平衡状態にし、断熱的に磁場を切る事を考える。断熱過程では、 S は一定なので H/T が一定でなくてはならない、このため T が H に比例して下がり低温が得られる。これを断熱消磁と呼ぶ。⁹

5. 熱容量

(2.54) を用いると

$$C(T) = \frac{N(g\mu_B H)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\beta g\mu_B H}{2}} \quad (3.53)$$

⁹実際には磁場を0にしても、磁性原子間の相互作用のため、磁場を切っても温度を完全に0にすることはできない。従って、極低温を得るためにはスピン間相互作用の小さい原子核のスピン断熱消磁(核断熱消磁)が使われる。

が得られる。この表式は、二準位系の熱容量 (3.29) で、 $\epsilon = g\mu_B H$ と置いたものに等しい。エネルギーの基準点を変えても観測量である熱容量には影響を与えないからである。

6. 磁化

磁気的な量は、単なる二準位系では出てこない、磁性体特有の量である。まず、磁化 M をどのようにに計算するかを考えてみよう¹⁰。巨視的な磁化はすべての磁性原子の磁気双極子モーメントの和の期待値なので

$$M = \left\langle -g\mu_B \sum_{i=1}^N S_i^z \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{S_1^z=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_2^z=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N^z=\pm\frac{1}{2}} \left(-\sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z \right) \times \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H \right\} \quad (3.54)$$

で与えられる。ここで、分配関数 Z の表式 (3.48) を H で微分してみると

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = \sum_{S_1^z=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_2^z=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N^z=\pm\frac{1}{2}} \left(-\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z \right) \times \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H \right\} = \beta Z M \quad (3.55)$$

であることが分かる。従って

$$M = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \Big|_T = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H} \Big|_T = - \frac{\partial F}{\partial H} \Big|_T \quad (3.56)$$

であり、これを用いると

$$M = \frac{Ng\mu_B}{2} \tanh \frac{g\mu_B H}{2k_B T} \quad (3.57)$$

が得られる。磁化を磁場の関数としてプロットしたものを磁化曲線と呼ぶ。図 3.5 は (3.57) に基づいて描いた独立な N 個の磁性原子からなる常

¹⁰磁化 M はもちろんベクトル量であるが、ここでは、磁場を z 方向にかけているので、磁化も z 方向成分しか生じないとして $M = M\hat{z}$ とおき、以下では M を磁化と呼ぶ。

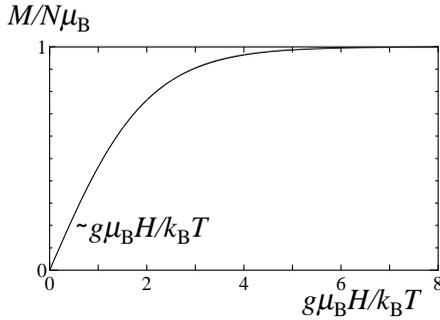


図 3.5: 常磁性体の磁化曲線

磁性体の磁化曲線である。磁場によるゼーマンエネルギーが $k_B T$ に比べて小さい領域では、磁化は磁場に比例するが、磁場を十分強くすると一定の値（すべてのスピンの方向にそろった時の値 $\frac{N g \mu_B}{2}$ ）に近づく。

7. 帯磁率（磁化率）

磁場が弱い時、磁化は磁場に比例する。この比例係数を帯磁率（あるいは磁化率） χ と呼ぶ。これを求めてみよう。 H が十分小さいとき (3.57) を $\tanh x \simeq x$ ($|x| \ll 1$) を用いて H の一次のオーダーまで展開すると

$$M = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B T} H \quad (3.58)$$

となり、

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B T} \quad (3.59)$$

が得られる。一般に、磁性原子間に相互作用のない常磁性体では帯磁率は温度に反比例する。これをキュリーの法則と呼ぶ。単純にこれを図示すると図 3.6 のようになるが、これをぱっと見ただけでは、温度の何乗に反比例しているのかわかりづらい。そこで、図 3.7 の左のように χ の逆数を温度に対してプロットすると、キュリーの法則を満たしているか

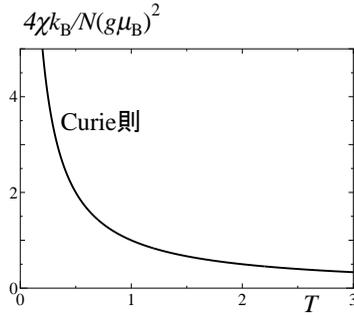


図 3.6: キュリーの法則

どうかが一目瞭然となる。また、図 3.7 の右のように χT をプロットすればこれも定数になるはずなので分かりやすい。もちろん実際の磁性体では、いつもこの通りになるわけではないが、このようなプロットをすれば直線からのずれが理想的な常磁性体からのずれを表していることになるので、ずれているのかもわかりやすくなる。

上では、(3.56) の関係を磁性原子間に相互作用がない場合に導いたが、これは一般の磁性体においても成り立つ熱力学的関係式である。これを導いておこう。ただし、簡単のため磁性体自身の磁場のないときのハミルトニアン \mathcal{H}_0 と磁化の演算子 \hat{M} は可換とし、次の事が成り立つとする。

- \mathcal{H}_0 の固有値を E_α 、固有状態を $|\alpha\rangle$ と書く。すなわち、 $\mathcal{H}_0 |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle$
- 状態 $|\alpha\rangle$ における磁化を M_α とする。すなわち $\hat{M} |\alpha\rangle = M_\alpha |\alpha\rangle$
- 磁性体と磁場の相互作用エネルギーはゼーマンエネルギー $-H\hat{M}$ で与えられる。

この場合、磁場中での分配関数 $Z(H)$ は

$$Z(T, H) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta(E_\alpha - HM_\alpha)) \quad (3.60)$$

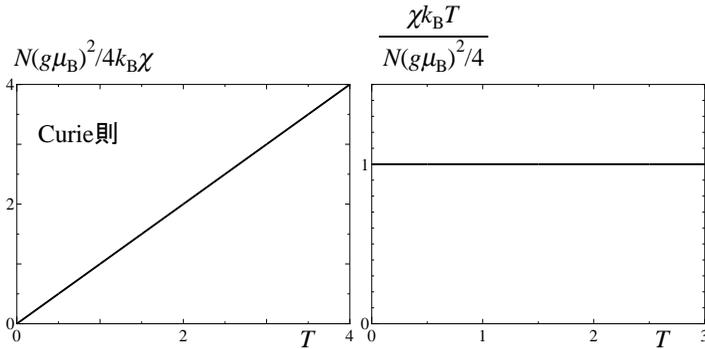


図 3.7: 常磁性体の帯磁率の逆数の温度依存性 (左) と χT の温度依存性 (右)

で与えられる。常磁性体の場合にならって、これを H で微分してみよう。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta Z(T, H)} \left. \frac{\partial Z(T, H)}{\partial H} \right|_T &= \frac{1}{\beta Z(T, H)} \sum_{\alpha} \beta M_{\alpha} \exp(-\beta(E_{\alpha} - HM_{\alpha})) \\ &= \frac{1}{Z(T, H)} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \exp(-\beta(E_{\alpha} - HM_{\alpha})) = \langle M \rangle \end{aligned} \quad (3.61)$$

従って (2.42) に注意すると (3.56) が得られる。すなわち、(3.56) は一般の磁性体で磁化を自由エネルギーから求める式になっている。

3.4 ゴム弾性

ゴムはポリマー (多量体) すなわち多数のモノマー (単量体) が重合したものである。このモノマーの間の角度は図 3.8 の左に示すように比較的自由に回転できる。これを図 3.8 の右のように簡単にモデル化して考えてみよう

- 1つの単量体は2通りの方向しか向けないとする。そこで、図 3.8 の右に示すように、これを長さ a の矢印 ($\rightarrow \leftarrow$) で表すことにしよう。
- どちら向きの時もエネルギーは同じで 0 とする

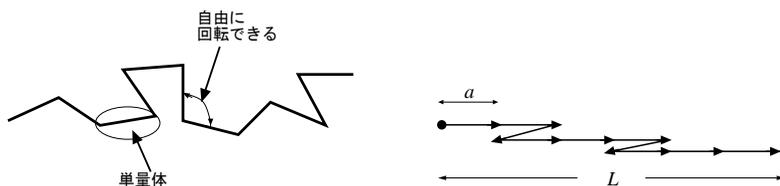


図 3.8: ゴム (左) とその簡単化したモデル (右)

ミクロカノニカルアンサンブルによる計算

この設定のもとに、まず、全長 L の関数としてエントロピーを計算してみよう。モノマーの全数を N 、右向きモノマーの数を N_R とすると、左向きモノマーの数は $N_L = N - N_R$ である。また、ポリマーの右端と左端のあいだの距離すなわちポリマーの長さは $L = N_R a - N_L a$ で与えられる。従って、 N と L を与えるということは N_R と N_L を与えることになるから、長さが L のときのエントロピーは

$$\begin{aligned}
 S(L) &= k_B \ln W = k_B \ln \frac{N!}{N_R! (N - N_R)!} \\
 &= k_B (N \ln N - N - N_R \ln N_R + N_R \\
 &\quad - (N - N_R) \ln (N - N_R) + (N - N_R)) \\
 &= k_B (N \ln N - N_R \ln N_R - (N - N_R) \ln (N - N_R)) \quad (3.62)
 \end{aligned}$$

であたえられる。

ゴムの張力を X とすると、長さを dL だけ伸ばすのに必要な仕事は $X dL$ なので、熱力学の第 1 法則は

$$dU = X dL + T dS \quad (3.63)$$

と書ける¹¹。今考えているモデルでは $U = 0$ なので $dU = X dL + T dS = 0$ が

¹¹気体の場合の $dU = -pdV + TdS$ に対応する。圧力の項と張力の項では符号が異なることに注意。

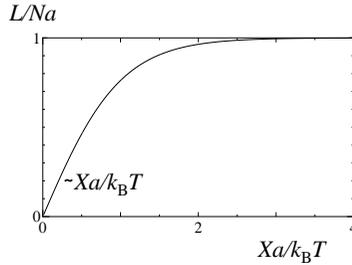


図 3.9: ゴムのモデルにおける張力 X と長さ L の関係。

得られる。従って、張力 X は

$$\begin{aligned} X &= -T \frac{\partial S}{\partial L} = -\frac{T}{2a} \frac{\partial S}{\partial N_R} \\ &= \frac{k_B T}{2a} \ln \frac{N_R}{(N - N_R)} \end{aligned} \quad (3.64)$$

で与えられる。これを N_R について解くと

$$N_R = N \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{2aX}{k_B T}\right)} \quad (3.65)$$

が得られるので、 L は

$$L = (2N_R - N)a = N a \tanh \frac{aX}{k_B T} \quad (3.66)$$

となる。 X が十分大きいときは $L = Na$ に近づくが、これはゴムが伸びきった状態に対応する。一方、 X の小さい極限では

$$L \simeq \frac{Na^2}{k_B T} X \quad (3.67)$$

すなわち

$$X \simeq \frac{k_B T}{Na^2} L \quad (3.68)$$

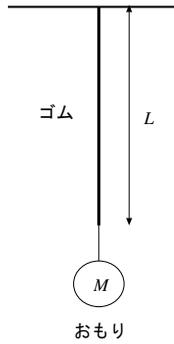


図 3.10: ゴムとそれを引っ張るおもり。

となり、フックの法則が成り立つことが分かる。ただし、このモデルでは自然長が 0 になってしまう。実際のゴムでは張力がなくても有限の長さを保っているの、この点は理論として改良の余地がある。ただし、日常経験するようにゴムは自然長より遙かに長く伸びるので、そのような状態では自然長は無視することができる。全領域での X と L の関係を図 3.9 に示す。

このモデルにはエネルギーの効果がないのに、弾性が生じている。このような弾性をエントロピー弾性と呼ぶ。エントロピーの寄与は温度 T に比例するので、(3.68) の係数は温度に比例し、同じ長さにのばすのに温度が高い方が大きな力があることがわかる。すなわち、ゴムは高温で硬くなる。これは実験事実と一致している。

カノニカル分布での計算

同じモデルを張力 X 一定のカノニカル分布で考えてみよう。張力の効果をわかりやすくするため、図 3.10 に示すように、ゴムにおもりをつけ、このゴムとおもりを合わせた系にカノニカル分布を適用することにする。おもりの質量を M とすると、全エネルギーは

$$E = -MgL = -XL \quad (3.69)$$

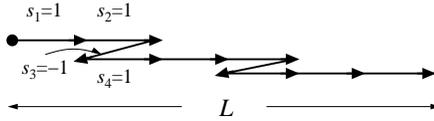


図 3.11: ゴムの微視的状態と変数 s_i 。

で与えられる。ここで、張力 X が $X = Mg$ と与えられる事を使った。

分配関数の計算では、系の取り得る微視的状態をすべて数え上げる必要があるので、図 3.11 のように i 番目の単量体が右向きか左向きかを区別する量 s_i を考えると便利である。すなわち、

$$\begin{aligned} \text{右向きするとき} & \quad s_i = 1 \\ \text{左向きするとき} & \quad s_i = -1 \end{aligned} \tag{3.70}$$

とする。このとき、全長 L は

$$L = \sum_{i=1}^N s_i a \tag{3.71}$$

で与えられ、全エネルギーは s_i を用いて

$$E = -X \sum_{i=1}^N s_i a \tag{3.72}$$

と表される。これを使うと、種々の熱力学的量は次のように計算できる。

1. 分配関数

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left\{ \beta X \sum_{i=1}^N a s_i \right\} \\ &= \{ \exp(-\beta X a) + \exp(\beta X a) \}^N \end{aligned} \tag{3.73}$$

2. 長さ L の期待値

$$\begin{aligned} L &= \left\langle \sum_{i=1}^N a s_i \right\rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial X} \\ &= N a \tanh \frac{X a}{k_B T} \end{aligned} \quad (3.74)$$

これは (3.66) と一致する。

3.5 調和振動子

N 個の調和振動子の集団

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 q_i^2}{2} \right] \quad (3.75)$$

の統計力学を考えよう。 i ($i = 1, \dots, n$) は調和振動子につけた番号である。それぞれの振動子の質量 m_i 、固有振動数 ω_i は i によってもよいとする。

古典力学的取り扱い

まず、この系を古典統計力学で扱ってみよう。

1. 分配関数と自由エネルギー

分配関数は、ボルツマン因子を位相空間で積分することにより

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_N \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \\
 &\times \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 q_i^2}{2} \right\} \right) \\
 &= \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \exp \left(-\frac{\beta p_1^2}{2m_1} \right) \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \exp \left(-\frac{\beta p_N^2}{2m_N} \right) \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \exp \left(-\frac{\beta \omega_1^2 m_1 q_1^2}{2} \right) \\
 &\dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_N \exp \left(-\frac{\beta \omega_N^2 m_N q_N^2}{2} \right) \tag{3.76}
 \end{aligned}$$

であたえられる。ここでガウス積分の公式 (2.15) を用いて $q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N$ について積分を実行すると

$$\begin{aligned}
 Z(T) &= \frac{1}{h^N} \prod_{i=1}^N \left(\sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m_i \omega_i^2}} \right) \\
 &= \prod_{i=1}^N \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_i} \right) = (k_B T)^N \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{\hbar \omega_i} \right) \tag{3.77}
 \end{aligned}$$

自由エネルギーは

$$F(T) = -k_B T \ln Z(T) = -k_B T \sum_{i=1}^N \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_i} \tag{3.78}$$

で与えられる。特に、すべての振動子の固有振動数が等しい場合 ($\omega_i = \omega$) は

$$Z = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \tag{3.79}$$

$$F(T) = -k_B T \ln Z(T) = -N k_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega} \tag{3.80}$$

となる。ここで、(2.9) では全体を $N!$ で割っているのに、なぜ (3.76) で

は割らなくてもいいか考えてみよう¹²。調和振動子の場合、理想気体と異なり、それぞれの粒子はポテンシャルの中に閉じこめられているので、粒子は互いに入れ替わることができない。このため、(3.76)の積分には粒子を入れ替えた配置はそもそも含まれていないので、 $N!$ で割る必要はないのである。

2. 内部エネルギー

(2.43)より内部エネルギー U は

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-N \ln \beta + \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{1}{\hbar \omega_i} \right) \right) = \frac{N}{\beta} = N k_B T \quad (3.81)$$

と与えられる。この結果から、1振動子あたり $k_B T$ が分配されている、すなわち p_i に $k_B T/2$ 、 q_i に $k_B T/2$ が分配されるという等分配則が成り立っていることがわかる。この結果は ω_i によらず、自由度の数だけで決まっていることに注意しよう。

3. 熱容量

(2.54)より

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \quad (3.82)$$

が得られる。理想気体の場合と同じように温度によらない一定の熱容量を持つことが分かる。

量子力学的取り扱い

次にこの系を量子力学的に取り扱ってみよう。量子力学で学んだように i 番目の調和振動子のエネルギー ($i = 1, \dots, N$) は図 3.12 に示すように

$$E_i = \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \infty \quad (3.83)$$

¹²実際、(3.80)はこのままで N に比例する示量的な表式になっており、 Z を $N!$ で割ってしまうと返って示量性が失われてしまう。

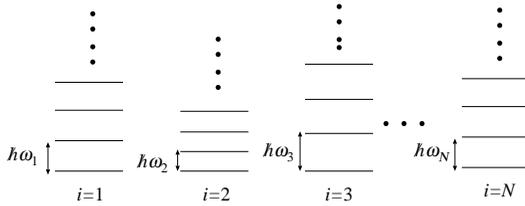


図 3.12: 調和振動子のエネルギー準位

と量子化されている。この表式は $\hbar\omega_i$ のエネルギーの塊（エネルギー量子）が n_i 個ずつあると解釈することができる。 N 個の調和振動子の全エネルギーはこれらの和であり

$$E(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.84)$$

と与えられる。これをもとに、熱力学的諸量を求めてみよう。

1. 分配関数

それぞれの調和振動子の取り得るすべての状態についてボルツマン因子の和をとればよいので

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right) \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \prod_{i=1}^N \exp \left(-\beta \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right) \\ &= \prod_{i=1}^N \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.85)$$

である。ここで、 n_i についての無限和が、公比 $\exp(-\beta\hbar\omega_i)$ の等比級数

の形になっていることに注意すると

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) &= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} = \frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \end{aligned} \quad (3.86)$$

が得られる。これを用いて分配関数は

$$Z = \prod_{i=1}^N \frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} \quad (3.87)$$

自由エネルギーは

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \sum_{i=1}^N \ln\left(2\sinh\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}\right) \quad (3.88)$$

となる。特に、すべての振動子が同じ固有振動数を持つ場合は $\omega_i = \omega$ なので

$$Z = \left(\frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\right)^N \quad (3.89)$$

$$F = N k_B T \ln\left(2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \quad (3.90)$$

となる。

2. 内部エネルギー

(2.43) より

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth\frac{\beta\hbar\omega_i}{2} \\ &= \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.91)$$

となる。特に $\omega_i = \omega$ の場合は

$$U = N\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.92)$$

である。

内部エネルギーを (3.91) の形に書いておくとそれぞれの項が持つ物理的な意味が分かりやすい。

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} = \langle n_i \rangle \quad (3.93)$$

は熱的に励起されたエネルギー量子の数の期待値を表している。この項は $T \rightarrow 0$ で 0 になる。残りの $\frac{1}{2}$ は零点振動の寄与である。

3. 熱容量

(2.54) より

$$C = \sum_{i=1}^N \frac{(\hbar\omega_i)^2}{k_B T^2} \frac{1}{4 \sinh^2 \frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} \quad (3.94)$$

が得られる。 $\omega_i = \omega$ の場合は

$$C = \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{1}{\left(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \right)^2} = \frac{N(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\beta\hbar\omega}{2}} \quad (3.95)$$

である。具体的な温度依存性は ω_i の分布によるが、 $\omega_i = \omega$ の場合について、熱容量の温度依存性の概略を見ておこう。

(a) 低温極限 ($k_B T \ll \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \gg 1$)

この場合、 $\sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \simeq \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)$ なので、

$$C \simeq \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{1}{\left(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \right)^2} = \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (3.96)$$

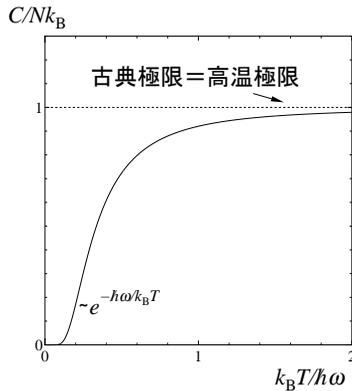


図 3.13: 調和振動子の熱容量の温度依存性

が得られる。この振る舞いは 2 準位系の低温での振る舞いと同一である。実際、 $n_i = 2$ 以上の準位はエネルギーが高いため低温ではこれらの寄与は無視でき、下の二つの準位 ($n_i = 0, 1$) のみの寄与で熱容量が定まるのでこのようになると考えられる。

(b) 高温極限 ($k_B T \gg \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \ll 1$)

この場合、 $\sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \simeq \frac{\beta\hbar\omega}{2}$ なので、

$$C \simeq \frac{N(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^2} = Nk_B \quad (3.97)$$

が得られる。この場合、古典極限の値に近づいていることに注意しよう。温度が高ければ $k_B T \gg \hbar\omega$ となるので、離散的な準位の間隔は無視でき、エネルギーが量子化されていることは忘れてよいことになる。

全温度領域での熱容量の温度依存性を図 3.13 に示す。

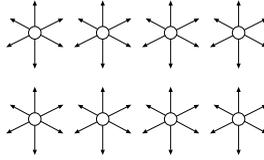


図 3.14: アインシュタインモデル

3.6 固体の格子比熱

固体の中には様々な自由度が存在し、それぞれが比熱に寄与する。ここでは、調和振動子の統計力学の応用として結晶格子の振動による比熱を調べてみる。

アインシュタインモデル

まず、格子振動の最も簡単化したモデルとして、図 3.14 のように、各格子点の周りで原子が固有振動数 ω で単振動していると考えてみよう。原子の変位は 3 方向成分があるので $3N$ 個の調和振動子があることになる。古典的に考えると (3.81) で、 N を $3N$ で置き換えればよく

$$C = 3Nk_B \quad (3.98)$$

が得られる。これをデュロン-プティの法則と呼び、十分高温では実験と一致する。しかし実験的には低温では固体の比熱はこの値より下がり、絶対零度に近づくにつれ 0 に近づくことが知られている。この点を改善するため、このモデルを量子力学的に考えてみる。

量子力学的にも、(3.95) で、 N を $3N$ で置き換えればよいので、次の結果が得られる。

$$C = \frac{3N(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\beta\hbar\omega}{2}} \quad (3.99)$$

低温、高温の極限は

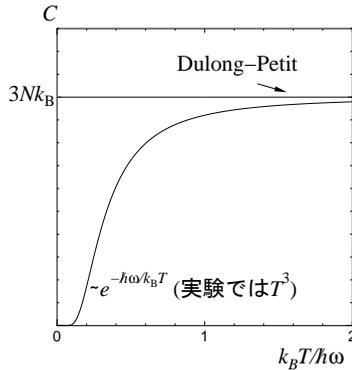


図 3.15: アインシュタインモデルの比熱の温度依存性

1. 高温極限 ($k_B T \gg \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \ll 1$)

$\sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \simeq \frac{\beta\hbar\omega}{2}$ と近似できるので (3.98) を再現する事は容易に分かる。

2. 低温極限 ($k_B T \ll \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \gg 1$)

$$C \simeq \frac{3N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (3.100)$$

これを図にすると図 3.15 のようになり、低温でデュロン-プティの値より下がる事を説明できる。しかし、実験的には低温での熱容量は T^3 に比例し、アインシュタインモデルの熱容量は実験より下がりすぎている。この点は以下に述べるデバイモデルを用いることにより解決される。

デバイモデル

アインシュタインモデルでは各原子は独立に単振動しているとしたが、実際には原子は互いに力を及ぼし合っているので独立な調和振動子ではない。図 3.16 のようなバネでつながった質点系と同様に、 N 個の原子が連成振動を行っているはずである。これはとりもなおさず音波である。すなわち、固体中の格

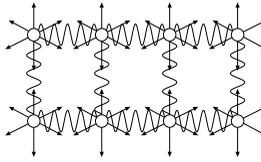


図 3.16: デバイモデル

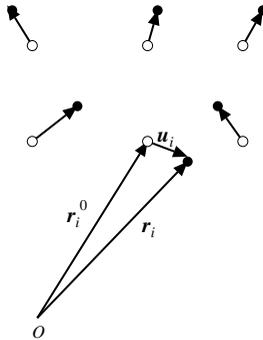


図 3.17: 結晶格子とその変位

子振動を取り扱うには、固体中の音波の集団を取り扱う必要がある。そのためには一つ一つの原子の、つりあいの位置からの変位を記述しなくてはならない。そこで、 i 番目の原子の位置を図 3.17 に示すように

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i(t) \quad (3.101)$$

と表そう。 \mathbf{r}_i^0 は i 番目の原子の釣り合いの位置であり、周期的な結晶格子をかたちづくり、時間変化はしない。 \mathbf{u}_i は i 番目の原子の変位であり。これが振動する。

ここで、固体を連続的な媒質と近似しよう。これを連続体近似という。この様な記述は、音波の波長が格子間隔より十分長ければ許されるはずである。ただし、この場合、記述法をすこし変えた方がよい。連続媒質なのだから、原子に番号付けをするのはやめ、図 3.18 のように、釣り合いの状態での位置 r にあつ

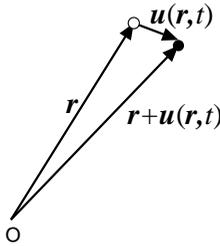


図 3.18: 連続体近似での表記法

た原子の変位を $u(r, t)$ と書くことにする。すなわち、 $r_i^0 \Rightarrow r, u_i(t) \Rightarrow u(r, t)$ と書き換える。

$u(r, t)$ を r について以下のようにフーリエ展開する。

$$u(r, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}r} \quad (3.102)$$

ここで、 $u(r, t)$ が実数であるためには $u_{-\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}^*$ でなくてはならないことに注意しよう。さらに、計算を簡単にするため、周期的境界条件

$$\begin{aligned} u(x, y, z, t) &= u(x + L, y, z, t) \\ &= u(x, y + L, z, t) = u(x, y, z + L, t) \end{aligned} \quad (3.103)$$

を課すことにする。各フーリエ成分がこれを満たすには

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k}r} &= e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i(k_x(x+L) + k_y y + k_z z)} \\ &= e^{i(k_x x + k_y(y+L) + k_z z)} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z(z+L))} \end{aligned} \quad (3.104)$$

すなわち

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (3.105)$$

が満たされなくてはならない。従って、許される k は

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, n_x, n_y, n_z : \text{整数} \quad (3.106)$$

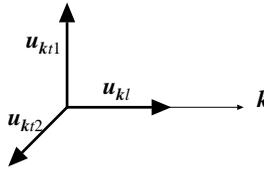


図 3.19: 縦波成分と横波成分

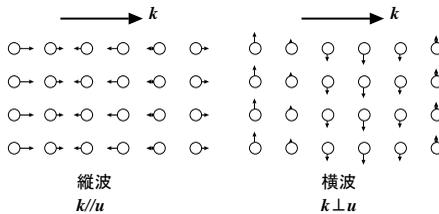


図 3.20: 縦波と横波の物理的描像

を満たさなくてはならない。ここで、異なる n_x, n_y, n_z は異なる自由度（モード）に対応する。さらにこれを図 3.19 に示すように、縦波 ($\mathbf{u}_{\mathbf{k}} \parallel \mathbf{k}$) の成分と横波 ($\mathbf{u}_{\mathbf{k}} \perp \mathbf{k}$) の成分に分解する。

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) = u_{\mathbf{k},l}(t)\hat{\mathbf{k}} + \mathbf{u}_{\mathbf{k},t}(t) \quad \text{ただし } \mathbf{u}_{\mathbf{k},t}(t) \perp \mathbf{k} \quad (3.107)$$

\mathbf{k} に垂直な成分は 2 成分あるので、これらを $u_{\mathbf{k},t1}(t), u_{\mathbf{k},t2}(t)$ と書くことにする。ただし、 $u_{\mathbf{k},t1}(t)$ と $u_{\mathbf{k},t2}(t)$ は直交するようにとる。

具体的には

$$u_{\mathbf{k},l}(t) = \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) \quad (3.108)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{\mathbf{k},t}(t) &= \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) - u_{\mathbf{k},l}(t)\hat{\mathbf{k}} \\ &= \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t))\hat{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (3.109)$$

と書くことができる。

$u_{\mathbf{k},l}(t), u_{\mathbf{k},t}(t)$ の満たす運動方程式は、本来、原子一つ一つの運動方程式から導かれるべきものである。しかし、連続体中では、縦波、横波の速度をそれ

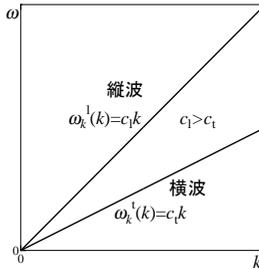


図 3.21: 縦波と横波の分散関係 (振動数と波数の関係)

それぞれ c_l 、 c_t とすると、波数 k の縦波、横波の角振動数はそれぞれ $\omega_{\mathbf{k},l} = c_l k$ 、 $\omega_{\mathbf{k},t} = c_t k$ となるはずである。すなわち、それぞれのモードは振動数 $\omega_{\mathbf{k},l}$ 、 $\omega_{\mathbf{k},t}$ の調和振動子になっている。それぞれのモードは運動方程式は

$$\ddot{u}_{\mathbf{k},l}(t) = -\omega_{\mathbf{k},l}^2 u_{\mathbf{k},l}(t) \quad (3.110)$$

$$\ddot{u}_{\mathbf{k},t\alpha}(t) = -\omega_{\mathbf{k},t}^2 u_{\mathbf{k},t,\alpha}(t) \quad (\alpha = 1, 2) \quad (3.111)$$

で与えられる。従って、アインシュタインモデルとは異なり、色々な振動数をもつ調和振動子の集まりとして結晶格子の振動を記述することになる。なお、図 3.20 に示すように、縦波の運動には体積変化を伴う。これに対し、横波の運動はずれがあるだけで体積変化を伴わない。従って、横波の運動より縦波の運動の方が復元力が大きい。従って、縦波は同じ波数の横波より振動数が高く速度が速い。すなわち、図 3.21 に示すように、一般に $c_l > c_t$ が成り立っている。

1. 古典的取り扱い

この場合は、等分配則が成り立つので、熱容量は自由度の数だけで決まるが、そもそも、フーリエ分解しても自由度の総数には変化がないので、振動モードの総数は $3N$ である。従ってこの場合も、デュロン・プティの法則 $C = 3Nk_B$ が得られる。

2. 量子的取り扱い

エネルギー固有値は

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha} \left(n_{\mathbf{k}, \alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad \alpha = l, t1, t2 \quad (3.112)$$

$$n_{\mathbf{k}, \alpha} = 0, 1, 2, \dots \quad (3.113)$$

で与えられる。この表式は波数 k の格子振動のエネルギー量子 (フォノン (phonon) と呼ばれる) が $n_{\mathbf{k}, \alpha}$ 個ずつ存在する状態と考える事ができる。

これを用いて、熱力学的量を求めてみよう。

1. 内部エネルギー (3.91) を用いると、内部エネルギーは

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}}{2} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha} \left\{ \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) - 1} + \frac{1}{2} \right\} \end{aligned} \quad (3.114)$$

で与えられる。

$$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) - 1} + \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}}{2} \quad (3.115)$$

は波数 k 、 α のモードのエネルギーの期待値である。

2. 熱容量はこれを温度で微分して

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) - 1} \right\} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{(\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha})^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha})}{(\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) - 1)^2} \end{aligned} \quad (3.116)$$

となる。

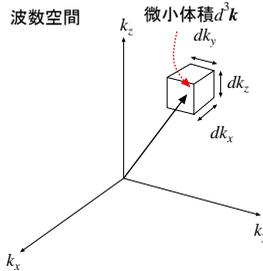


図 3.22: 波数空間の微小分割

(3.114) や (3.116) のような形の和を具体的に計算するため、一般に $\sum_{\mathbf{k}, \alpha} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha})$ のタイプの和を評価する方法を考えよう。許される k の値は

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (n_x, n_y, n_z \text{ は整数}) \quad (3.117)$$

であり、その各成分は波数空間で間隔 $2\pi/L$ で存在する。すなわち、波数空間の体積 $(2\pi/L)^3$ あたり一つの許される波数が存在することになる。従って k は $L \rightarrow \infty$ の極限でほとんど連続的な変数になり、 k についての和は積分で表すことができる。

図 3.22 に示すように、波数空間を微小体積 $d^3 k = dk_x dk_y dk_z$ に分割しよう。ここで、 dk_x, dk_y, dk_z はこの範囲で $f(\mathbf{k})$ の変化は無視できるくらい微小であるが、 $2\pi/L$ よりは十分大きいとする。すると、この和は次のように書き換えられる

$$\sum_{\mathbf{k}, \alpha} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) = \sum_{\alpha} \sum_{d^3 \mathbf{k}} \left(\sum_{\mathbf{k} \in d^3 \mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) \right) \quad (3.118)$$

ここで

$$\begin{aligned} \sum_{d^3\mathbf{k}} &: \text{すべての微小体積についての和} \\ \sum_{\mathbf{k} \in d^3\mathbf{k}} &: \text{微小体積の中の } \mathbf{k} \text{ についての和} \end{aligned} \quad (3.119)$$

である。微小体積 $d^3\mathbf{k}$ 中では $f(\omega_{\mathbf{k},\alpha})$ は一定と見なしてよいので、和 $\sum_{\mathbf{k} \in d^3\mathbf{k}}$ は $d^3\mathbf{k}$ 中にある許される状態の数 $d^3\mathbf{k}/(2\pi/L)^3$ で置き換えることができる。従って、

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k},\alpha} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) &= \sum_{\alpha} \sum_{d^3\mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) L^3 \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= V \sum_{\alpha} \sum_{d^3\mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \end{aligned} \quad (3.120)$$

が得られる。ここで、 L^3 は系の体積なので V とおいた。 $\sum_{d^3\mathbf{k}}$ は、微小体積 $d^3\mathbf{k}$ を小さくする極限では積分するということだから \int と書く事にする。¹³

$$\sum_{\mathbf{k},\alpha} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) = V \sum_{\alpha} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) \quad (3.121)$$

が得られる。ここで、 $\omega_{\mathbf{k}}$ が $k = |\mathbf{k}|$ のみの関数と仮定すると、 f もそうなので次のように書き直せる

$$\sum_{\mathbf{k},\alpha} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) = V \sum_{\alpha} \int \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) \quad (3.122)$$

ここで、 α は縦波と横波の区別を表していることを思い出そう。 $\alpha = l$ (縦波)

¹³ただし、 $L \rightarrow \infty$ の極限を先に取り、 $d^3\mathbf{k} \rightarrow 0$ の極限を後からとる事に注意しよう。

については $\omega = c_l k$ 、 $\alpha = t_1, t_2$ (横波) については $\omega = c_t k$ なので

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} f(\omega, \mathbf{k}, \alpha) &= V \int \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{c_l^3 (2\pi)^3} f(\omega) + 2V \int \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{c_t^3 (2\pi)^3} f(\omega) \\ &= V \int \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) f(\omega) d\omega \\ &= V \int D(\omega) f(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (3.123)$$

と書き直せる。ここで

$$D(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \equiv \frac{3\omega^2}{2\pi^2 \bar{c}^3} \quad \left(\frac{3}{\bar{c}^3} = \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \right) \quad (3.124)$$

とおいた。 $D(\omega)$ をデバイモデルの単位体積あたりの状態密度と呼ぶ。また、 \bar{c} は縦波の速度と横波の速度のある種の平均と見なすことができる。

ここで、これまであえて k についての積分領域を示さなかったが、今、考えているのは結晶格子の振動であることを頭に入れて、ここで積分の上限・下限をはっきりさせよう。結晶格子の振動の自由度の総数は $3N$ であるが、 k で指定される振動モードを使って表現しても自由度の総数が変わるわけではないので、モードの総数は $3N$ に等しいはずである。そこで、この関係を状態密度を使って表現してみると

$$3N = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} 1 = V \int D(\omega) d\omega \quad (3.125)$$

でなくてはならない。積分の下限では $D(\omega) \propto \omega^2$ なので、積分は収束している。しかし、積分の上限は $\omega = \infty$ まで積分したら発散してしまう。従って、許される振動数には上限がある事が分かる。これは、格子間隔より短い波長の波は存在できないことに対応している¹⁴。この上限を ω_D と書き、デバイ振動数と呼ぶ。すなわち、(3.125) の積分の上限、下限をちゃんと書くと

$$3N = V \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega \quad (3.126)$$

¹⁴ そう言う意味では、むしろ、振動数ではなく波数に上限を設定の方が自然である。しかし、計算の便利さを考え、伝統的に振動数に上限を設けるのが普通である。いずれにせよ、実際の物質では、波数が大きくなると振動数と波数の比例関係は崩れるので、どちらの取り扱いも厳密なわけではない。

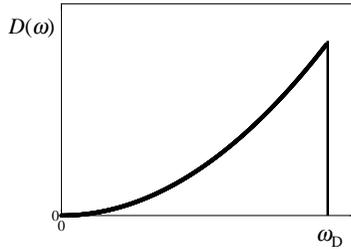


図 3.23: デバイモデルの単位体積あたり状態密度 $D(\omega)$

となる。右辺は簡単に積分できて

$$3N = V \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\omega^2}{2\pi^2 c^3} = V \frac{3\omega_D^3}{6\pi^2 c^3} \quad (3.127)$$

となる。従って、デバイ振動数は

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \bar{c} \quad (3.128)$$

で与えられる。従って、一般に

$$\sum_{\mathbf{k}, \alpha} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) = V \int_0^{\omega_D} D(\omega) f(\omega) d\omega \quad (3.129)$$

と書く事ができる。あるいは、図 3.23 に示すように、 $\omega > \omega_D$ に対し $D(\omega) = 0$ と定義しておいてもよい。

デバイ振動数に対応する波数 k_D をデバイ波数と呼び、

$$k_D = \frac{\omega_D}{\bar{c}} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.130)$$

で与えられる。これはほぼ格子間隔の逆数であり、デバイ波数が波数の上限になると言うことは、前に述べたように格子間隔より細かい波長は意味がない事に対応している。また、振動数 ω に対応するエネルギーは $\hbar\omega$ であるから、これに対応する温度は

$$\Theta_D = \hbar\omega_D / k_B \quad (3.131)$$

である。これをデバイ温度という。通常物質ではデバイ温度はほぼ 10^2 K 程度の値になる。

これで準備ができたので、熱容量の計算に進もう。 k によって異なる色々な振動数のモードが存在するので、振動数が分布している調和振動子系の熱容量の一般的な式 (3.94) を用いる。今の場合 i についての和は k 、 α についての和に対応するので、これを状態密度を用いて表すと次のようになる。

$$C = V \int_0^{\omega_D} d\omega D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \quad (3.132)$$

(3.124) を代入すると

$$C = V \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\hbar^2\omega^4}{2\pi^2\bar{c}^3 k_B T^2} \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \quad (3.133)$$

となるが、ここで、 $\beta\hbar\omega = x$ とおいて係数を整理し、(3.128) を用いて \bar{c} を消去すると

$$C = 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3 \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (3.134)$$

が得られる。このままでは感じがつかめないの、高温及び低温極限での振る舞いを調べてみよう。このモデルに現れるエネルギーの次元を持った量は $\hbar\omega_D$ だけなので、これと $k_B T$ の大小が問題になる。

1. 高温極限 ($k_B T \gg \hbar\omega_D$, $\beta\hbar\omega_D \ll 1$)

積分範囲では $x \ll 1$ が成り立つので $\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \simeq \frac{x^4}{x^2} = x^2$ と近似してよい。従って

$$\begin{aligned} C &= 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3 \int_0^{\beta\hbar\omega_D} x^2 dx \\ &= 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3 \frac{1}{3} (\beta\hbar\omega_D)^3 = 3Nk_B \end{aligned} \quad (3.135)$$

が得られる。これは古典的取り扱いと一致する。このような高温では、すべてのモードのエネルギー量子 $\hbar\omega$ に比べて $k_B T$ の方が大きいので、エネルギーの量子化の効果は表に現れず、古典近似がよい結果を与える。

2. 低温極限 ($k_B T \ll \hbar \omega_D$, $\beta \hbar \omega_D \gg 1$)

$$C \simeq 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \propto T^3 \quad (3.136)$$

この積分は1つの定数であり、その値は例えば数値積分でもすれば簡単に求められるが、数学的にはリーマンの ζ 関数の積分表示

$$\zeta(n) = \frac{1}{n!} \int_0^\infty \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.137)$$

で $n = 4$ とおいたもので表せる。とくに、 $n = 4$ の場合は具体的に値が求められる

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad (3.138)$$

であることがわかっている¹⁵。これを用いると

$$C \simeq \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \quad (3.139)$$

となることが分かる。係数の計算は上記のように数学のテクニックがいるが、物理として重要なのは T^3 に比例することである。

これらをもとに温度依存性の図を描くと図 3.24 のようになる。比較のためアインシュタインモデルの結果も図に入れてある。

ここまで計算で得られた結果を物理的考察で導いておこう。温度 T では、 $\hbar \omega \gtrsim k_B T$ のモードはほぼ励起されないだろう。一方、 $\hbar \omega \lesssim k_B T$ のエネルギーを持つモードはほぼ古典的に扱ってよいだろう。従って、これらのモードについては等分配則が成り立つ。励起されるモードの数、すなわち波数 $k < k_B T / (\hbar \bar{c})$ のモードの数は、この条件を満たす波数空間の体積 $\frac{4\pi(k_B T)^3}{3(\hbar \bar{c})^3}$ を、1モードあたりの波数空間の体積 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ で割って、縦波と横波で3モードあることを考

¹⁵詳しい計算は付録 C に載せる。

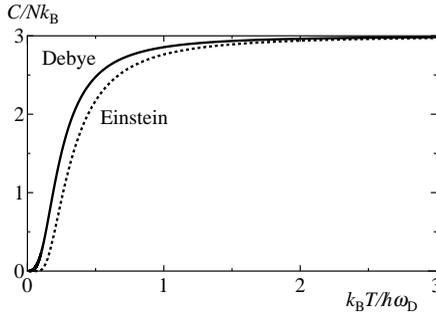


図 3.24: デバイモデル (実線) とアインシュタインモデル (点線) の熱容量の温度依存性

慮すれば $3 \frac{4\pi(k_B T)^3 V}{8\pi^3 \cdot 3(\hbar c)^3}$ である。これに 1 モードあたり $k_B T$ ずつのエネルギーが配分されると考えれば、内部エネルギー U は

$$\begin{aligned}
 U &\simeq 3 \frac{4\pi(k_B T)^4 V}{3 \cdot 8\pi^3 \hbar^3 c^3} = \frac{(k_B T)^4 V}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \\
 &= \frac{(k_B T)^4 V}{2\pi^2 \hbar^3 \omega_D^3} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right) = \frac{3N(k_B T)^4}{(\hbar \omega_D)^3} \quad (3.140)
 \end{aligned}$$

であるから

$$C \simeq \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12N k_B (k_B T)^3}{\hbar^3 \omega_D^3} \quad (3.141)$$

が得られ、数係数をのぞき (3.139) と一致する事が分かる。

3.7 空洞輻射 (黒体輻射)

真空中には何も無いわけではない。熱的な揺らぎとしても電磁場は存在する。真空中の電磁場の熱平衡状態を空洞輻射 (黒体輻射) と呼ぶ。本節では真空中の電磁場の統計力学を考える。

1. 電磁場の量子化

電磁気学で学んだように、Maxwell の方程式から真空中の電場 $E(\mathbf{r}, t)$ および磁場 $H(\mathbf{r}, t)$ は波動方程式

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{E}, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{H} \quad (3.142)$$

を満たす事が導かれる。ここで c は真空中の光速である。この波動方程式に従って、電磁場が波として伝わってゆくのが電磁波である。結晶中の音波の場合にならって、これを次のようにフーリエ展開する。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{H}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (3.143)$$

ここで $E(\mathbf{r}, t), H(\mathbf{r}, t)$ は実数なので $E_{-\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}^*, H_{-\mathbf{k}} = H_{\mathbf{k}}^*$ でなくてはならないことに注意しよう。すると、各モードの運動方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_{\mathbf{k}}}{\partial t^2} &= -c^2 k^2 \mathbf{E}_{\mathbf{k}}, \\ \frac{\partial^2 \mathbf{H}_{\mathbf{k}}}{\partial t^2} &= -c^2 k^2 \mathbf{H}_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (3.144)$$

のように、調和振動の方程式となる。すなわち、真空中では電磁場の各モードは振動数 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$ の調和振動子と見なせる。

格子振動の場合と同様、 E や H に対して周期的境界条件を課すと、許される k の値は n_x, n_y, n_z を整数として

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (3.145)$$

を満たさなくてはならない。異なる n_x, n_y, n_z は異なる自由度(モード)に対応する。格子振動と異なるのは $\text{div } \mathbf{E} = \text{div } \mathbf{H} = 0$ の条件より、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_{\mathbf{k}} = 0$ となるので、電場や磁場が波の進行方向に垂直な横波しか存在しないことである。進行方向に垂直な独立なベクトルは2

とおりあるので、横波のモードは一つの波数ベクトル k あたり 2 つずつある。これは 2 つの偏光に対応する。

(3.144) で表される調和振動子を量子化すると、全エネルギーは

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(n_{\mathbf{k}, \alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_{\mathbf{k}} = ck, \quad \alpha = 1, 2(\text{偏光}) \quad (3.146)$$

と書く事ができるが、これは波数 k 、偏光 α の「フォトン (光子、photon)」が $n_{\mathbf{k}, \alpha}$ 個あると解釈する事ができる。これで電磁場が量子化されたことになる。¹⁶

格子振動の場合と異なり、電磁場については連続空間の各点で電場や磁場が定義されているので、モードの総数すなわち自由度の総数は無限大である。そのため、物理量に発散が生じる場合がある。例えば零点エネルギーは

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \quad (3.147)$$

であるが、これは明らかに発散している。しかし、どうせ、零点エネルギー自体は観測にかからないので発散してもかまわない。全エネルギー (3.146) も発散しているが、エネルギーの原点を零点エネルギーからはかることにすれば

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}, \alpha}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = ck, \quad \alpha = 1, 2(\text{偏光}) \quad (3.148)$$

となり、後から見るように、熱平衡状態で期待値を取るとこれは収束する。このように、場の理論では元々無限個の自由度があるので、至る所に無限大が現れるが、物理的に観測できる量は差し引き有限になっていなくてはならない。このような無限大をうまく扱って有限の結果を出す操作は繰り込みと呼ばれる。ここで行ったのは、その最も簡単なものである。

¹⁶ここでは、電磁場の統計力学を理解するための最小限の説明に止めた。よりきちんとした電磁場の量子化は、やや高度な量子力学の教科書や場の量子論の教科書を見てほしい。

2. 電磁場のエネルギースペクトル

空洞輻射の場合、電磁波は真空中を伝わる波なので、壁に穴をあけて一部を外部に取り出してスペクトル分解して、各振動数ごとのエネルギーを観測することができる。実際に空洞内の電磁波にどのような振動数の成分がどれだけ含まれているかを調べてみよう。

波数 k 、偏光 α のモードの内部エネルギー $u_{k\alpha}$ は (3.91) の各項の i が (k, α) の組に対応することを考え、零点エネルギーの分を除くと

$$u_{k\alpha} = \frac{\hbar\omega_{k,\alpha}}{\exp(\beta\hbar\omega_{k,\alpha}) - 1} \quad (3.149)$$

で与えられる。また、 $\omega \sim \omega + d\omega$ の間の振動数のモードの数は、デバイモデルの計算と同じように考えれば、単位体積当たり

$$D(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \quad (3.150)$$

であることが分かる。デバイモデルのと違いは、縦波がなく、速度 c の横波のモード 2 つだけがあることである。このため、(3.124) と比べ、 \bar{c} が c に置き換わり、全体に $2/3$ がかかっている。

このことから $\omega \sim \omega + d\omega$ の間の振動数のモードの内部エネルギー密度 $u(\omega)d\omega$ は

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= D(\omega)d\omega \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \\ &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega \end{aligned} \quad (3.151)$$

で与えられることが分かる。すなわち

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (3.152)$$

である。これをプランク (Planck) の輻射公式と呼び、この分布をプランク分布と呼ぶ。この式は、以下に述べるように量子力学の幕開けとなった式である。種々の極限を見て行こう。

(a) 低振動数極限 ($\hbar\omega \ll k_{\text{B}}T$)

分母の指数関数を展開すると、次のように近似できる。

$$u(\omega)d\omega \simeq V \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta\hbar\omega} d\omega = V k_{\text{B}}T \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \quad (3.153)$$

これをレイリー-ジーンズ (Rayleigh-Jeans) の輻射公式と呼ぶ。この式で、 $k_{\text{B}}T$ 以外の因子は単に状態密度 $VD(\omega)$ であり、各モードに等分配則に従ってエネルギーが分配されているとして得られる式である。すなわち、この式は古典電磁気学と古典統計力学から導かれる式と同等である。しかし、この式が大きな ω に対しても成り立つとすると、全エネルギーが発散してしまう。この場合は、零点エネルギーと違い、温度 T の係数が発散するので、測定可能エネルギーである熱容量が無限大になってしまうため本質的に都合が悪い。この発散を防ぐためには量子力学が必要であった。

(b) 高振動数極限 ($\hbar\omega \gg k_{\text{B}}T$)

(3.152) の分母で 1 を無視できるので

$$u(\omega)d\omega \simeq V \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\beta\hbar\omega) d\omega \quad (3.154)$$

となる。これはウィーン (Wien) の輻射公式と呼ばれる。古典理想気体のマックスウェル・ボルツマンの速度分布 (3.15) で $\frac{mv^2}{2}$ を $\hbar\omega$ で置き換えた形になっており、古典粒子描像に基づく式と考えられる。

これらを図 3.25 にまとめる。

プランク分布を具体的に図にしたのが図 3.25 である。この図では振動数 ω を $k_{\text{B}}T/\hbar$ 、 $u(\omega)$ を $(k_{\text{B}}T)^3$ で規格化してある。このように規格化すると、温度によらず同じ曲線になる。すなわち $x = \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}$ とおくと

$$\frac{\pi^2 c^3 \hbar^2}{(k_{\text{B}}T)^3} u(\omega) = \frac{x^3}{\exp(x) - 1} \quad (3.155)$$

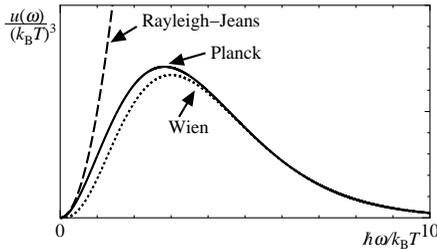


図 3.25: プランクの輻射公式 (実線)、レイリー-ジーンズの輻射公式 (破線)、ウィーンの輻射公式 (点線)

が成り立つ。右辺を最大にする x を x_{\max} とすると、 $u(\omega)$ のピークを与える ω は $\omega = x_{\max} k_B T$ で与えられ、温度に比例する。これをウィーンの変位則という¹⁷。

$u(\omega)$ は箱に開けた穴から放射される電磁波のエネルギースペクトルとして観測可能であり、これより空洞内の温度を知ることができる。

3. 内部エネルギー密度

$u(\omega)$ をすべての振動数にわたって足し合わせると内部エネルギー U が得られる。単位体積当たりの内部エネルギーを $u(T)$ と書くと

$$\begin{aligned} u(T) &= \frac{U}{V} = \int_0^\infty d\omega D(\omega) \hbar\omega \left\{ \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\} \\ &= \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \left\{ \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\} d\omega \end{aligned} \quad (3.156)$$

が得られる。 $\beta\hbar\omega = x$ とおくと

$$\begin{aligned} u(T) &= \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} 3! \zeta(4) \\ &= \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 = \frac{4\sigma}{c} T^4 \end{aligned} \quad (3.157)$$

¹⁷この系を特徴付けるエネルギーは $k_B T$ しかないので、この結果は次元解析的には当たり前である。しかし、振動数をエネルギーに換算するとき \hbar を必要とすることに注意しなくてはならない。量子力学がない段階では、ピークを持つこと自体が理解不能だったのである。

が得られる。この関係をステファン-ボルツマン (Stefan-Boltzmann) の法則と呼ぶ。ここで $\sigma \simeq 5.67 \times 10^{-8} [\text{J}/\text{m}^2\text{s}]$ であり、これをステファン-ボルツマン定数という¹⁸。

4. 自由エネルギーと圧力

電磁場も光子の集団と考えれば気体などと同じように有限の圧力を持つ事は自然だろう。これを計算するために、まず (3.88) より自由エネルギーを計算しよう。ただし、 i についての和を電磁波のモードについての和に直し、発散を防ぐために零点エネルギーの分は差し引いておく。すると

$$\begin{aligned} F(T, V) &= 2 \times \left[k_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \right) \right\} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \right] \\ &= 2 \times k_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}})] \\ &= V k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} d\omega D(\omega) \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \end{aligned} \quad (3.158)$$

が得られるので、これを体積で微分すると圧力 p が得られる。

$$\begin{aligned} p &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} d\omega D(\omega) \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \\ &= -k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} d\omega \frac{\hbar \omega^2}{\pi^2 c^3} \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \end{aligned} \quad (3.159)$$

これを部分積分すると、以下のように、係数を除き u の表式 (3.156) と同じ形の積分が現れる。

$$\begin{aligned} p &= k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} d\omega \frac{\hbar \omega^3}{3\pi^2 c^3} \frac{\beta \hbar \exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \\ &= \int_0^{\infty} d\omega \frac{\hbar^2 \omega^3}{3\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = \frac{1}{3} u \end{aligned} \quad (3.160)$$

これを輻射圧と呼ぶ。電磁場を光子の集団と見なせば、これは光子気体の圧力である。

¹⁸係数 $4/c$ が付いているのは、箱の表面に開けた小さい穴から放射されるエネルギー流の表式で係数が 1 になるように定義されたためである

彗星の尾の向きは太陽による輻射圧によって決まっている。また、恒星を重力崩壊が起きないように支えているのは、構成原子の気体としての圧力と輻射圧である。

3.8 揺らぎと感受率

ここまでは、巨視的な量の期待値として表される物理量を主に扱ってきた。本節では、期待値のまわりでの物理量の揺らぎを扱う。

弱い外場 X に対する物理量 A の期待値の変化は X に比例する。今、外場がないときの物理量 A の期待値が 0 であるとする

$$\langle A \rangle = \chi X \quad (3.161)$$

である。このような応答を線形応答と呼び χ を感受率と呼ぶ。¹⁹

物理量 A に対し、これと共役な外場 X はハミルトニアンに $-XA$ という形で入る。そこで、外場のないときのハミルトニアンを \mathcal{H}_0 とし、外場のあるときのハミルトニアンを $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - XA$ と書く事にする。簡単のためにここでは $[\mathcal{H}_0, A] = 0$ すなわち \mathcal{H}_0 と A は同時対角化可能とする。このとき、 \mathcal{H}_0 の i 番目の固有状態を $|i\rangle$ 、固有エネルギーを E_i 、この状態での A の固有値を A_i と書くと、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 |i\rangle &= E_i |i\rangle \\ A |i\rangle &= A_i |i\rangle \\ \mathcal{H} |i\rangle &= (\mathcal{H}_0 - XA) |i\rangle = (E_i - XA_i) |i\rangle \end{aligned} \quad (3.162)$$

が成り立つ。これを用いて、 X が小さいときの A の期待値は

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta(E_i - XA_i)}}{\sum_i e^{-\beta(E_i - XA_i)}} \quad (3.163)$$

¹⁹ここでは、外場があっても、その外場の下で熱平衡状態が実現するような外場に限ることになる。金属に電場をかけたような場合は、電流が流れ続けるので非平衡状態を扱う必要が出てくる。

で与えられる。外場 X が弱いとして指数関数を展開すると

$$\langle A \rangle \simeq \frac{\sum_i A_i e^{-\beta E_i} + X\beta \sum_i A_i^2 e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i} + X\beta \sum_i A_i e^{-\beta E_i}} \quad (3.164)$$

となる。ここで、外場のない時の分配関数 Z_0 と物理量 O の期待値 $\langle O \rangle_0$ を次のように定義する。

$$Z_0 = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad \langle O \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_i O_i e^{-\beta E_i} \quad (3.165)$$

これを用いると (3.164) は次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{Z_0 \langle A \rangle_0 + \beta X Z_0 \langle A^2 \rangle_0}{Z_0 + \beta X Z_0 \langle A \rangle_0} \\ &= \frac{\langle A \rangle_0 + \beta X \langle A^2 \rangle_0}{1 + \beta X \langle A \rangle_0} \end{aligned} \quad (3.166)$$

X について1次までとる近似をすると

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &\simeq \langle A \rangle_0 + \beta X (\langle A^2 \rangle_0 - \langle A \rangle_0^2) \\ &= \langle A \rangle_0 + \beta X \langle (A - \langle A \rangle_0)^2 \rangle_0 \end{aligned} \quad (3.167)$$

従って、外力を加えたことによる A の期待値の変化を $\langle \Delta A \rangle$ と書くと、これは

$$\langle \Delta A \rangle \equiv \langle A \rangle - \langle A \rangle_0 = \beta X (\langle A^2 \rangle_0 - \langle A \rangle_0^2) \quad (3.168)$$

で与えられる。感受率 χ を

$$\chi = \frac{\langle \Delta A \rangle}{X} \quad (3.169)$$

で定義すると

$$\chi = \beta (\langle A^2 \rangle_0 - \langle A \rangle_0^2) = \beta \langle (A - \langle A \rangle_0)^2 \rangle_0 \quad (3.170)$$

が得られる。 $\langle (A - \langle A \rangle_0)^2 \rangle_0$ は、外場がないとき A が期待値 $\langle A \rangle_0$ の周りでどの程度の幅で分布しているかを表しているので、 A の揺らぎの程度を表していると言える。すなわち、物理量 A の共役な外場 X に対する感受率は外場がないときの物理量 A のゆらぎに比例していることになる。物理的には、そもそも外場がなくても揺らぎやすい状態にあれば、すこしの外場で大きな応答が得られるのは自然なことである。同様な関係は、時間変動のある外場のある場合や、電流が生じる場合など非平衡の応答がある場合にも拡張できる。これらの関係を揺動散逸定理とよぶ²⁰。

この関係はそれ自体興味深いだけでなく、外場のない時の計算で外場がちょっとかかったときの応答が分かるので、実際の測定量の計算手法としても有用である。また、逆に感受率の測定をすることは、物質内部での揺らぎを見ることに相当する。特に、相転移に伴う感受率の発散は臨界ゆらぎと呼ばれ、それがどのように発散するかは相転移を特徴づける重要な指標である。

ここでは具体的に揺らぎからどんな物理量が求められるか、簡単な例を2つ挙げておこう。

1. スピン $1/2$ の常磁性体の磁化の揺らぎと帯磁率

磁性原子の間に相互作用のない常磁性体では、 $\mathcal{H}_0 = 0$ である。 A として磁化 M をとるとこれに共役な外場は磁場 H であり、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -MH \quad (3.171)$$

と書ける。磁化 M を各磁性原子のスピン S_i で表すと

$$M = -g\mu_B \sum_i S_i^z \quad (3.172)$$

である。これから (3.170) を用いて帯磁率を計算してみよう。磁場 $H = 0$

²⁰この名前はむしろ散逸を伴う非平衡の応答の場合にふさわしい。非平衡の場合を含め、これらの関係は歴史的には多くの研究者によって個別に見つけられてきたが、それらを線形応答理論という形にまとめ上げたのは久保亮五の業績であり、久保公式と呼ばれている

のとき

$$\langle M \rangle_0 = 0 \quad (3.173)$$

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle_0 &= (g\mu_B)^2 \left\langle \sum_{i=1}^N S_i^z \sum_{j=1}^N S_j^z \right\rangle_0 \\ &= (g\mu_B)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle S_i^z S_j^z \rangle_0 \end{aligned} \quad (3.174)$$

ここで

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 = 0 \quad (i \neq j) \quad (3.175)$$

$$\langle S_i^z S_i^z \rangle_0 = \left\langle \frac{1}{4} \right\rangle_0 = \frac{1}{4} \quad (3.176)$$

に注意すると

$$\langle M^2 \rangle_0 = (g\mu_B)^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{4} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4} \quad (3.177)$$

(3.170) を用いると

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle_0}{k_B T} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B T} \quad (3.178)$$

これは以前求めたキュリー則 (3.59) と一致する。実際の計算は磁場のない時の物理量の期待値の計算だけから、帯磁率 χ の計算ができてしまうことに注意しよう。もちろんこの例では、磁場が有限の時の計算も簡単だが、一般には、外場がないときの期待値の計算はできても、あるときの計算は難くなる場合が多い。このような場合も外場に線形の範囲では (3.170) を用いると信頼できる計算ができる。

2. エネルギーの揺らぎ

系を特徴付ける最も基本的な物理量であるエネルギー E の揺らぎは何を

与えるだろうか。実際に計算してみよう。まず E^2 の期待値を計算する。

$$\begin{aligned}
 \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \\
 &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z \langle E \rangle) \\
 &= -\left(\langle E \rangle \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right) \\
 &= \langle E \rangle^2 - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}
 \end{aligned} \tag{3.179}$$

ここで、右辺第2項は、熱容量 C を使って

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C \tag{3.180}$$

と表せる。従って

$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) = \frac{1}{k_B T^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \tag{3.181}$$

と熱容量はエネルギーの揺らぎで与えられる事が分かる²¹。熱容量は温度をすこし変えたときの内部エネルギーの変化率（感受率）なので、これも揺らぎと感受率の関係の一つと見なすことができる。相転移点など揺らぎの大きくなっている点では、その機構が何であれ熱容量には異常が出るので、熱容量は物性を知るための最も基本的な測定量である。理論研究の道具としては、シミュレーションで熱容量の評価をするときにも、単に全エネルギーとその2乗の期待値を計算すればよいのでよく使われる。

²¹なお、ミクロカノニカル分布ではエネルギーは揺らがないのでこの関係は成り立たない。あくまでもカノニカル分布での揺らぎと熱容量を関係づける式である

演習問題 3

1. 単原子理想気体をミクロカノニカルの考え方で考えてみる。原子の質量を m とする。
 - (a) 系全体の内部エネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の間にあるような $6N$ 次元の位相空間の体積 $\Delta\Omega$ を求めよ。
 - (b) 位相空間で h^{3N} 毎に 1 つの微視的状態があるとして、系全体のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の間にある状態の数 $W(E)\Delta E$ を求めよ。このとき、 N 個の粒子が互いに区別出来ないことに注意せよ。
 - (c) エントロピー $S = k_B \ln W(E)$ をエネルギー E の関数として求め、これから温度と内部エネルギー E の関係を求めよ。
2. N 個の質量 m 、電荷 q の単原子荷電粒子（点電荷と見なしてよい）が体積 V の箱の中に閉じこめられて温度 T の熱平衡状態にある。 i 番目の粒子と j 番目の粒子の間の相互作用のポテンシャルは $U(r_i - r_j)$ とし粒子は古典力学に従うとする。この系がベクトルポテンシャル $A(r)$ で表される磁場の中にあるときの、ハミルトニアンを書き、粒子間の相互作用の形によらず、分配関数が磁場に依存しないことを示せ。この結果からどんな物理的な結論が導けるか。
3. N 個の原子からなる結晶において、それぞれの原子はエネルギー $0, \epsilon_1, \epsilon_2 (0 < \epsilon_1 < \epsilon_2)$ の三つの状態をとり得るとする。このとき、カノニカル分布の考え方で分配関数 Z 、熱容量 C を求め、 C を温度 T の関数として概略を図示せよ。特に、 $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$ の場合や、 $\epsilon_1 \simeq \epsilon_2$ の場合にどんな特徴が現れるか考察せよ。
4. N 個の 2 準位系からなる系を考える。 i 番目の 2 準位系のエネルギー準位を 0 と $\epsilon_i (> 0)$ とし、ボルツマン定数を k_B とする。 ϵ_i が次のような確率分布 $P(\epsilon)$ で分布している場合を考える。

$$P(\epsilon) = \begin{cases} 1/E_0 & \text{for } 0 < \epsilon < E_0 \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

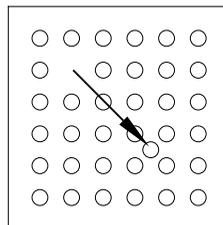
ここで ϵ_i が ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間にある確率を $P(\epsilon)d\epsilon$ とする。

- (a) 熱容量 C が次のように与えられることを示せ。 $(\epsilon$ と $\epsilon + d\epsilon$ の間の ϵ_i を持つ 2 準位系の数は $NP(\epsilon)d\epsilon$ であることに注意せよ)

$$C = \frac{Nk_B^2 T}{E_0} \int_0^{E_0/k_B T} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

- (b) 低温 ($k_B T \ll E_0$)、高温 ($k_B T \gg E_0$) それぞれの場合の熱容量 C の近似式を求め、 C の温度依存性の概略を図示せよ。
5. 結晶の格子点上に並んでいる原子が、格子点の隙間の位置 (格子間隙) に移動すると w だけのエネルギーを要するとする。このような格子欠陥を Frenkel 型の格子欠陥と呼ぶ。完全結晶の状態での結晶の格子点の数を N 、原子が入り得る格子間隙の数を N' として次の問に答えよ。

- (a) 格子間隙に移った原子の数が n 個の時の系全体のエネルギー $E(n)$ を求めよ。ただし、原子の熱運動のエネルギーは考えなくてよい。また、完全結晶の状態をエネルギーの基準にとる。



Frenkel型欠陥

- (b) 格子間隙に移った原子の数が n 個の時の状態数 $W(n)$ を求めよ。 $(N$ 個の格子点に $N - n$ 個の原子をばらまき、 N' 個の格子間隙に n 個の原子をばらまく場合の数を考えればよい。
- (c) 十分低温で、 n の期待値が $\langle n \rangle \simeq \sqrt{NN'} \exp(-\frac{w}{2k_B T})$ となることを示せ。ただし、 $1 \ll n \ll N, N'$ とする。
6. ある分子のスピン状態がスピン $S = 1$ の状態と $S = 0$ の状態を取り得るとする。磁場のない時、 $S = 1$ の状態のエネルギーを J 、 $S = 0$ の状態のエネルギーを 0 とする。 $S = 1$ の状態はさらに $S_z = 1, 0, -1$ の 3 つの状態を取り得る。 $S = 0$ の状態は $S_z = 0$ の 1 つの状態しか取り得ない。この分子が N 個、 z 方向の磁場 H 中にある。磁場との相互作用のエネル

ギーは $-\mu S_z H$ と書けることに注意して次の問に答えよ。なお、スピン以外の自由度は考えないことにする。

- (a) $H = 0$ での熱容量 C 、帯磁率 χ 、 $H \geq 0$ での磁化 M を求めよ。
- (b) $J > 0$ の場合と $J < 0$ の場合にわけ、 χ 、 C の低温・高温極限での振る舞いを調べ、温度依存性の特徴が分かるように概略を図示せよ。特に、低温領域から高温領域への移り変わりをわかりやすく図示するには、どのような量をプロットすればよいか工夫せよ。
- (c) それぞれの場合に、磁化曲線の概略を図示し、温度によって磁化曲線がどのように変化するか調べよ。

7. N 個の質量 m 、慣性モーメント I の 2 原子分子からなる体積 V の理想気体を考える。この分子は二つの原子を結ぶ方向に大きさ p の電気双極子 p_i をもつとする。また、分子は剛体とし、分子間の相互作用は無視し、分子の運動は古典力学に従うとしてよい。

- (a) 電場がないとき、分配関数 Z 、自由エネルギー F 、内部エネルギー U 、圧力 p 、エントロピー S 、定積熱容量 C_V を求めよ。
- (b) z 方向に強さ E の電場がかかっているとき、単位体積当たりの電気分極 $P = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N p_i \right\rangle$ の z 成分（電場方向の成分）を求めよ。
- (c) 単位体積当たりの分極率 $\chi_e = \lim_{E \rightarrow 0} P/E$ を求めよ。（ $|x| \ll 1$ で $L(x) \simeq x/3$ となることを示して利用せよ）

8. 次のハミルトニアンで表される N 個の非調和振動子からなる系

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{K|q_i|^\alpha}{2} \right\}$$

$m, K, \alpha > 0$, p_i, q_i はそれぞれの振動子の運動量と座標

について、古典力学的に考えて、熱容量 C を求めよ。（ヒント：分配関数や自由エネルギーには、解析的に計算できない積分が現れるが、その値は熱容量には影響を及ぼさないことに注意せよ。）

9. 一辺 L の 3 次元の固体結晶内で分散関係が $\omega = \omega_0 + Ak^2 (A, \omega_0 > 0)$ で与えられるモードがあるとする。自由度の総数を N とするとき
- 単位体積あたりの状態密度 $D(\omega)$ を求め、許される振動数の上限 ω_D を求めよ。
 - 熱容量の表式を求めよ。
 - $\omega_D \gg \omega_0 > 0$ のとき、低温 ($k_B T \ll \hbar\omega_0$)、中間温度 ($\hbar\omega_0 \ll k_B T \ll \hbar\omega_D$)、高温 ($k_B T \gg \hbar\omega_D$) での熱容量の振る舞いを調べ、全温度領域での温度依存性の概略を図示せよ。
10. 宇宙の始まりからほぼ 38 万年後、宇宙の温度が下がるにつれそれまで電離していた電子と陽子が原子状態になり、ほとんど電磁波を散乱しなくなった (宇宙の晴れ上がり)。この時点で電磁波はその時の宇宙の温度のプランクの輻射公式に従うと考えられる。その後の宇宙の膨張に伴って宇宙の半径が A 倍になるとそれぞれのモードの電磁波の波長もそれに伴って A 倍されると考えるとき、最初温度 T のプランク分布をしていた電磁波は温度 T/A のプランクの輻射公式に従うことを示せ。また、現在観測される宇宙からの電磁波 (宇宙背景輻射) は 2.73[K] のプランクの輻射公式に従う。このことから宇宙の晴れ上がりから現在までに宇宙が大体何倍ほどに膨張したかを評価せよ。
11. 空洞中の電磁波が温度 T の熱平衡状態にあるとき、この空洞に断面積 a の微小な穴をあけたとする。このとき、単位時間に穴から出てくる電磁波のエネルギーは $\frac{uca}{4}$ であることを示せ。ただし、 u は単位体積あたりの内部エネルギー、 c は光速である。
12. N 個の独立なスピン S の磁性原子からなる常磁性体に対し、(3.170) を用いて帯磁率を計算せよ。
13. 2 準位系に対し (3.181) を用いて熱容量を計算し、以前に求めた結果と等しいことを確かめよ。

第4章 グランドカノニカル分布

4.1 グランドカノニカル分布の導入

これまでに考えたアンサンブルはミクロカノニカルアンサンブルとカノニカルアンサンブルがあった。ここで、それぞれの特徴を大まかにまとめてみよう。

- ミクロカノニカルアンサンブル

最も基本的な孤立系のアンサンブル。同じエネルギーを持つ状態だけからなる。等重率の原理を仮定すればすべての状態が同じ確率で実現する。拘束条件がきついため計算がしにくい

- カノニカルアンサンブル

熱浴とエネルギーのやりとりをして熱平衡状態にある系のアンサンブル。エネルギー E の状態は $e^{-\beta E}$ に比例する確率で実現する。ミクロカノニカル分布より拘束条件が緩くなり、計算がしやすくなることが多い。

このようにカノニカル分布では、熱浴とのエネルギーのやりとりを許すが、巨視的な系では巨視的な物理量であるエネルギーの揺らぎは $o(N)$ で小さいので、ミクロカノニカル分布で計算した結果とカノニカル分布で計算した結果は同等である。では、同じようにエネルギー以外の巨視的な物理量の揺らぎを許すことによって、他の分布を導入することができるのではないか。そうすればもっと楽ができるのではないかと思える。¹

ここでは、巨視的な量として粒子数を考え、図 4.1 のように、系に比べて十分大きな粒子浴（同時に熱浴の役割も果たすとする）と接してエネルギーと粒

¹実際には、楽になるかどうかは問題によるが、扱いやすくなる問題が増えるのは確かである。

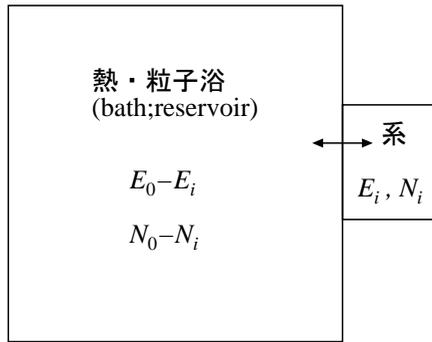


図 4.1: 熱・粒子浴 B とエネルギー・粒子をやりとりする系 S

子をやりとりしながら平衡状態にある系のアンサンブルを考えることにする。これをグランドカノニカルアンサンブルと呼び、その従う分布をグランドカノニカル分布と呼ぶ。

カノニカル分布の時と同じように考えてみよう。考えている系 S と熱・粒子浴 B をあわせて一つの孤立系 S+B と考える。S+B の全エネルギーを E_0 、全粒子数を N_0 としよう。これらは一定である。系 S が i 番目の固有状態にある確率 p_i を考える。このとき、粒子数の違う固有状態も通し番号を付けておこう。 i 番目の固有状態でのエネルギーを E_i 、粒子数を N_i と書く。系がこの固有状態にあるとき、熱・粒子浴に分け与えられるエネルギーは $E_0 - E_i$ 、粒子数は $N_0 - N_i$ である。

いま、エネルギー E_B 、粒子数 N_B の熱・粒子浴 B の状態数を $W_B(E_B, N_B)$ と書く。カノニカル分布の導入の時と同じように、系 S が i 番目の固有状態にある確率 p_i は、そのとき B の取り得る状態数に比例するので

$$p_i \propto W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i) \quad (4.1)$$

熱・粒子浴は系よりずっと大きい極限を考えるので、 $\ln W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i)$ を $E_0 \gg E_i$ 、 $N_0 \gg N_i$ と考えてテーラー展開することができる。すると

$$\begin{aligned} \ln W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i) &\simeq \ln W_B(E_0, N_0) \\ &- E_i \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \\ &- N_i \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial N_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる。従って

$$\beta \equiv \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \quad (4.3)$$

$$\beta\mu \equiv - \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial N_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \quad (4.4)$$

とおくと、

$$\ln W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i) = \ln W_B(E_0, N_0) - \beta(E_i - \mu N_i) \quad (4.5)$$

と書ける²。従って、 i 番目の微視的状態にある確率 p_i は

$$p_i \propto W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i) = W_B(E_0, N_0) \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \quad (4.6)$$

を満たす。すなわち、規格化因子をのぞくと

$$p_i \propto \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \quad (4.7)$$

を満たすことが分かる。ここで、 β 、 μ は熱・粒子浴だけで定まる定数であり、系の個性を反映しない事に注意しよう。 β はカノニカル分布と同じく $1/(k_B T)$ であるが、 μ は化学ポテンシャルと呼ばれる。

これを規格化するため、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \quad (4.8)$$

²ここでは、S に比べて B が大きい極限を考えるので、 \simeq ではなく $=$ を使った。

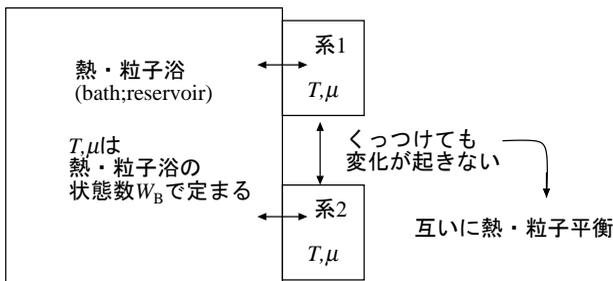


図 4.2: 同じ熱・粒子浴とエネルギー・粒子をやりとりする 2 つの系

とくと、 p_i は

$$p_i = \frac{\exp(-\beta(E_i - \mu N_i))}{\Xi(\beta, \mu)} \quad (4.9)$$

であることがわかる。これがグランドカノニカル分布である。ここで $\Xi(T, V, \mu)$ は大分配関数と呼ばれる。 \sum_i は系のすべての状態 (粒子数の異なる状態も含む) についての和を表す。また、

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (4.10)$$

はグランドポテンシャルと呼ばれる。

一般に、同じ温度 T を持つ系はエネルギーのやりとりについて同じ熱・粒子浴と熱平衡にある。また、同じ化学ポテンシャル μ を持つ系は粒子のやりとりについて同じ熱・粒子浴と熱平衡にある。従って、図 4.2 に示すように、同じ温度 T と化学ポテンシャル μ を持つ 2 つの系を接触させても、さらに変化が起きることはない。すなわち、これらの系はエネルギー・粒子のやりとりについて互いに平衡にあるといえる。

4.2 大分配関数と熱力学的諸量

大分配関数の定義式 (4.8) の色々な表し方を導出し、グランドカノニカルアンサンブルでの物理量の期待値との関係を示そう。(4.8) では、添え字 i は異な

る粒子数の状態も含めて通し番号であり、 E_i は i 番目の状態のエネルギー、 N_i は i 番目の状態の粒子数であった。この場合、和の各項は系が i 番目の状態にある確率に比例する。

次に、粒子数が共通の状態をひとまとめにし、粒子数 N の状態の内での番号 α をつけると、(4.8) は次のように書く事もできる。

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_N \sum_{\alpha} \exp(-\beta(E_{\alpha}(N) - \mu N)) \\ &= \sum_N \left[\sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{\alpha}(N)) \right] \exp(\beta \mu N)\end{aligned}\quad (4.11)$$

ここで、 $E_{\alpha}(N)$ は、粒子数 N の状態の内、 α 番目の状態のエネルギーである。括弧 [...] の中は粒子数 N のカノニカル分布の分配関数 $Z(T, V, N)$ なので

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) \exp(\beta \mu N) \quad (4.12)$$

$$= \sum_N \exp(-\beta(F(T, V, N) - \mu N)) \quad (4.13)$$

と書き直すことができる。2番目の等号では $Z = e^{-\beta F}$ を使った。この形の場合、 N についての和の各項は、系の粒子数が N である確率に比例することに注意すると、グランドポテンシャル $J(T, V, \mu)$ とヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, N)$ の関係を導くことができる。

N が巨視的な量であることを考えると、系の粒子数が N である確率に比例する量 $\exp(-\beta(F(T, V, N) - \mu N))$ は、図 4.3 に示すように、その最大値のまわりで幅 $o(N)$ 程度のシャープなピークを持つ関数になっているはずである。従って、実際に観測される粒子数は $F(T, V, N) - \mu N$ を最小にする N (これを N_{\max} と呼ぶ) となり、和 (4.13) の中でも $N = N_{\max}$ の項だけをとれば十分である。従って、 N_{\max} を決める条件から

$$\left. \frac{\partial}{\partial N} (F(T, V, N) - \mu N) \right|_{T, V, N=N_{\max}} = 0 \quad (4.14)$$

すなわち

$$\mu = \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right|_{T, V, N=N_{\max}} \quad (4.15)$$

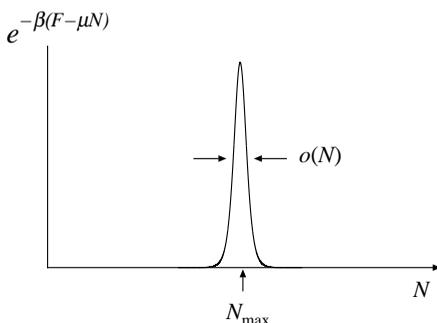


図 4.3: 因子 $\exp(-\beta(F - \mu N))$ の N 依存性。

が得られる。これを満たす N_{\max} を用いて、 Ξ 及び J は

$$\Xi(T, V, \mu) \simeq \exp(-\beta(F(T, V, N_{\max}) - \mu N_{\max})) \quad (4.16)$$

$$J(T, V, \mu) = F(T, V, N_{\max}) - \mu N_{\max} \quad (4.17)$$

と表される³。実際の状況では、化学ポテンシャル μ は予め与えられず、粒子数 N が与えられる場合が多いので、 N_{\max} が与えられた粒子数 N に等しくなるように μ を定めることになる。そこで、今後は特に区別をする必要がある場合を除き、いちいち N_{\max} と書かず N と書き、(4.15) と (4.17) は以下のように書くことにする⁴。

$$J(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N, \quad (4.18)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right|_{T, V}. \quad (4.19)$$

これは粒子数 N についてのルジャンドル変換に相当する。 μ は示量変数である粒子数 N に共役な示強変数（外力）と見なすことができる。 $F(T, V, N)$ が

³(4.17) では、 $o(N)$ の量は無視した。これは近似と言うよりは、示量的な物理量の間の関係式として厳密に成り立つ関係である。

⁴「与えられた粒子数」と確率的に分布している「粒子数」を同じ N で表記するのは正確には正しくない。しかし、表記が煩雑になるのでしばしば「さぼって」こういう書き方をする

分かっているとき $J(T, V, \mu)$ を求めたければ、(4.19) を用いて N を μ (と T, V) で表し、それを (4.18) に代入することになる⁵。

次に、統計力学によって $J(T, V, \mu)$ が計算できたとき、これから様々な物理量を計算する公式を導いておこう。

1. 粒子数 N の期待値⁶

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_i p_i N_i = \frac{1}{\Xi} \sum_i N_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \\ &= \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \Xi \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = - \left. \frac{\partial J(T, V, \mu)}{\partial \mu} \right|_{T, V} \end{aligned} \quad (4.20)$$

2. 圧力 P

系が i 番目の固有状態にある時の圧力は

$$P_i = - \frac{dE_i(V)}{dV} \quad (4.21)$$

で与えられる事を用いると、カノニカル分布の場合と同様に

$$\begin{aligned} P = \langle P_i \rangle &= \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial V} \sum_i \exp(-\beta(E_i(V) - \mu N_i)) \Big|_{T, \mu} \\ &= \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial V} \Big|_{T, \mu} = - \left. \frac{\partial J(T, V, \mu)}{\partial V} \right|_{T, \mu} \end{aligned} \quad (4.22)$$

が得られる。

3. 内部エネルギー

カノニカル分布では分配関数 Z の対数を β で微分することによって内部エネルギーを得ることができた。同じように大分配関数 Ξ の対数を β で

⁵もちろんこのような計算がいつも具体的にできるわけではない。

⁶ N_{\max} を計算することにより N の期待値を求めるのは $F(T, V, N)$ が分かっているとできない。

微分すると

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} &= -\frac{1}{\Xi} \sum_i (E_i - \mu N_i) \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \\ &= -(\langle E_i \rangle - \mu \langle N_i \rangle) = -(U - \mu N)\end{aligned}\quad (4.23)$$

が得られる。 $\ln \Xi = -\beta J$ であるから、 N に対して(4.20)を用いると、内部エネルギー U は

$$U = \left. \frac{\partial \beta J}{\partial \beta} \right|_{V, \mu} + \mu N = -T^2 \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V} \quad (4.24)$$

と表される。

4. エントロピー

(4.24) の右辺は

$$-T^2 \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V} = -T \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} + J + \mu N = -T \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} + F \quad (4.25)$$

と変形できるので

$$S = \frac{U - F}{T} = - \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} \quad (4.26)$$

が得られる。

(4.20)、(4.22)、(4.26)をまとめて、グランドポテンシャル $J(T, V, \mu)$ の微小変化(全微分)は次のようになることがわかる。

$$\begin{aligned}dJ(T, V, \mu) &= \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} dT + \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T, \mu} dV + \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{V, T} d\mu \\ &= -SdT - PdV - Nd\mu\end{aligned}\quad (4.27)$$

これをルジャンドル変換することによって、化学ポテンシャルを含む熱力学的関数の全微分について、以下の表式が得られる。

- Helmholtz の自由エネルギー

$$dF(T, V, N) = d(J + \mu N) = -SdT - PdV + \mu dN \quad (4.28)$$

- Gibbs の自由エネルギー

$$dG(T, P, N) = d(F + PV) = -SdT + VdP + \mu dN \quad (4.29)$$

- 内部エネルギー

$$dU(S, V, N) = d(F + TS) = TdS - PdV + \mu dN \quad (4.30)$$

- エンタルピー

$$dH(S, P, N) = d(U + PV) = TdS + VdP + \mu dN \quad (4.31)$$

ここで J について、別の形で表しておこう。 $J(T, V, \mu)$ は $F - \mu N$ であるから示量性の量である。このとき、 J の独立変数のうち T と μ は示強性の量であり、 V のみが示量性の量であることに注意すると

$J(T, V_1, \mu)$	$J(T, V_2, \mu)$
V_1	V_2

$$J(T, V_1 + V_2, \mu) = J(T, V_1, \mu) + J(T, V_2, \mu) \quad (4.32)$$

が成り立つ。すなわち、 T, μ を一定にしたとき、 J は V について線形の関数であり V に比例することがわかる。従って、次のように書ける。

$$J(T, V, \mu) = Vj(T, \mu) \quad (4.33)$$

ここで $j(T, \mu)$ は単位体積あたりのグランドポテンシャルである。ところが、これを用いて圧力を計算してみると

$$P = - \left. \frac{\partial J(T, V, \mu)}{\partial V} \right|_{T, \mu} = -j(T, \mu) \quad (4.34)$$

であることがわかる。従って

$$J(T, V, \mu) = -P(T, \mu)V \quad (4.35)$$

が得られ、単位体積あたりのグランドポテンシャルは圧力（の符号を変えたもの）を表すことが分かる⁷。 J を計算すれば (T, μ) の関数として P を求めたことになるので、あとは μ を (4.20) を使って定めれば、状態方程式を求めることができる。

4.3 グランドカノニカル分布の応用

4.3.1 単原子古典理想気体

単原子古典理想気体については、カノニカルアンサンブルでの計算に特に困難はないので、グランドカノニカル分布を持ち出す必要は特にないが、よく知られている結果を再導出してみる。また、化学ポテンシャルの表式も導出する。

大分配関数 $\Xi(T, V, \mu)$ は (4.12) において $Z(T, V, N)$ に単原子古典理想気体の分配関数の表式

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (4.36)$$

⁷単に圧力と体積をかけるだけならもう計算の必要はないと思ってはいけない。 P を具体的に T, μ の関数として求めなければ、 J をもとにして、本節で求めた公式などを使って、色々な熱力学的量を求めることはできない。従って、 $J = -PV$ と書いただけでは熱力学的関数としての J を求めたことにはならない。

を代入すると得られ

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} e^{\beta\mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left\{ V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \right\}^N \\ &= \exp \left\{ V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \right\}\end{aligned}$$

となる。従って、グランドポテンシャルは

$$J(T, V, \mu) = -PV = -k_B T V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (4.37)$$

であたえられる。これにより PV の表式が得られたが、このままでは状態方程式になっていない。 μ の T, V, N 依存性を定めなくてはならない。そこで、(4.20) を用いて粒子数の期待値を計算してみよう。

$$\langle N \rangle = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (4.38)$$

これが与えられた粒子数と等しくなるように化学ポテンシャル μ が定まることになる。従って

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \quad (4.39)$$

が得られる⁸。これを (4.37) に代入して、状態方程式

$$PV = N k_B T \quad (4.40)$$

が得られる。

⁸ $e^{\beta\mu}$ を fugacity(逃散能) と呼ぶ。

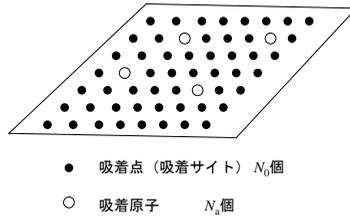


図 4.4: 吸着分子系。黒丸が吸着点。白丸が吸着している分子。

4.3.2 吸着分子系

固体表面での、気体分子の吸着の問題の簡単なモデルを考えよう。今、図 4.4 に示すように、固体表面に N_0 個の吸着点（まわりにある気体分子を吸着することの出来る点）があり、各吸着点のエネルギーが次のように与えられるとする

- 分子が吸着している時： $-\epsilon (< 0)$
- 分子が吸着していないとき： 0

i 番目の吸着点にある分子数を n_i ($= 0$ または $1, i = 1, \dots, N_0$) と書くことにする。このとき、吸着している分子の総数 N_a は

$$N_a = \sum_{i=1}^{N_0} n_i \quad (4.41)$$

で与えられる。また、その全エネルギー E は

$$E = \sum_{i=1}^{N_0} (-\epsilon n_i) = -\epsilon \sum_{i=1}^{N_0} n_i \quad (4.42)$$

で与えられる。吸着原子の状態は n_i をすべての $i (= 1, \dots, N_0)$ に対して与えれば決まるが、 n_i を自由に 0 か 1 の値を取らせると、全吸着分子数 N_a は変化してしまう。従って、グランドカノニカルアンサンブルを用いて計算するのが便利である。

大分配関数 Ξ_a は

$$\begin{aligned}
 \Xi_a &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_{N_0}=0}^1 \exp \left\{ \beta \epsilon \sum_{i=1}^{N_0} n_i + \beta \mu_a \sum_{i=1}^{N_0} n_i \right\} \\
 &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_{N_0}=0}^1 \prod_{i=1}^{N_0} \exp \{ \beta (\epsilon + \mu_a) n_i \} \\
 &= \prod_{i=1}^{N_0} \sum_{n_i=0}^1 \exp \{ \beta (\epsilon + \mu_a) n_i \} = \{ 1 + \exp(\beta (\epsilon + \mu_a)) \}^{N_0} \quad (4.43)
 \end{aligned}$$

で与えられる⁹。ここで、 μ_a は吸着分子の化学ポテンシャルである。

i 番目の吸着点の大分配関数を

$$\begin{aligned}
 \xi_i &= \sum_{n_i=0}^1 \exp \{ \beta (\epsilon + \mu_a) n_i \} \\
 &= 1 + \exp(\beta (\epsilon + \mu_a)) \quad (4.44)
 \end{aligned}$$

で定義しておく。これは i によらないので以下では $\xi_i = \xi$ と書くことにする。全吸着分子の大分配関数はこれを用いて

$$\Xi_a = \prod_{i=1}^{N_0} \xi_i = \xi^{N_0} \quad (4.45)$$

と表される¹⁰。

グランドポテンシャルは

$$J_a(T, \mu_a) = -k_B T N_0 \ln \xi = -k_B T N_0 \ln(1 + \exp \{ \beta (\epsilon + \mu_a) \}) \quad (4.46)$$

で与えられる。

これを用いると吸着分子数の期待値は

$$\langle N_a \rangle = - \frac{\partial J_a}{\partial \mu_a} = \frac{N_0}{1 + \exp \{ -\beta (\epsilon + \mu_a) \}}$$

⁹ここでの計算の流れは 3.2 節の二準位系の分配関数の計算と同じである。後に、5 章で扱うフェルミ気体の計算でも同じような計算が出てくる。

¹⁰ただし、このように書けるのは一つ一つの吸着点が独立な場合に限られる。

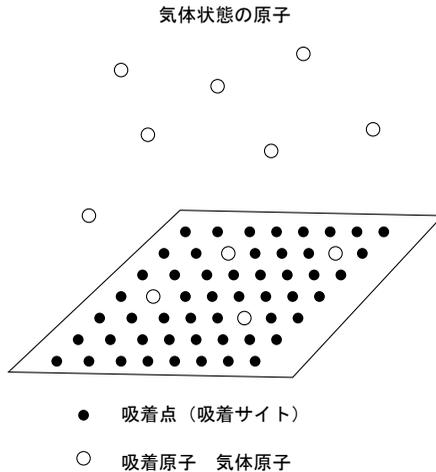


図 4.5: 吸着分子系と気体状態の分子の平衡状態

で与えられる。しかし、これではまだ実験的にコントロールできない量 μ_a が入っている。どうやって μ_a を決めればよいだろうか。

実際の状況においては、吸着分子系は、図 4.5 に示すように、気体状態の分子の系と分子のやりとりをして平衡状態にある。気体状態の分子を単原子古典理想気体として取り扱って、この平衡状態を議論しよう。気体状態の分子の化学ポテンシャル μ_g は (4.39) より、

$$e^{\beta\mu_g} = \frac{N_g}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} = \frac{P}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \quad (4.47)$$

なので、平衡条件 $\mu_a = \mu_g$ から、吸着分子数は

$$N_a = \frac{N_0}{1 + \frac{k_B T}{P} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-\beta\epsilon)} = \frac{N_0}{1 + P_0(T)/P} \quad (4.48)$$

で与えられる。ここで $P_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-\beta\epsilon)$ とおいた

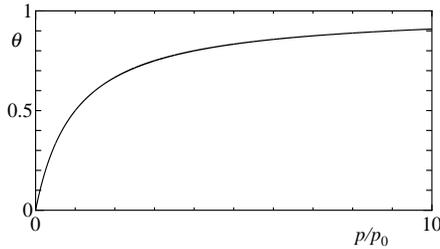


図 4.6: 被覆比 θ の圧力依存性

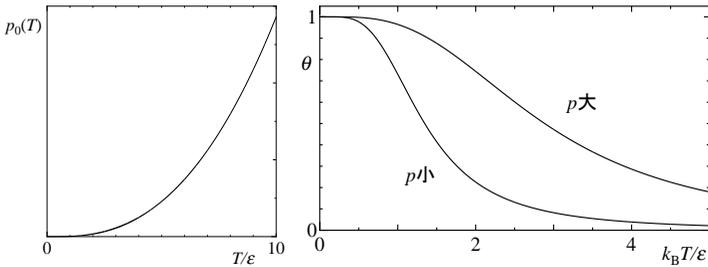


図 4.7: (a) $P_0(T)$ の温度依存性 (b) 被覆比 θ の温度依存性

ここで、被覆比 θ を $\theta \equiv \frac{N_a}{N_0}$ で定義すると

$$\theta = \frac{1}{1 + P_0(T)/P} = \frac{P}{P + P_0(T)} \quad (4.49)$$

が得られる。これをラングミュア (Langmuir) の等温吸着式と呼ぶ。温度を一定 ($P_0(T)$ を一定) にして、圧力 P を変化させた時の被覆比の圧力依存性を図 4.6 に示す。 $P_0(T)$ の温度依存性は図 4.7(a) に示すようになるので、圧力を一定にした場合の、被覆比 θ の温度依存性は図 4.7(b) に示すようになる。これらは、それぞれの式の高圧、低圧や高温、低温の極限での振る舞いを見てやることにより、おおよその振る舞いを見通すことができる。また、数値計算も簡単なので各自試みてみるとよい。

演習問題 4

1. 吸着分子系で、 $\epsilon < 0$ すなわち吸着した方がエネルギーが高くて、有限の温度では被覆比は有限になり、吸着している分子が有限の割合で存在することになる。このことの物理的理由は何か。
2. 吸着分子系で、各吸着点にいくつでも分子が吸着できる場合を考える、吸着点に n 個分子が吸着しているときのエネルギーを $-n\epsilon$ (< 0) とする (吸着していないときはエネルギーは 0 とする)。このときの振る舞いを本文と同様に議論せよ。また、結果の物理的意味についても考察せよ。
3. 質量 m の単原子分子からなる固体と同じ単原子分子からなる理想気体が接して熱平衡状態にある時を考える。
 - (a) 固体、各原子はポテンシャルエネルギーの極小点 (極小値 $-\phi_0$) のまわりで角振動数 ω の単振動をしているものとする (アインシュタイン模型) この系をグランドカノニカル分布で取り扱い、大分配関数 Ξ 、グランドポテンシャル J 、化学ポテンシャル μ を求めよ。
 - (b) 気体の圧力 p を求めよ。
 - (c) (a) $k_B T \ll \hbar\omega$ 、(b) $\hbar\omega \ll k_B T \ll \phi_0$ 、(c) $\phi_0 \ll k_B T$ での p の近似式を導き、 p の温度依存性の概略を図示せよ。ただし、(c) の領域は現実的にはあまり意味がない。なぜか。

第5章 気体の量子統計力学

5.1 1粒子状態と多粒子状態

1個の粒子の状態は、座標表示では波動関数 $\psi_\sigma(\mathbf{r})$ で記述される。ここで、 \mathbf{r} はその粒子の座標であり、 σ はスピンなど粒子の内部自由度を指定する量子数である。この波動関数はシュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_\sigma(\mathbf{r}) \right] \psi_\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon \psi_\sigma(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

を満たす。このような一つの粒子の量子力学的状態を1粒子状態と呼び、これを表す波動関数 $\psi_\sigma(\mathbf{r})$ を一粒子波動関数、固有エネルギー ϵ を一粒子エネルギーと呼ぶ。

これに対し、 N 個の粒子からなる系全体の状態を表すには、 N 変数の波動関数 $\psi_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ が必要である。このような波動関数を N 粒子波動関数と呼び、 N 粒子系に対するシュレーディンガー方程式

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \psi_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ & = E \psi_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad (5.2)$$

を満たす。この場合の固有エネルギー E は N 粒子系全体の持つエネルギーであり、一粒子エネルギー ϵ とは区別しなくてはならない。一粒子シュレーディンガー方程式は他の粒子は存在しない状況を記述しているので、粒子間の相互作用の影響は入ってこないが、 N 粒子シュレーディンガー方程式は相互作用の

効果をすべて取り込んだものである。通常、ポテンシャル項 V は

$$V_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N V_{\sigma_i}(\mathbf{r}_i) + \sum_{\langle i, j \rangle} V_{\sigma_i, \sigma_j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.3)$$

のように書ける。第一項 $V_{\sigma_i}(\mathbf{r}_i)$ は一粒子ポテンシャルであり、これは (5.1) に既に含まれている。第二項が 2 粒子の対の間の相互作用を表している。

粒子間の相互作用がない時 ($V_{\sigma_i, \sigma_j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0$ のとき)、全エネルギーは一粒子エネルギーの和として

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (5.4)$$

と表せる。ここで、 ϵ_i は i 番目の粒子の一粒子固有エネルギーである。粒子間に相互作用のある場合はこのように単純な和として書くことはできないので、 E を求めるには (5.2) を直接解く必要がある。これは多くの場合近似的手法を必要とするが、そのような近似の出発点として、まずは相互作用のない場合をきちんと理解することが必要である。そこで本章では、自由粒子系すなわち量子理想気体の統計力学について詳しく述べる。

5.2 箱の中の自由粒子

ここではまず、一粒子ポテンシャルも存在しない場合から始めることにし、図 5.1 のような一辺 L の立方体の箱の中に閉じこめられた粒子に対するシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z) \quad (5.5)$$

を考えてみよう。固有状態は平面波状態

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.6)$$

$$(5.7)$$

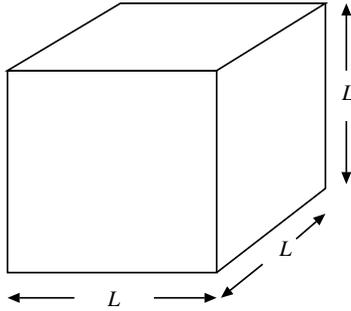


図 5.1: $L \times L \times L$ の箱

であり、固有エネルギーは

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (5.8)$$

で与えられる。この状態をブラケット記法を用いて $|\mathbf{k}\rangle$ と表わす。

ここで、 $\psi(x, y, z)$ に周期境界条件を課すと、許される \mathbf{k} の値は

$$k_x = \frac{2\pi l_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi l_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi l_z}{L} \quad (5.9)$$

$(l_x, l_y, l_z \text{ は整数})$

の形のものに限られる。1つの許される \mathbf{k} の値が粒子が取り得る1つの状態に対応する。 N 個の粒子があるとき、粒子の間の相互作用がなければ、粒子の一つ一つがこれらの状態の内のどれかに入る。

このとき、 N 個の粒子からなる全系の状態は一つ一つの粒子の波数を指定することにより、次のように表現できる。

$$|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \dots, \mathbf{k}_N\rangle \quad (5.10)$$

ここで \mathbf{k}_i は i 番目の粒子の波数を表す。

分配関数 Z の計算では、全系のすべての状態について和を取るのので、

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{p}_2} \sum_{\mathbf{p}_3} \dots \sum_{\mathbf{p}_N} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\} \quad (5.11)$$

となる。 $N!$ で割ったのは、粒子が互いに区別できないので粒子の名前の付け方の数で割ったのである¹。また、古典系との対応を考え波数の代わりに運動量 $\mathbf{p}_i \equiv \hbar \mathbf{k}_i$ を用いて表した。 p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} それぞれの取り得る値の間隔は $\frac{2\pi\hbar}{L}$ であるが、 L は巨視的な大きさであることに気をつけると p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} はほとんど連続変数とみなしてよい。従って、これらについての和は積分に置き換えることができる。1つの粒子の運動量空間で見ると、 $\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$ あたり1つの運動量の値が許されていることに注意すると、運動量空間の微小体積 $d^3\mathbf{p}_i$ の中にある許される状態の数は

$$\frac{d^3\mathbf{p}_i}{\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3} \quad (5.12)$$

である。従って (5.11) は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{p}_1}{\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{p}_N}{\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\} \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^N N!} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \cdots d^3\mathbf{p}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\} \end{aligned} \quad (5.13)$$

となってしまう。これは古典理想気体の分配関数と同じである。と言うことは理想気体において量子効果は存在しないのだろうか。そんなことはない。実は先ほど単純に $N!$ で割ってしまった点に問題がある。

この点を明らかにするために、量子力学的な粒子が「自己同一性」をもたないということについて、もう一度考え直してみよう。

2つの同種粒子が区別できない時、図 5.2 に示すような2通りの状態を考えてみる。

1. 「粒子 i が 波数 k の状態にあり粒子 j が別の 波数 k' の状態にある」ことと
2. 「粒子 j が 波数 k の状態にあり粒子 i が別の 波数 k' の状態にある」こととは

¹ここがすぐ後で問題になる。だまされないように！

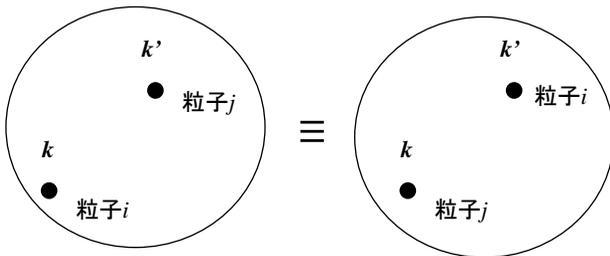
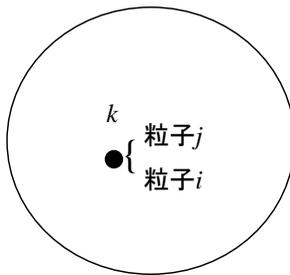


図 5.2: 異なる状態にある 2 つの量子力学的粒子



$N=2$ なのに元々 1 回しか数えていない

図 5.3: 同じ状態にある 2 つの量子力学的粒子

粒子 i と j が区別できるとすれば異なる状態だが、区別できなければおなじ状態である。実際には区別できないわけだから、区別できるとして分配関数の計算での状態についての和を取れば、数えすぎになる。これを修正するために粒子の番号の付け方の数 (2 個なら $2!$ 、 N 個なら $N!$) で割ると言う操作を行うわけである。

しかし、図 5.3 に示すように、

1. 「粒子 i が 波数 k の状態にあり粒子 j も 波数 k の状態にある」ことと
2. 「粒子 j が 波数 k の状態にあり粒子 i も 波数 k の状態にある」ことは

粒子が区別できてもできなくても元々同じ状態である。このときは粒子が区別

できるとして計算しても、数えすぎではないので粒子の番号の付け方の数で割ってはいけない。つまり、粒子の分布の仕方によって割り方を変えなくてはならないということになる。 N 個の場合でもこれをきちんとやれば正しい答えが得られるが、これはいささか面倒である。

そもそも、区別できない粒子に名前（番号）を付けて計算を始めるからこんな面倒なことになるのであって、始めから名前を付けない方が簡単である。そのためには、それぞれの 1 粒子状態にある 粒子数 を並べて全系の状態を記述するようにすれば、このような煩わしさは生じない。そこで、次節ではこのような表示の仕方（粒子数表示）について少し詳しく述べる。

5.3 粒子数表示

粒子数表示では多粒子系の量子力学的状態を次のように表す。

$$|n_{\mathbf{k}_1}, n_{\mathbf{k}_2}, n_{\mathbf{k}_3}, \dots\rangle \equiv |\{n_{\mathbf{k}_\alpha}\}\rangle \quad (5.14)$$

ここで k_α は α 番目の 1 粒子状態の波数、 $n_{\mathbf{k}}$ は波数 k の 1 粒子状態にいる粒子数（占拠数ということもある）である。あるいは、波数だけでは区別できない状態もあるので、波数以外の内部自由度 σ （電子や原子核のスピン、原子内部の電子状態、分子の回転、振動など）も持つ粒子の場合は

$$|n_{\mathbf{k}_1, \sigma_1}, n_{\mathbf{k}_2, \sigma_2}, n_{\mathbf{k}_3, \sigma_3}, \dots\rangle \equiv |\{n_{\mathbf{k}_\alpha, \sigma_\alpha}\}\rangle \quad (5.15)$$

のように表す。また、波数と内部自由度をいちいち明記するのが面倒な場合は、単に状態の番号を添え字にして

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \equiv |\{n_\alpha\}\rangle \quad (5.16)$$

と書いてもよい。この場合、 n_α は α 番目の 1 粒子状態にいる粒子数を表す。今後は必要に応じてこれらの書き方を混用する。

この状態において、全粒子数 N 、全エネルギー E は

$$N = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \quad (5.17)$$

$$E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha} \quad (5.18)$$

で与えられる。 $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}$ は波数 k 、内部自由度 σ の 1 粒子状態の 1 粒子エネルギーである。また、 ϵ_{α} は α 番目の 1 粒子状態の 1 粒子エネルギー ($= \epsilon_{\mathbf{k}_{\alpha}\sigma_{\alpha}}$) である。

粒子数表示を使う場合、カノニカル分布では全粒子数が一定なので $N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$ を拘束条件として課さねばならないので計算が面倒である。そこでgrandカノニカル分布を使えば、この拘束条件を外して計算が進められる。ただし、化学ポテンシャルを導入して、その値を後から決めてやる手間はかかる。実際の計算に進む前に、 n_{α} の取り得る値の範囲を考えておこう。

5.4 粒子の統計性: フェルミ粒子とボーズ粒子

5.4.1 2 粒子波動関数の対称性

2 つの同種粒子からなる系の波動関数を考える。座標表示でも運動量表示でもよい。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) : \text{座標表示} \quad \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) : \text{運動量表示} \quad (5.19)$$

粒子が区別できないなら、2 つの粒子を入れ替えても同じ状態を表していなくては行けない。波動関数は位相が変わっても同じ状態を表すので

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\theta} \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) : \text{座標表示} \quad (5.20)$$

$$\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = e^{i\theta} \psi(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1) : \text{運動量表示} \quad (5.21)$$

がなりたっている。さらにもう一度入れ替えると、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\theta} \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{i2\theta} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.22)$$

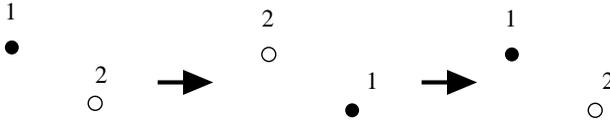


図 5.4: 粒子の入れ替え

$$\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = e^{i\theta} \psi(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1) = e^{i2\theta} \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (5.23)$$

従って、 $e^{i2\theta} = 1$ なので

$$e^{i\theta} = \pm 1 \quad (5.24)$$

でなくてはならない。すなわち、場合として

1. $e^{i\theta} = 1$: 粒子の入れ替えに対して対称

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \psi(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1) \quad (5.25)$$

2. $e^{i\theta} = -1$: 粒子の入れ替えに対して反対称

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = -\psi(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1) \quad (5.26)$$

の二通りがある。 $e^{i\theta} = +1$ か -1 かは粒子の種類によって決まっていて、対称の場合をボーズ粒子、反対称の場合をフェルミ粒子と呼ぶ。

特にフェルミ粒子の場合、 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ とおくと、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \quad (5.27)$$

なので

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0 \quad (5.28)$$

である。このことは2つの粒子が同じ位置には来れない事を意味している。また

$$\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1) = -\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1) \quad (5.29)$$

なので

$$\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1) = 0 \quad (5.30)$$

である。このことは、2つの粒子が同じ運動量の状態に入れない事を意味している。一般に、 r や p の代わりに1粒子状態の番号 α で考えても同じであるから、フェルミ粒子は2つの粒子が同時に同じ状態には入れないことになる。これをパウリの排他律と呼ぶ。これに対し、ボーズ粒子はこのような制限はなく同じ状態にいくつでも入れる。従って、各1粒子状態の粒子数が取り得る値は、フェルミ粒子に対しては $n_\alpha = 0, 1$ だけであるが、ボーズ粒子に対しては $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty$ である。

以下に述べるように、フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは多粒子系において、低温での統計力学的振る舞いを決定的に変える。そこでこの違いを粒子の統計性の違いという²。

5.4.2 スピンと統計の関係

粒子の統計性は、その粒子の持つスピンの大きさ S で以下のように決まっている。

- フェルミ粒子： $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ (半奇数)
- ボーズ粒子： $S = 0, 1, 2, \dots$ (整数)

この関係を導くには相対論的量子力学が必要なので、ここでは立ち入らない。

基本粒子としては³電子、陽子、中性子、 μ 粒子、ニュートリノなどがフェルミ粒子である。これらはすべてスピン $S = 1/2$ を持っている。これに対し、光子 ($S = 1$)、調和振動子のエネルギー量子 ($S = 0$)、 π 中間子 ($S = 0$) などはボーズ粒子の例である。このように、基本粒子としては量子力学的な粒子は種類が限られているが、実際には、原子・分子やイオン、原子核など、いくつか

²なお、上に述べたように2個の粒子の場合でも、フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは現れる。従って、極めて多数の粒子の関与をにおわせる統計性という言葉はやや適切さを欠くように思われる

³何が基本粒子かは問題であるが、ここではクォークのレベルまでは立ち入らない

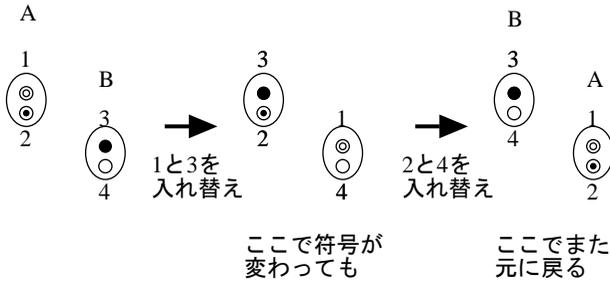


図 5.5: 複合粒子の入れ替え

の粒子が集まってできている複合粒子も、その結合エネルギーより十分低い温度では、一個の粒子として取り扱うことができる。このような複合粒子の統計性はどうなるだろうか。

2つの同種の複合粒子が2個ある状況を考える。粒子1と2の複合粒子をA、3と4の複合粒子をBとする。ここで、図5.5のようにAとBを入れ替える事を考える。

4粒子の波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = e^{i\theta} \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) = e^{2i\theta} \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.31)$$

のように変化するので、もとの粒子が $e^{i\theta} = 1$ (ボーズ粒子) でも $e^{i\theta} = -1$ (フェルミ粒子) でも $e^{2i\theta} = 1$ となり、複合粒子はボーズ粒子と見なせる。この場合、もとの粒子のスピンの時も半奇数の時も複合粒子のスピンは整数になるから、スピンと統計の関係ともつじつまが合っている。同様に考えると、一般に異なる粒子を含む場合も

- 偶数個のフェルミ粒子と任意の個数のボーズ粒子からなる複合粒子はボーズ粒子であり、スピンは整数である。

例： ${}^4\text{He}$ 原子 (電子2個 + 中性子2個 + 陽子2個)

- 奇数個のフェルミ粒子と任意の個数のボーズ粒子からなる複合粒子はフェルミ粒子であり、スピンは半奇数である。

例： ${}^3\text{He}$ 原子（電子 2 個 + 中性子 1 個 + 陽子 2 個）

ことがわかる。

5.5 理想フェルミ気体と理想ボーズ気体

ここまでで、量子理想気体の熱力学的量を計算する準備が整った。まず、粒子数表示での全粒子数 N と全エネルギー E の表式を思い出しておこう。

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}, \quad (5.32)$$

$$E = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha} \quad (5.33)$$

大分配関数 Ξ は次のように求められる。

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu) &= \sum_{i=\text{全系のすべての状態}} \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \exp\left(-\beta\left(\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \mu \sum_{\alpha} n_{\alpha}\right)\right) \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \prod_{\alpha} \exp(-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}) \\ &= \prod_{\alpha} \left\{ \sum_{n_{\alpha}} \exp(-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}) \right\} = \prod_{\alpha} \xi_{\alpha} \end{aligned} \quad (5.34)$$

ここで ξ_{α} は α 番目の 1 粒子状態の大分配関数であり

$$\xi_{\alpha} = \sum_{n_{\alpha}} \exp(-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}) \quad (5.35)$$

で与えられる。また

$$j_{\alpha} = -k_{\text{B}} T \ln \xi_{\alpha} \quad (5.36)$$

は 1 粒子状態 α のグランドポテンシャルとみなせる。

ξ_{α} の具体的な計算はボーズ粒子の場合とフェルミ粒子の場合で異なる。

1. ボーズ粒子の場合

(a) 大分配関数

まず、(5.35) を計算しよう。ボーズ粒子の場合は n_α の和は 0 から ∞ までとる必要がある。従って

$$\begin{aligned}\xi_\alpha &= \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)n_\alpha) \\ &= \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)})^{n_\alpha}\end{aligned}\quad (5.37)$$

これは初項 1、公比 $e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}$ の等比級数なので

$$= \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu))}\quad (5.38)$$

となる。ここで、収束を保証するためには $e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} < 1$ でなくてはならない。これは化学ポテンシャルの値に制限を与える。自由粒子に対しては $\epsilon_\alpha = \frac{\hbar^2 k_\alpha^2}{2m} \geq 0$ なので、任意の k_α に対し $e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} < 1$ であるためには、 $\mu < 0$ でなくてはならない。すなわち、自由ボーズ粒子に対する化学ポテンシャルは常に負である。

これを用いると全系の大分配関数は

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_\alpha \xi_\alpha = \prod_\alpha \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}}\quad (5.39)$$

と与えられる。

(b) グランドポテンシャル

全系のグランドポテンシャルは

$$\begin{aligned}J(T, V, \mu) &= -k_B T \ln \Xi = -k_B T \sum_\alpha \ln \xi_\alpha \\ &= \sum_\alpha j_\alpha = k_B T \sum_\alpha \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)})\end{aligned}\quad (5.40)$$

で与えられる。ここで、

$$j_\alpha = -k_B T \ln \xi_\alpha = k_B T \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}) \quad (5.41)$$

は 1 粒子状態 α のグランドポテンシャルである。

- (c) 1 粒子状態 α にある粒子数の期待値は、 j_α に (4.20) を適用して

$$n_\alpha \equiv \langle n_\alpha \rangle = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1} \quad (5.42)$$

で与えられる。これをボーズ分布関数という。1 粒子エネルギー ϵ の関数として単に

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad (5.43)$$

と書いたり、運動量 k の関数として

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (5.44)$$

と書くこともある。

- (d) 全粒子数の期待値

(5.42) をすべての波数について加え合わせると全粒子数が得られる。

$$N \equiv \langle N \rangle = \sum_{\alpha} n_\alpha = \sum_{\alpha} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_\alpha - \mu)) - 1} \quad (5.45)$$

通常の場合では、まず粒子数 N が与えられるので、この関係を使って μ を定めることになる。

2. フェルミ粒子の場合

- (a) 大分配関数

まず、(5.35) を計算しよう。フェルミ粒子の場合は n_α の和は 0 と 1 だけについてとればよい。従って

$$\begin{aligned} \xi_\alpha &= \sum_{n_\alpha=0}^1 \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)n_\alpha) \\ &= 1 + \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)) \end{aligned} \quad (5.46)$$

となる。これを用いると全系の大分配関数は

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_{\alpha} \xi_{\alpha} = \prod_{\alpha} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)}) \quad (5.47)$$

と与えられる。

(b) グランドポテンシャル

全系のグランドポテンシャルは

$$\begin{aligned} J(T, V, \mu) &= -k_{\text{B}} T \ln \Xi = -k_{\text{B}} T \sum_{\alpha} \ln \xi_{\alpha} \\ &= \sum_{\alpha} j_{\alpha} = -k_{\text{B}} T \sum_{\alpha} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)}) \end{aligned} \quad (5.48)$$

ここで

$$j_{\alpha} = -k_{\text{B}} T \ln \xi_{\alpha} = -k_{\text{B}} T \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)}) \quad (5.49)$$

は1粒子状態 α のグランドポテンシャルである。従って、

(c) 状態 α の粒子数の期待値

1粒子状態 α にある粒子数の期待値は、 j_{α} に (4.20) を適用して

$$n_{\alpha} \equiv \langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} + 1} \quad (5.50)$$

これをフェルミ分布関数という。1粒子エネルギー ϵ の関数として単に

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (5.51)$$

と書いたり、運動量 k の関数として

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (5.52)$$

と書くこともある。自由フェルミ粒子に対する化学ポテンシャルについては符号の制限はない。

(d) 全粒子数の期待値

(5.42) をすべての波数について加え合わせると全粒子数が得られる。

$$N \equiv \langle N \rangle = \sum_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)) + 1} \quad (5.53)$$

通常、粒子数 N が与えられたとき、この関係を使って μ を定めることになる。

3. 古典極限

この様に、量子力学的には、粒子の統計性によって異なった分布関数が得られることになるが、古典極限では統計性の違いは問題にならないはずである。粒子の自己同一性に関する問題が生じるのは、同じ1粒子状態に2つ以上の粒子が入るような配置が問題になる場合であった。 n_{α} が十分小さければ、ほとんどの1粒子状態は空で、まれに1個だけ粒子が入っているだけでそれ以上入っている確率は無視してよい。従って、分配関数の計算において $N!$ で割ってしまっても問題はない。すなわち、古典極限は希薄極限 $n_{\alpha} \ll 1$ と同等である。⁴

希薄極限の条件は

$$n_{\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} \pm 1} \ll 1 \quad (+ \text{はフェルミ分布、} - \text{はボーズ分布}) \quad (5.54)$$

であるが、これが成り立つためには分母の指数関数の部分が十分大きくなくてはならないので

$$e^{\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} \gg 1 \quad (5.55)$$

でなくてはならない。このとき、フェルミ粒子、ボーズ粒子の違いによらず $n_{\alpha} \simeq \exp(-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu))$ なので、運動量 p を持つ粒子数の期待値は、 $n_p \simeq \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) e^{\beta\mu}$ で与えられる。ここで、全粒子数の期待値が N

⁴フェルミ粒子の場合はそもそも2個入れないわけだが、その条件が効いてくるのは、もし許されれば2個入ってしまうような密度のときである。

になるように μ を決める式は

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{p}} \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right) e^{\beta \mu} \\ &= \int \frac{L^3 d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right) e^{\beta \mu} = V \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu} \end{aligned}$$

である。これより

$$e^{\beta \mu} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.56)$$

なので

$$n_{\mathbf{p}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_{\text{B}}T}\right) \quad (5.57)$$

が得られる。これは、マックスウェル・ボルツマンの速度分布則 (3.15) と同等である。

古典近似の条件 (5.55) は、その時点では未知の化学ポテンシャルを含んでいたので、ここで求められた表式 (5.57) を用いて、改めて古典極限の成り立つ具体的な条件を考えてみる。(5.57) が実際に $n_{\mathbf{p}} \ll 1$ を常に満たすためには、その最大値が 1 より十分小さくなくてはならないから

$$n_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T}\right)^{\frac{3}{2}} \ll 1 \quad (5.58)$$

でなくてはならない。ここで、粒子の平均間隔を $a \equiv \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ とおくと、この条件は

$$a \gg \lambda_T \quad (5.59)$$

と書ける。ここで

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.60)$$

は熱的ド・ブロイ波長とよばれ、 $k_B T$ 程度のエネルギーを持つ粒子のド・ブロイ波長である。すなわち、粒子間隔が平均的なド・ブロイ波長より小さくなると、波動関数の干渉が無視できなくなり、古典的な取り扱いは破綻する。古典極限は、温度一定で考えれば、希薄極限 (a が大きい極限) とみなせるが、密度一定で考えれば高温極限に対応する。温度が上がれば、より多くの状態に粒子が分布することになるので、一つの粒子状態にある粒子数の期待値は小さくなり、 $n_\alpha \ll 1$ が満たされることになる。

逆に言うと量子効果の観測できる条件は $\frac{2\pi\hbar^2}{ma^2} \gg k_B T$ であるから、具体的には

- 軽い粒子：例 電子 (固体物理)、He (超流動)
- 超低温：例 冷却原子系 (Na 等の原子の BEC)
- 高密度：例 中性子星、白色矮星

といった条件の下で量子効果が顕著になる。次章、次々章ではボーズ粒子。フェルミ粒子それぞれについてこの様な条件下で起きる特徴的な現象を調べることにする。

演習問題 5

1. 理想フェルミ気体、理想ボーズ気体のエントロピー S が次式で与えられる事を示せ。 n_α はそれぞれフェルミ分布関数、ボーズ分布関数である。

$$S = - \sum_{\alpha} \{ (1 - n_{\alpha}) \ln(1 - n_{\alpha}) + n_{\alpha} \ln n_{\alpha} \}, \quad \text{フェルミ粒子}$$

$$S = \sum_{\alpha} \{ (1 + n_{\alpha}) \ln(1 + n_{\alpha}) - n_{\alpha} \ln n_{\alpha} \}, \quad \text{ボーズ粒子}$$

2. 理想フェルミ気体、理想ボーズ気体において、各 1 粒子状態の粒子数 \hat{n}_α の揺らぎについて以下の関係がなりたつことを示せ

$$\langle (\hat{n}_\alpha - \langle \hat{n}_\alpha \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{n}_\alpha \rangle (1 \pm \langle \hat{n}_\alpha \rangle) \quad + \text{はボーズ粒子、} - \text{はフェルミ粒子}$$

なお、ここで \hat{n}_α は整数値をとる粒子数そのものを表し、その期待値 $\langle \hat{n}_\alpha \rangle$ がフェルミ分布関数やボーズ分布関数 (1 粒子分布関数) n_α となる。

3. 理想ボーズ気体、理想フェルミ気体において圧力 p と単位体積当たりの内部エネルギー u の間に $p = \frac{2}{3}u$ の関係があることを示せ。
4. 理想フェルミ気体、理想ボーズ気体について、希薄極限 ($n_{\mathbf{k}} \ll 1$) において
- (a) 古典理想気体の状態方程式を再現することを示せ。
 - (b) 古典理想気体のエントロピーの表式を再現することを示せ。
5. 波数 k の光子を、エネルギー $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar c |\mathbf{k}|$ (c : 光速) をもつボーズ粒子と考えると空洞輻射 (光子気体) を取り扱う。
- (a) 光子の化学ポテンシャルは 0 である。その理由を説明せよ。
 - (b) ボーズ分布関数からプランクの輻射公式を導け。

第6章 ボーズ・アインシュタイン凝縮

6.1 準備

スピンを持たない理想ボーズ気体を考える。まず、絶対零度で実現するこの系の基底状態がどのようなものか考えてみよう。基底状態では全系のエネルギーを最低にしなくてはならないが、ボーズ粒子の場合一つの状態にいくつでも粒子が入れるから、すべての粒子が $\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$ の1粒子状態に入ればよい。すなわち、基底状態は $|n_{\mathbf{k}=0} = N, n_{\mathbf{k} \neq 0} = 0\rangle$ と表せる。この状態では、 $\mathbf{k} = 0$ の1粒子状態の波動関数が系のすべてを支配し、マクロなスケールで「コヒーレント（位相のそろった）」な状態が実現しているといえる。このように、マクロな数の粒子が $\mathbf{k} = 0$ の一粒子状態に入っている状態をボーズ・アインシュタイン凝縮状態と呼ぼう。

次に、高温では μ が有限の負の値である限り、ボーズ分布関数 (5.44) は $O(1)$ なので、 $\mathbf{k} = 0$ を含むすべての状態に同程度の割合で分布し、高温極限では前章で見たとおり古典理想気体に連続的につながる。この間の移り変わりはどのように起きているのだろうか。つまり、ボーズ・アインシュタイン凝縮状態は絶対零度でしか実現しないのか？それとも有限の温度で相転移がおきるのだろうか？

さて、これからの計算に実際に必要になる量は、全粒子数

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (6.1)$$

内部エネルギー

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (6.2)$$

など $\sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}})$ の形をした量である。波数 k の許される値は (5.9) で与えられ、 L が巨視的な場合ほとんど連続とみなせるから、デバイモデルや空洞輻射の計算にならって和を積分に変換する事を考えよう。(3.118) から (3.122) に至る計算と同様にして、この和は次のように書き換えられる。

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) = V \sum_{\alpha} \int \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (6.3)$$

ここで、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ であるから、

$$k = \frac{\sqrt{2m\epsilon_{\mathbf{k}}}}{\hbar}, \quad dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon_{\mathbf{k}}}} d\epsilon_{\mathbf{k}} \quad (6.4)$$

に注意すると、

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) = L^3 \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} f(\epsilon) d\epsilon \quad (6.5)$$

となる。ここで、積分変数 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ を ϵ に名前を変えた。さらに、単位体積あたりの 1 粒子状態密度 $D(\epsilon)$ を

$$D(\epsilon) = \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} \quad (6.6)$$

で定義すると

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) = V \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (6.7)$$

となる。

$$VD(\epsilon)d\epsilon \quad (6.8)$$

は体積 V の系で、エネルギー $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ をもつ 1 粒子状態の数を表す。

6.2 臨界温度

まず、十分高温のときを考えよう。 $\mu < 0$ とすると $n(\epsilon)$ は ϵ の有界でなめらかな関数なので

$$N = \sum_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)) - 1} \quad (6.9)$$

$$= V \int_0^{\infty} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = V \int_0^{\infty} n(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \quad (6.10)$$

が成り立つ。これを満たすように $\mu(T)$ が温度 T の関数として定まるはずである。

この式から、 μ の温度依存性がおおよそどうなっているか読み取ってみよう。まず、 T や μ を独立に変えた時、 N がどのように変わるかを見ることにする。(6.10)において、5.5節で示したように $\mu < 0$ で、積分範囲から $\epsilon > 0$ なので、常に $\epsilon - \mu > 0$ であることに注意すると、 μ 一定のまま温度 T を下げると、 N は減少することがわかる。一方、 T を一定にして μ を増やしたときは N は増加する。 N は実際は一定な訳だから、温度 T が下がったら μ を増加させて、温度の低下による N の減少を補わなければならない。ところが $\mu < 0$ なので、 μ を 0 以上に増やすことはできない。そこで、 $\mu = 0$ とおいた時の粒子数が有限であれば、粒子数にも上限 $N_{\max}(T)$ があることになってしまう。実際には粒子数は決まっているから、これは奇妙だがとりあえず $\mu = 0$ とおいたときの $N(= N_{\max})$ を計算してみよう。この時の分布関数は図 6.1 に示すようになっている。

$$\begin{aligned} N_{\max}(T) &= V \int_0^{\infty} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = V \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m^3\epsilon}{2\pi^4\hbar^6}} \frac{d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\ &\quad \beta\epsilon = x \text{ において} \\ &= V \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}} (k_{\text{B}}T)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1} = V \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \end{aligned} \quad (6.11)$$

ただし、 $\zeta(z)$ はリーマンの ζ 関数であり、付録 C に与えるように

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \simeq 2.612 \quad (6.12)$$

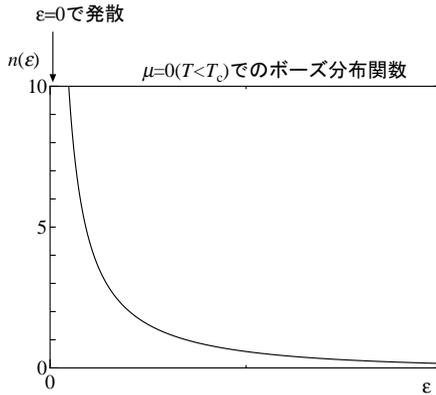


図 6.1: $\mu = 0$ の時のボース分布関数

である¹。この結果から $N_{\max}(T)$ は温度と共に減少することがわかる。 N は決まっているわけだから、温度を下げてゆき、ある温度 T_c 以下で、元々あった粒子数 N より $N_{\max}(T)$ が小さくなってしまったら、ここまでの議論が破綻し何かがおきることが予想される。このような温度 T_c は

$$N_{\max}(T_c) = V \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = N \quad (6.13)$$

から定まる。こうなる温度 T_c を臨界温度と呼ぶ。

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \sim \frac{2\pi\hbar^2}{ma^2} \quad (6.14)$$

これはおよそ粒子の熱的ドブロイ波長 (5.60) が、平均粒子間隔程度になる温度に等しい。従って、 $T < T_c$ では量子性が重要になる。

¹値は数値計算による。

6.3 ボーズ・アインシュタイン凝縮状態

$T < T_c$ で起きていることは、絶対零度で起きていることと似ているはずである。絶対零度では最低エネルギー状態 $k = 0$ にマクロな数 N の粒子がすべて入っているのだから、 $0 < T < T_c$ では最低エネルギー状態 $k = 0$ に、すべての粒子ではないにせよマクロな数 N_0 個の粒子が入っていると考えてみよう。 $N_0 \equiv n_{k=0}$ を凝縮粒子数と呼ぶ。また、 N_0 がマクロな数であると言うことは、 $n_0 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N}$ は熱力学的極限で有限であることを意味している。この n_0 を凝縮粒子密度と呼ぶ。このような状態を想定すると、(6.9) の和の中で $k = 0$ の項は $O(N)$ で極端に大きいので、この項を含めて和を積分に直すことは慎重でなくてはならない。そこでこの項を特別扱いし

$$N = N_0 + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (6.15)$$

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \quad (6.16)$$

と書くことにする。 μ を 0 に近づければ N_0 はいくらでも大きくできることに注意しよう。 μ が 0 に近ければ $|\beta\mu| \ll 1$ なので (6.16) の指数関数をテーラー展開して最低次の項を取るだけでも厳密性を失わない。従って

$$N_0 = \frac{1}{-\beta\mu} \quad (6.17)$$

と書ける。逆に言えば、化学ポテンシャルは

$$\mu = -\frac{1}{N_0\beta} = -\frac{1}{n_0 N\beta} \quad (6.18)$$

となる。 $T < T_c$ では凝縮粒子密度 $n_0 (> 0)$ は有限なので、化学ポテンシャルは $O(1/N)$ の非常に小さい量であることがわかる。

励起状態に入っている粒子数は (6.15) の第 2 項であり

$$N_e = \sum_{k \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (6.19)$$

で与えられるが、この和の評価においては $\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$ の項の寄与は含めなくてよいので、熱力学的極限 $N \rightarrow \infty$ では $\mu = 0$ とおいて、積分に置き換えてかまわない。するとこの表式は (6.11) の N_{\max} の表式と同じになるので、

$$N_e = N_{\max}(T) = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (6.20)$$

と評価できる²。 $T = T_c$ ではこれが全粒子数 N に等しくなるので

$$N = N_{\max}(T_c) = V \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (6.21)$$

である。(6.20) と (6.21) の比をとると

$$\frac{N_e}{N} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.22)$$

が得られる。これより、凝縮粒子数は

$$N_0 = N - N_e = N \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (6.23)$$

となり、凝縮粒子密度 n_0 は図 6.2 に示すように

$$n_0 = \frac{N_0}{N} = \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (6.24)$$

という温度依存性を示すことが分かる。

$T < T_c$ では、励起状態に收容しきれない粒子がマクロな数存在する。このため、励起状態 ($\mathbf{k} \neq 0$) に入りきれない分はすべて最低エネルギー状態 ($\mathbf{k} = 0$) に收容される³。これが有限温度のボーズ・アインシュタイン凝縮状態である。 $\mathbf{k} = 0$ の粒子は系から出し入れしてもエネルギーが変わらない。また、巨視的な数の粒子が入っている最低エネルギー状態の波動関数をゆっくり平面波的に

²実際のところ、この積分が収束するということは、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$ での発散は積分の値に寄与していない事を意味している。

³これが可能であるためには μ が $O(N^{-1})$ になっていなくてはならないわけである。

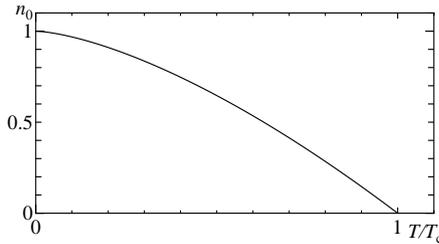


図 6.2: 凝縮粒子密度の温度依存性

空間変化させることによって巨視的な流れのある状態を作ることができる。こういったことから、ボーズ・アインシュタイン凝縮状態によって超流動状態を記述することができるように思える。しかし、実際に超流動状態が安定に実現するには粒子間の相互作用が必要であることが分かっている。

色々な原子についてボーズ・アインシュタイン凝縮の臨界温度を評価してみよう。

1. 液体 ^4He

原子数密度はほぼ 2.2×10^{28} 個/ m^3 である。これより

$$\begin{aligned}
 T_c &= \left(\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta(3/2)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi m k_B} \\
 &= \left(\frac{2.2 \times 10^{28}}{2.61} \right)^{\frac{2}{3}} \\
 &\quad \times \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{2\pi \times 4 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23}} \\
 &\simeq 3\text{K}
 \end{aligned} \tag{6.25}$$

ただし、核子 1 個の質量: 1.67×10^{-27} kg とした。これは ^4He の超流動転移温度に近い。

2. ^{87}Rb 気体

気体を極端な低温にすることは、レーザー冷却と蒸発冷却と呼ばれる方法を用いて可能になった。実際に 1995 年にコロラド大学のグループが ^{87}Rb 原子気体のボーズ凝縮を実現し、2001 年度のノーベル物理学賞を受けた。いくらボーズ粒子であるとは言っても、この様な原子量の大きい原子がボーズ・アインシュタイン凝縮を起こすのではないかなどと、筆者の学生時代に教員に質問したら、物理的センスのない質問と一蹴されたのではないかと思われるが、現在では他の様々な原子でも実現し、物理学の花形の分野の一つとなっている。この実験では原子数密度は 10^{20} 個/ m^3 程度で密度が低い。このことはこの系が理想気体に近いことを示している。 T_c を評価すると

$$T_c = \left(\frac{10^{20}}{2.61} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{2\pi \times 87 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23}} \simeq 4 \times 10^{-7} \text{K} \quad (6.26)$$

となる。なお、実際の実験状況ではこの系はポテンシャルによって閉じ込められているので、体積一定の系ではない。閉じ込めポテンシャルを調和型とした場合の計算は演習問題としたので各自試みてほしい。

6.4 熱容量

物理的な測定量として、熱容量 C の温度依存性を評価しておこう

1. 臨界温度以下 ($T \leq T_c$)

まず内部エネルギー $U(T)$ を評価しよう。凝縮状態にある粒子のエネルギーは 0 なので、内部エネルギーに寄与しない。励起状態にある粒子の寄与を計算するに当たっては、 $\mu = 0$ とおいてよいので、

$$U(T) = V \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \quad (6.27)$$

と与えられる。これより熱容量は

$$\begin{aligned}
 C(T) &= \frac{\partial U(T)}{\partial T} = V \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\
 &= V \frac{\partial \beta}{\partial T} \int_0^\infty -\frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2} = \frac{V}{T^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2} \quad (6.28)
 \end{aligned}$$

と書ける。 $D(\epsilon)$ の具体的な形を代入して、

$$\begin{aligned}
 C(T) &= \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon} d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2} \\
 &= V k_B \sqrt{\frac{m^3 (k_B T)^3}{2\pi^4 \hbar^6}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{5}{2}} e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (\beta\epsilon = x \text{ とおいた}) \\
 &\int_0^\infty \frac{x^{\frac{5}{2}} e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{15\sqrt{\pi}}{8} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \text{ を用い} \\
 &= V k_B \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (6.29)
 \end{aligned}$$

となる。(6.21) を用いると

$$C = N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \simeq 1.926 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} N k_B \quad (6.30)$$

となるので、熱容量は温度の $3/2$ 乗に比例することが分かる。

2. 臨界温度以上 ($T \geq T_c$)

一般の温度での熱容量の具体的な評価には数値計算が必要になる。数値計算に適した表式の導出は演習問題 3 に譲る。ただし、 $T \gg T_c$ では古典極限が成り立つので、計算するまでもなく $C \rightarrow \frac{3}{2} N k_B$ となる。また、演習問題 3(b) の結果より、 $T = T_c$ で熱容量は連続的に変化することが分かる。数値計算の結果を図にしたものが図 6.3 である。

これに対し、実際の ${}^4\text{He}$ の熱容量は超流動転移点近傍で図 6.4 のように λ の文字を左右逆さにしたような温度依存性を示す。このため、この転移温度をラムダ点と呼び、 T_λ と表す。熱容量は理想ボーズ気体に比べ強

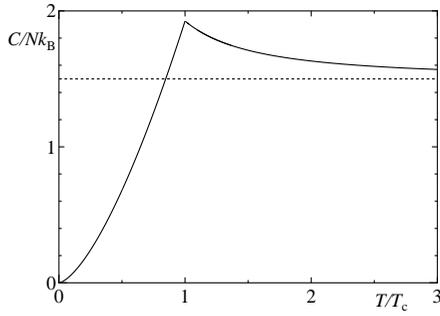


図 6.3: 理想ボーズ気体の熱容量の温度依存性

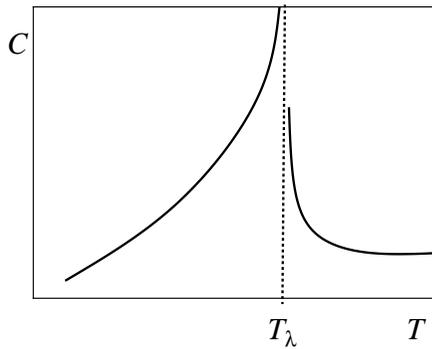


図 6.4: ${}^4\text{He}$ の熱容量の温度依存性 (模式図)

い異常があり、低温で急激に小さくなっていることがわかる。この違いは、 ${}^4\text{He}$ において粒子間の相互作用が重要になり、超流動相に入ると急激にエントロピーが減少し秩序が形成されることを反映している。

演習問題 6

1. 1次元、2次元の理想ボーズ気体について

- (a) それぞれ単位長さ・面積あたりの1粒子状態密度 $D(\epsilon)$ を求め、 ϵ の関数として概略を図示せよ
- (b) ボーズ・アインシュタイン凝縮が起きるかどうか判定し、起きる場合は臨界温度を求めよ。

2. 次の関数 $\phi(z, s)$ を変形されたツェータ関数 (アペル関数) と呼ぶ。

$$\phi(z, s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n^z},$$

これについて、次の関係を証明せよ。

$$\phi(z, 1) = \zeta(z), (\zeta(z) \text{ は Riemann のツェータ関数})$$

$$\phi(z, e^y) = \frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^{\infty} \frac{x^{z-1} dx}{e^{x-y} - 1}, (\text{積分表示})$$

$$\frac{\partial \phi(z, e^y)}{\partial y} = \phi(z - 1, e^y),$$

3. (a) 3次元の理想ボーズ気体の $T > T_c$ での熱容量が前問の $\phi(z, s)$ を用い、 $s = e^{\beta\mu}$ をパラメータとして次の式で与えられることを示せ。

$$c = \frac{C}{Nk_B} = \frac{3}{4} \left\{ \frac{5\phi(5/2, s)}{\phi(3/2, s)} - \frac{3\phi(3/2, s)}{\phi(1/2, s)} \right\} \quad (6.31)$$

$$t = \frac{T}{T_c} = \left(\frac{\phi(3/2, 1)}{\phi(3/2, s)} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6.32)$$

- (b) 熱容量が $T = T_c$ の上下で連続であることを示せ。
- (c) 公式 (1)(2) を用いて数値計算することにより、全温度領域にわたって c と t の関係を正確に図示せよ。

4. 実際の ^{87}Rb のボーズ凝縮の実験では、 ^{87}Rb ガスは 3 次元の調和ポテンシャルによって空間的に閉じこめられている。粒子数を N 、調和振動の振動数を ω とし、以下の問いに答えよ。ただし、 $\hbar\omega \ll k_B T$ とし、励起状態については和を積分に直してよい。
- (a) 1 粒子状態密度 $D(\epsilon)$ を求めよ。
 - (b) 温度 T で励起状態に収容できる粒子数の上限 N_{\max} を求め、臨界温度 T_c を求めよ。
 - (c) 温度 $T (< T_c)$ で、基底状態に落ち込んでいる原子の数 N_0 を求めよ。
 - (d) $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 2\pi\nu$ とする。 $\nu = 200\text{Hz}$ のとき、 $T_c = 1\mu\text{K}$ になるためには、何個の原子を閉じ込める必要があるか。

第7章 縮退フェルミ気体

7.1 フェルミ分布関数の特徴

まず、低温におけるフェルミ分布関数の大まかな振る舞いを見てみよう。要所所の極限としては、

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \begin{cases} \rightarrow 0 & \epsilon - \mu \rightarrow \infty \\ \rightarrow 1 & \epsilon - \mu \rightarrow -\infty \\ = 1/2 & \epsilon = \mu \end{cases} \quad (7.1)$$

を押さえておこう。特に、十分低いエネルギーの状態の占拠数はボーズ分布のように大きくはならず、1に近づくことに注意しよう。ちょうど $\epsilon = \mu$ のところで0.5になり、十分に高いエネルギーでは0に近づく。 $n(\epsilon)$ は $\beta(\epsilon - \mu)$ だけの関数なので、温度が上がって β が小さくなると ϵ の関数としてみた時の変化が緩やかになる。この様子を図7.1に表す。

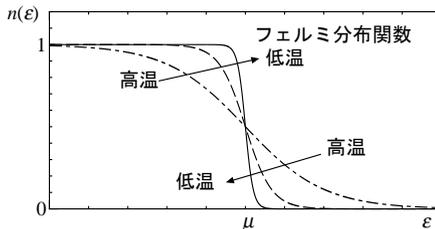


図 7.1: フェルミ分布関数

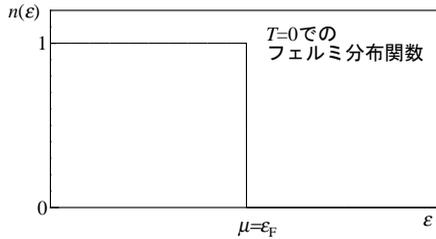


図 7.2: 絶対零度でのフェルミ分布関数

7.2 絶対零度 $T = 0$ での性質

具体的な計算は、まず、一番簡単な絶対零度 $\beta \rightarrow \infty$ の状態から始めよう。このときは図 7.2 に示すように

$$\begin{aligned} \epsilon > \mu \quad n(\epsilon) &= 0 \quad \text{空} \\ \epsilon < \mu \quad n(\epsilon) &= 1 \quad \text{ぎっしり詰まっている} \end{aligned} \tag{7.2}$$

となる。それぞれの状態には 1 個の粒子しか入れないので、1 つ 1 つの状態にエネルギーの低い方から順に 1 個ずつ粒子を詰めていった状態が基底状態になる。絶対零度でも高いエネルギーの 1 粒子状態まで粒子が詰まってしまうことに注意しよう。この状態をフェルミの海 (Fermi sea) と呼ぶ。また、絶対零度での化学ポテンシャル $\mu(T = 0)$ をフェルミエネルギー ϵ_F と呼ぶ。基底状態では、 $\epsilon_k = 0$ の状態から $\epsilon_k = \epsilon_F$ の状態まで粒子が詰まっていることになる。このエネルギー ϵ_F に対応する温度 $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$ をフェルミ温度と呼ぶ。運動量空間 (または波数空間) で見ると、 $\epsilon_k = \epsilon_F$ で表されるフェルミの海の表面は一つの面 (球面) になる。これをフェルミ面と呼ぶ¹。また、対応する運動量 $p_F = \sqrt{2m\epsilon_F}$ をフェルミ運動量、対応する速度 $v_F = \frac{p_F}{m}$ をフェルミ速度、対応する波数 $k_F = \frac{p_F}{\hbar}$ をフェルミ波数と呼ぶ。運動量空間 (または波数空間) で見ると、図 7.3 のように、フェルミの海は $|p| < p_F$ ($|k| < k_F$) の球の内部を表すことになるので、これをフェルミ球と呼ぶ。

¹ここでは自由粒子を扱っているので球面になるが、一般に固体中の電子を考える時は結晶構造を反映してフェルミ面は球面になるとは限らない。

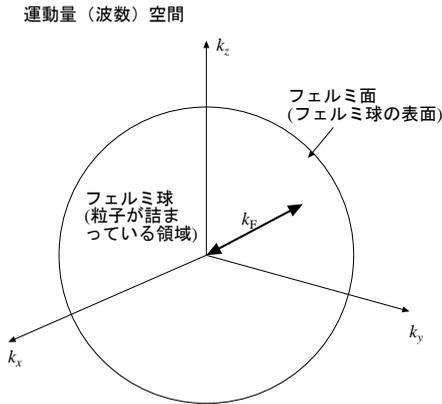


図 7.3: フェルミ球

また、実際の運動量空間は3次元であるが、運動量を1次元的に表して、 ϵ_k と k の関係 (分散関係) を表す図の中に、どこまで粒子が詰まっているかを図 7.4 のように描き表すとイメージがとらえやすいことがある。

自由フェルミ気体として近似できる系の典型的な例としては、固体中の自由電子、中性子星や白色矮星といった高密度星、液体 ^3He などがある。もちろん実際の系では粒子間の相互作用が重要になって興味深い現象が多々現れるわけだが、そのような場合を考察する出発点として、まず自由フェルミ粒子系を理解することが重要である。

これらの重要な例の多くはスピン $1/2$ を持つので、以下ではスピン $1/2$ の場合に話を限っていくつかの基本的な物理量を求めてみよう。この場合、各粒子のスピンの z 成分 S^z は $+1/2$ または $-1/2$ の二つの値を取り得る。

1. 粒子数とフェルミエネルギー

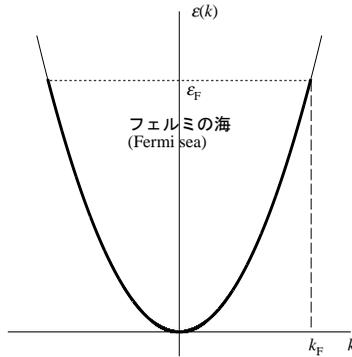


図 7.4: 自由フェルミ粒子の分散関係と絶対零度でのフェルミ分布

全粒子数は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 N &= 2 \times \sum_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2 \times \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F} 1 + 2 \times \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} > \epsilon_F} 0 \\
 &= 2 \times V \int_0^{\epsilon_F} 1 \cdot D(\epsilon) d\epsilon
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

ここで $D(\epsilon)$ はスピンの z 成分 S^z を $+1/2$ または $-1/2$ に固定した場合の単位体積あたりの 1 粒子状態密度であり、スピンのないボーズ粒子について求めた (6.6) と同じである。これを、スピンあたり・単位体積あたりの状態密度と呼ぶ。実際には、同じ運動量でもスピンの異なる状態があるので、同じ運動量の状態には S^z の異なる 2 つの粒子が入れる。このため、全体に 2 がかかっている。

従って、(7.3) は次のように計算できる。

$$\begin{aligned}
 N &= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = 2V \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} d\epsilon \\
 &= \frac{4}{3} V \sqrt{\frac{m^3 \epsilon_F^3}{2\pi^4 \hbar^6}}
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

これより、フェルミエネルギー ϵ_F は

$$\epsilon_F = \left(\frac{3N}{4V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{(2\pi^4 \hbar^6)^{\frac{1}{3}}}{m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.5)$$

フェルミ温度 T_F は

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \quad (7.6)$$

となる。フェルミ温度はほぼ熱的ドブロイ波長 (5.60) が粒子間の平均間隔程度になる温度であることに注意しよう。ボーズ粒子系ではこの温度でボーズ・アインシュタイン凝縮という相転移が起きたわけだが、フェルミ粒子系では相転移は起きない。しかし、この温度より十分低い温度では古典粒子系とは全く異なる量子系特有の現象を示す。 $T \ll T_F$ でのフェルミ気体を縮退フェルミ気体と呼び、このような低温のフェルミ気体は「フェルミ縮退している」という。

フェルミ波数 k_F 、フェルミ運動量 p_F 、フェルミ速度 v_F は

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{p_F^2}{2m} \quad (7.7)$$

より

$$k_F = \frac{p_F}{\hbar} = \frac{mv_F}{\hbar} = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.8)$$

で与えられる。 k_F はほぼ粒子の平均間隔の逆数に対応することに注意しよう。

また、(7.8) を簡便に導くには、次のような計算の仕方もある。波数空間で半径 k_F のフェルミ球の中に $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ あたり 2 個 (スピンが 2 通りあることに注意) の粒子が詰まることになるので、粒子数は

$$N = 2 \times \frac{\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right)}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (7.9)$$

である。これを k_F について解くと (7.8) が得られる²。

アルカリ金属中の自由電子の ϵ_F をおおざっぱに評価すると 1eV 程度になり、 T_F は 10^4K 程度である。(この値は高校物理程度で常識的に知っている数値から評価可能である。各自試みてみよう。)

このことから、室温程度では電子間相互作用を無視すれば金属中の自由電子はフェルミ縮退した理想フェルミ気体とみなせる。 $T \gtrsim T_F$ の高温では金属は熔けてしまうので、實際上金属中の自由電子については古典的な領域はあまり意味がない。

2. 内部エネルギー

絶対零度での内部エネルギーはこの系の基底状態のエネルギーである。これを U_0 と書くと、これはフェルミ球の中にある電子のエネルギーの和なので、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} U_0 &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2 \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F} \epsilon_{\mathbf{k}} = 2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \cdot D(\epsilon) d\epsilon \\ &= 2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} d\epsilon = \frac{4}{5} V \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}} \epsilon_F^{\frac{5}{2}} \\ &= \frac{N \pi^{\frac{4}{3}} 3^{\frac{5}{3}} \hbar^2}{10m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{5} N \epsilon_F \end{aligned} \quad (7.10)$$

これは粒子数を一定にして体積を圧縮すると増大するので、理想フェルミ気体は絶対零度でも有限の圧力がある³。これを縮退圧という。それを評価してみよう。

3. 圧力 P

$$\begin{aligned} P &= - \frac{\partial U_0}{\partial V} = - \frac{\partial}{\partial V} \frac{N \pi^{\frac{4}{3}} 3^{\frac{5}{3}} \hbar^2}{10m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{2}{3} \frac{\pi^{\frac{4}{3}} 3^{\frac{5}{3}} \hbar^2}{10m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} = \frac{2U}{3V} \end{aligned} \quad (7.11)$$

²ただし、この方法は、分散関係に異方性のある場合には使えない。

³ボーズ粒子や古典粒子では $T = 0$ では $U = 0$ なので絶対零度では圧力は 0 である。

最後の等号は5章の演習問題3でフェルミ、ボーズの別にかかわらず一般の温度で成り立つことが示されているが、ここでは絶対零度のフェルミ気体について具体的に確認したことになる。

縮退圧が重要になる例として、高密度星がある。一般に重力だけ考えると星はつぶれてしまうので、重力に抗してつぶれないためにはなんらかの支える力が必要である。恒星は光の輻射圧や気体圧によって支えられている。これに対し、白色矮星では電子の縮退圧、中性子星では中性子の縮退圧によって支えられていると考えられている⁴。

中性子星を一樣な中性子の縮退フェルミ気体とみなす描像に基づき、中性子星の安定性についておおざっぱな評価をしてみよう。中性子星のエネルギーは中性子の中性子の縮退フェルミ気体としての基底エネルギー E_F と重力エネルギー E_G の和として与えられるとしよう。 E_F は上で計算した U_0 であるから $O(1)$ の係数を除き、

$$E_F \sim \frac{N\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \sim \frac{M^{\frac{5}{3}}\hbar^2}{m^{\frac{8}{3}}R^2} \quad (7.12)$$

で与えられる。ここで、中性子星の半径を R とした。 m は中性子の質量、 N は中性子の数、 $M = mN$ は中性子星全体の質量である。

E_G は $O(1)$ の係数を除き、

$$E_G \sim -G\frac{M^2}{R} \quad (7.13)$$

と評価できる。ここで、 G は万有引力定数である。これより、中性子星の全エネルギー E は $E = E_G + E_F$ で与えられる。実際の中性子星の半径はこれを最小にするように決まっていると考えられるので、

$$\frac{\partial E}{\partial R} = -\frac{2M^{\frac{5}{3}}\hbar^2}{m^{\frac{8}{3}}R^3} + G\frac{M^2}{R^2} = 0 \quad (7.14)$$

⁴これはおおざっぱな話であって、これらの高密度星（特に中性子星）は実際にはさらに複雑な構造を持っていることが分かっている。

を満たさなくてはならない。従って

$$RM^{\frac{1}{3}} \sim \frac{\hbar^2}{m^{\frac{8}{3}}G} \sim 10^{14} \text{m} \cdot \text{kg}^{\frac{1}{3}} \quad (7.15)$$

が得られる。右辺は自然定数だけで決まっていることに注意しよう。例えば、太陽質量 $M \sim 2 \times 10^{30} \text{kg}$ 程度の質量を持つ中性子星については $R \sim 10^4 \text{m} \sim 10 \text{km}$ となり、密度は $\rho \sim 10^{18} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 10^9 \text{ton} \cdot \text{cm}^{-3}$ と極めて高密度の状態が実現していることが分かる。

フェルミエネルギー、フェルミ温度は

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \sim 10^{-11} \text{J} = 10^8 \text{eV} \\ T_F &= \frac{\epsilon_F}{k_B} \sim 10^{12} \text{K} \end{aligned} \quad (7.16)$$

で与えられる。観測によると中性子星の表面温度は 10^6K 程度であり、ここで得られたフェルミ温度に比べて極めて低い。従って、縮退フェルミ気体と見なした評価はつじつまが合っている。

7.3 パウリ常磁性

フェルミ粒子は $S = 1/2$ のスピン S を持っているので、一般に磁気モーメントを持っている。ここでは特に金属中の自由電子を想定し、スピンによる帯磁率を計算してみよう。3.3 節で述べたように、電子スピンの磁気モーメントはスピン S に比例し $\mu = -g\mu_B S$ で与えられる。ここで μ_B はボーア磁子である。電子スピンと磁場 H との相互作用のエネルギーはゼーマンエネルギー

$$H_Z = -\mu \cdot H = g\mu_B S \cdot H \quad (7.17)$$

で与えられる。今、磁場方向を z 軸にとり、 $H = H\hat{z}$ とおく。

1 粒子エネルギー $\epsilon_\sigma(\mathbf{k})$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) は図 7.5 に示すように、磁場によって

$$\uparrow \text{ スピンの電子 } (S_z = \frac{1}{2}) : \epsilon_\uparrow(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) + \frac{g\mu_B H}{2} \quad (7.18)$$

$$\downarrow \text{ スピンの電子 } (S_z = -\frac{1}{2}) : \epsilon_\downarrow(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \frac{g\mu_B H}{2} \quad (7.19)$$

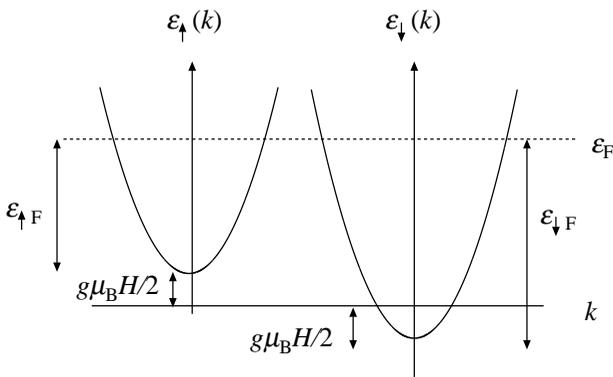


図 7.5: 磁場中の↑スピンと↓スピンの電子のつまり方

のように、磁場に比例して変化する。↑スピンの電子と↓スピンの電子で ϵ_F (フェルミの海の海面) は共通であるが、フェルミの海の底の位置が変わっているため↑スピンの電子と↓スピンの電子の数が異なる。図 7.5 から分かるように、 $T = 0$ で粒子が詰まっている領域はそれぞれ

$$\uparrow \text{スピンの電子} : -\frac{\mu_B H}{2} < \epsilon_{\uparrow}(k) = \epsilon(k) + \frac{g\mu_B H}{2} < \epsilon_F \quad (7.20)$$

$$\downarrow \text{スピンの電子} : \frac{\mu_B H}{2} < \epsilon_{\downarrow}(k) = \epsilon(k) - \frac{g\mu_B H}{2} < \epsilon_F \quad (7.21)$$

で与えられる。 $\epsilon(k)$ についての条件に直すとそれぞれ

$$\uparrow \text{スピンの電子} : 0 < \epsilon(k) < \epsilon_F - \frac{g\mu_B H}{2} \equiv \epsilon_{F\uparrow} \quad (7.22)$$

$$\downarrow \text{スピンの電子} : 0 < \epsilon(k) < \epsilon_F + \frac{g\mu_B H}{2} \equiv \epsilon_{F\downarrow} \quad (7.23)$$

で与えられる。従って、↑スピンの電子、↓スピンの電子それぞれの数 N_{\uparrow} 、 N_{\downarrow} は

$$N_{\uparrow} = V \int_0^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon, \quad N_{\downarrow} = V \int_0^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \quad (7.24)$$

で与えられる。⁵

⁵ $D(\epsilon)$ は $\epsilon_{\uparrow}(k)$ や $\epsilon_{\downarrow}(k)$ でなく $\epsilon(k)$ を用いて計算した状態密度であることに注意

これより、全粒子数 N を求め、それからフェルミエネルギー ϵ_F を求めよう。ただし、ゼーマンエネルギー $g\mu_B H$ は ϵ_F に比べて十分小さいものとし、 $O(H^1)$ まで求めることにする。 $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ より

$$\begin{aligned} N &= V \int_0^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon + V \int_0^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \\ &= V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + V \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \\ &\quad + V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + V \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \end{aligned}$$

が得られる。第2項、第4項では積分は $\epsilon \simeq \epsilon_F$ に限られるので、 $D(\epsilon)$ を一定値 $D(\epsilon_F)$ で置き換えてかまわない事に注意すると

$$\begin{aligned} N &= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + VD(\epsilon_F)(-g\mu_B H/2 + g\mu_B H/2) \\ &= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \end{aligned} \quad (7.25)$$

この表式は磁場のない時と同じなので ϵ_F は磁場 H について $O(H^1)$ では変化しないことが分かる。

次に磁化 M を求める。やはり、 H について $O(H^1)$ まで求めることにすると、

$$\begin{aligned} M &= -\frac{g\mu_B}{2} N_\uparrow + \frac{g\mu_B}{2} N_\downarrow = -\frac{g\mu_B}{2} (N_\uparrow - N_\downarrow) \\ &= -V \frac{g\mu_B}{2} \left(\int_0^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \right) \\ &= -V \frac{g\mu_B}{2} \int_{\epsilon_F + g\mu_B H/2}^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \\ \epsilon \simeq \epsilon_F \text{ では、} D(\epsilon) &\text{ を } D(\epsilon_F) \text{ で置き換えてかまわないので} \\ &= V \frac{g\mu_B}{2} D(\epsilon_F) g\mu_B H = V \frac{(g\mu_B)^2}{2} D(\epsilon_F) H \end{aligned} \quad (7.26)$$

となる。これより帯磁率 χ を求めると

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = V \frac{(g\mu_B)^2}{2} D(\epsilon_F) \quad (7.27)$$

が得られる。金属の帯磁率に対するこのようなスピンからの寄与をパウリ帯磁率と呼ぶ。わずかな磁場ではフェルミ面近傍しか変化しないため、帯磁率はフェルミ面での状態密度だけで定まることに注意しよう。

系全体のフェルミ面での状態密度 $VD(\epsilon_F)$ がどのような量で決まるか確認しておこう。(6.6) に $\epsilon = \epsilon_F$ を代入すると、

$$\begin{aligned} VD(\epsilon_F) &= V \sqrt{\frac{m^3 \epsilon_F}{2\pi^4 \hbar^6}} \\ \frac{N}{V} &= \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \text{ を用いると} \\ &= N \frac{3m}{2k_F^2 \hbar^2} \end{aligned} \quad (7.28)$$

k_F は平均粒子間隔の逆数で決まるので、金属中の電子では物質によって大差はない。一方、金属中の電子は相互作用の影響で大きな有効質量を持つことがある。従って、フェルミ面での状態密度は電子の有効質量を反映しているといえる。また、ここで $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ を使うと

$$VD(\epsilon_F) = N \frac{3}{4\epsilon_F} \quad (7.29)$$

すなわち 1 粒子あたり $\frac{1}{\epsilon_F}$ 程度とみなせる。おおざっぱに、 $\epsilon = 0$ から ϵ_F までの間に一様に状態が存在するとして評価しても $O(1)$ の定数を除き正しい値が得られることになる。⁶

7.4 低温比熱 ($T \ll T_F$)

フェルミ気体のもう一つの重要な特徴は熱容量の振る舞いに現れる。金属電子については、通常温度では常に $T \ll T_F$ ではあるが、熱容量を計算するためには有限温度の取り扱いが必要である。

⁶ ボーズ粒子の場合は $\epsilon = 0$ 近傍という特別な点での状態密度が重要になるので、こういう評価の仕方は役に立たない。

有限温度では、粒子の分布はフェルミ分布関数

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad (7.30)$$

に従う。 $n(\epsilon)$ の ϵ 依存性は図 7.1 のようになっていることを思いだそう。すなわち、 $T = 0$ では $\epsilon \simeq \mu$ で 1 から 0 に飛ぶ階段関数だが、有限温度では、 $k_B T (\ll \mu \simeq \epsilon_F)$ 程度の幅にわたって連続的に 1 から 0 へ移り変わる。このような分布関数の変化を反映した低温での物理量の振るまいを調べるには、次のゾンマーフェルト展開を用いるのが便利である。証明は付録 D にゆずる。

$$\int_0^\infty f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \simeq \int_0^\mu f(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 f'(\epsilon_F) \quad (0 \leq k_B T \ll \mu) \quad (7.31)$$

ここで、 $f(\epsilon)$ は ϵ のゆっくり変化する関数である。

1. 化学ポテンシャル

まず、粒子数 N が温度によって変わらないことを利用して μ を温度の関数として定めよう。有限温度で計算した粒子数

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2V \int_0^\infty D(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \quad (7.32)$$

と、絶対零度で計算した粒子数

$$N = 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon)d\epsilon \quad (7.33)$$

を等しいと置くと、次の関係が成り立つ。

$$\int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\infty D(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \quad (7.34)$$

右辺は、(7.31) で $f(\epsilon) = D(\epsilon)$ とおくと、次のように展開できる。

$$\int_0^\infty D(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\mu D(\epsilon)d\epsilon + D'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \quad (7.35)$$

従って

$$\int_\mu^{\epsilon_F} D(\epsilon)d\epsilon = D'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \quad (7.36)$$

が得られる。十分低温では μ は ϵ_F とさほど変わらないはずだから、積分区間 $[\mu, \epsilon_F]$ では $\epsilon \simeq \epsilon_F$ である。従って、左辺の積分内では $D(\epsilon) \simeq D(\epsilon_F)$ とおいてよいから、

$$(\epsilon_F - \mu)D(\epsilon_F) = D'(\epsilon_F) \frac{\pi^2(k_B T)^2}{6} \quad (7.37)$$

となり、

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2(k_B T)^2}{6} \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} \quad (7.38)$$

が得られる。

2. 内部エネルギー

内部エネルギー $U(T)$ は (5.18) の期待値なので以下のように与えられる。

$$U(T) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2V \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \quad (7.39)$$

(7.31) において $f(\epsilon) = \epsilon D(\epsilon)$ とおくと

$$\begin{aligned} U(T) &= 2V \left\{ \int_0^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\partial(\epsilon D(\epsilon))}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=\epsilon_F} \frac{\pi^2(k_B T)^2}{6} \right\} \\ &= 2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + 2V \left\{ \int_{\epsilon_F}^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon \right. \\ &\quad \left. + (\epsilon_F D'(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)) \frac{\pi^2(k_B T)^2}{6} \right\} \end{aligned} \quad (7.40)$$

が得られる。第1項 $2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon$ は基底状態のエネルギー U_0 である。

第2項の積分 $\int_{\epsilon_F}^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon$ の中では $\epsilon \simeq \epsilon_F$ なので $\epsilon D(\epsilon) \simeq \epsilon_F D(\epsilon_F)$ としてよいので、

$$U(T) = U_0 + 2V \left\{ (\mu - \epsilon_F) \epsilon_F D(\epsilon_F) + (\epsilon_F D'(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)) \frac{\pi^2(k_B T)^2}{6} \right\} \quad (7.41)$$

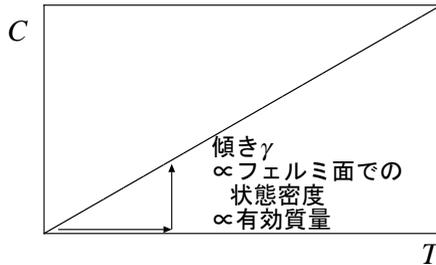


図 7.6: フェルミ気体の熱容量

が得られる。これに (7.38) の μ の表式を代入すると

$$U(T) = U_0 + V \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} D(\epsilon_F) \quad (7.42)$$

が得られる。

3. 熱容量

熱容量 $C(T)$ は内部エネルギー $U(T)$ の温度での微分から次のように得られる

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} V D(\epsilon_F) \cdot T \equiv \gamma T \quad (7.43)$$

この結果から $T \ll T_F$ での理想フェルミ気体の熱容量は図 7.6 にあるように温度 T に比例することが分かる。比例係数 γ は次式で与えられ、パウリ帯磁率と同様フェルミ面での状態密度を直接反映している。

$$\gamma = \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} V D(\epsilon_F) \quad (7.44)$$

典型的なアルカリ金属 1 モルあたりの値がどの程度になるか評価してみよう。状態密度に対する (7.29) と、以前に評価した $T_F \sim 10^4 \text{K}$ を用いる

と、 $O(1)$ の定数を除き

$$\begin{aligned}\gamma &\sim k_B^2 V D(\epsilon_F) \sim k_B \frac{N k_B}{\epsilon_F} \sim \frac{R}{T_F} \\ &\sim \frac{8.3 \text{ J/K mol}}{10^4 \text{ K}} \sim 10^{-3} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \\ &= 1 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}\end{aligned}\tag{7.45}$$

と評価できる。この程度が標準的な値であるが、物質によってはこの 1000 倍くらいの値になることがある。このような物質では電子間の相互作用のため、電子の有効質量が 1000 倍になっていると考えられる。このような物質は「重い電子系」と呼ばれ、近年広く研究されている。

帯磁率と熱容量の係数 γ の比を求めてみよう。

$$\frac{k_B T \chi}{(g\mu_B)^2 (C/k_B)} = \frac{k_B T V \frac{(g\mu_B)^2}{2} D(\epsilon_F)}{(g\mu_B)^2 V \frac{2\pi^2 k_B^2 T}{3k_B} D(\epsilon_F)} = \frac{3}{4\pi^2}\tag{7.46}$$

この値は単なる無次元の定数であり、理想フェルミ粒子と見なせる限り、質量など粒子の物理的性質によらない普遍的な値になる。そこでウィルソン比

$$R = \frac{4\pi^2 k_B T \chi}{3(g\mu_B)^2 (C/k_B)}\tag{7.47}$$

を定義すると、実際の物質で R の 1 からのずれが、理想フェルミ気体からのずれの目安と考えることができる。

低温で熱容量が温度に比例することはおおざっぱには次のように理解することができる。温度 T で励起されている粒子数 ΔN はフェルミ面から $\pm k_B T$ 程度の範囲のエネルギーを持つ粒子なのでおよそ $\Delta N \sim V D(\epsilon_F) \cdot k_B T$ と評価できる。また、これらの粒子は基底状態に比べ 1 個あたり $\Delta E \sim k_B T$ のエネルギーを得ることになる。この様子を模式的に示したのが図 7.7 である。従って、温度 T でのエネルギーの期待値を $U(T) = U_0 + \Delta U(T)$ と書くと、 $\Delta U(T)$ はほぼ $\Delta N \times \Delta E \sim V D(\epsilon_F) \cdot (k_B T)^2$ で

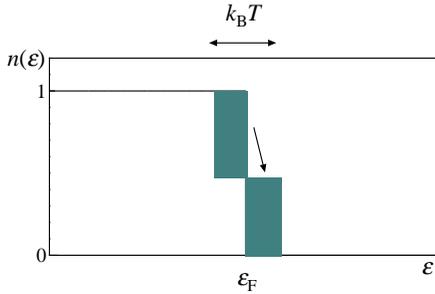


図 7.7: フェルミ粒子の熱容量の物理的な説明。

与えられるので、熱容量 C は

$$C = \frac{\partial U(T)}{\partial T} \sim VD(\epsilon_F) \cdot k_B^2 T \quad (7.48)$$

と評価できる。

これらの結果をこれまでに学んだより単純な系と比較してみよう。

(a) 古典理想気体の熱容量との比較

ここでは、区別のためフェルミ気体の熱容量を C_{Fermi} 、古典理想気体の熱容量を C_{cl} と書く。

$$C_{\text{Fermi}} \sim VD(\epsilon_F) \cdot k_B^2 T \sim \frac{Nk_B^2 T}{\epsilon_F} \sim C_{\text{cl}} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \quad (7.49)$$

1 粒子あたりの状態密度 $\frac{VD(\epsilon_F)}{N} \sim \frac{1}{\epsilon_F}$ なので、 $\frac{k_B T}{\epsilon_F}$ は全部の粒子の内、温度 T で熱的に励起されて「生き返って」いる粒子の割合とみなせる。古典理想気体ではすべての粒子が熱容量に寄与するが、フェルミ気体ではこれらの生き返っている粒子だけが熱容量に寄与する。

(b) 局在常磁性体の帯磁率 (Curie 則 $\chi \sim 1/T$) との比較

ここでは、区別のためフェルミ気体の帯磁率を χ_{Pauli} 、局在常磁性

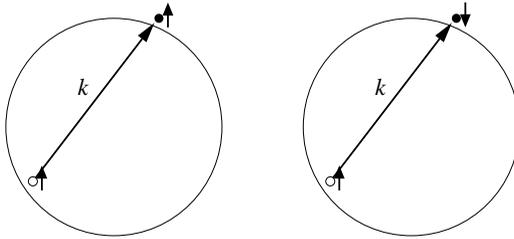


図 7.8: 理想フェルミ気体の様々な低エネルギー励起

体の帯磁率を χ_{Curie} と書く。

$$\chi_{\text{Pauli}} \sim VD(\epsilon_F)(g\mu_B)^2 \sim \frac{N(g\mu_B)^2}{\epsilon_F} \quad (7.50)$$

$$\sim \frac{N(g\mu_B)^2}{k_B T} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \sim \chi_{\text{Curie}} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \quad (7.51)$$

局在常磁性体では、すべての格子点にスピンのあり、それらすべてが帯磁率に寄与するが、フェルミ気体では、全体の $\frac{k_B T}{\epsilon_F}$ の「生き返って」いる粒子の持つスピンだけが帯磁率に寄与することがわかる。

このように、縮退フェルミ気体の特徴的な振る舞いはフェルミ面近傍の生き返っている粒子の寄与として理解できる。

7.5 フェルミ気体の不安定性

自由フェルミ気体のフェルミ面付近には多数の低エネルギー励起状態がある。具体的には基底状態から $\Delta\epsilon$ のエネルギー幅の間にある励起状態の数は $VD(\epsilon_F)\Delta\epsilon$ で与えられる。また、これらの励起は、図 7.8 に示すように、電荷やスピンのに加え、 $\Delta\epsilon$ が小さくても $0 \leq |k| \leq 2k_F$ の範囲の様々な運動量を持っている。これに対し、ボーズ粒子の場合、基底状態から $\Delta\epsilon$ のエネルギー幅の励起状態の数は

$$\int_0^{\Delta\epsilon} VD(\epsilon)d\epsilon \propto \int_0^{\Delta\epsilon} \sqrt{\epsilon}d\epsilon \propto (\Delta\epsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (7.52)$$

であり、 $\Delta\epsilon$ を 0 に近づけると急激に 0 に減少する。また、その運動量も $k = \frac{\hbar}{\sqrt{2m\epsilon}} < \frac{\hbar}{\sqrt{2m\Delta\epsilon}}$ と 0 に近いものしかない。

さらに、現実のフェルミ粒子系では、様々な相互作用がある。例えば、金属中の電子の場合電子間クーロン相互作用、不純物との相互作用、電子格子相互作用などがある。これらの効果を摂動論的に取り扱うことを考えてみる。

ハミルトニアンを $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}_1$ と書こう。ここで、 \mathcal{H}_0 は自由フェルミ気体のハミルトニアンであり、 $\lambda\mathcal{H}_1$ ($\lambda \ll 1$) は上に例にあげたような相互作用を表す摂動ハミルトニアンとする。 λ について、1 次の摂動論の範囲で、 \mathcal{H} の基底状態 $|G\rangle$ は

$$|G\rangle = |G_0\rangle + \lambda \sum_{\alpha \neq G} \frac{\langle \alpha | \mathcal{H}_1 | G_0 \rangle}{E_G^0 - E_\alpha^0} |\alpha\rangle \quad (7.53)$$

と書ける。ここで $|G_0\rangle$ は \mathcal{H}_0 の基底状態すなわちフェルミの海であり E_G^0 は \mathcal{H}_0 の基底状態のエネルギー (7.10) である。また E_α^0 は \mathcal{H}_0 の励起状態 $|\alpha\rangle$ のエネルギーである。自由フェルミ気体のフェルミ面付近には多数の低エネルギー励起状態があるということは、第 2 項の分母が小さい項がたくさんあるということなので、 λ が小さくても摂動項は重要な役割を果たす。つまり、低温で様々な状態に相転移やクロスオーバーを起こすことが期待される⁷。これが固体物理学において低温では超伝導や種々の磁性をはじめとする多様な量子相が実現することの原因である。いわば、フェルミ気体の基底状態はこれらの多様な物性を生み出す母胎であるといえる。

⁷もちろんこのようなことが起きてしまえば、摂動論自体は破綻している。

演習問題 7

- 3次元の理想フェルミ気体について次の問に答えよ。ただし、粒子の質量を m 、粒子数を N 、体積を V とし、一つ一つの粒子はスピン量子数 $S = 1/2$ のスピン S を持ち、 $S_z = \pm 1/2$ の二つの状態をとるとする。
 - 絶対零度での体積弾性率 $K = -V \frac{\partial p}{\partial V}$ を求めよ。
 - 金属ナトリウムではナトリウムイオン 1 個当たり 1 個の自由電子が存在する。この自由電子を理想フェルミ気体と考え、フェルミ速度、フェルミ温度を金属ナトリウムについて評価せよ。また、体積弾性率の値を評価し、実験値と比較せよ。必要な値は各自調べること。
- 白色矮星ではフェルミ縮退した電子の圧力が重力による崩壊を支えている。重力エネルギーについては核子の寄与が重要で電子の重力エネルギーは無視できる。太陽と同じくらいの質量の白色矮星について、電子ガスを理想フェルミ気体と考えて、エネルギーを最小とする半径、密度、フェルミエネルギーがそれぞれどの程度か評価せよ。なお、白色矮星中の電子と陽子の数は等しく、中性子の数もほぼ等しいとする。
- 超相対論的 ($mc^2 \ll c|p|$) フェルミ粒子について、フェルミエネルギー ϵ_F 、絶対零度での内部エネルギー E_0 を求めよ。白色矮星の中の電子がこのような状態にあるとするとどのようなことが起きるか考察せよ。なお、核子の重力エネルギーについては非相対論的取り扱いでよいものとする。
- フェルミエネルギーの上下で、単位体積あたり・スピンあたりの 1 粒子状態密度 $D(\epsilon)$ が対称 ($D(\epsilon) = D(-\epsilon)$) なスピン $1/2$ のフェルミ粒子系を考える。ただし、 ϵ はフェルミエネルギー ϵ_F から測った 1 粒子エネルギーである。なお、一般に ϵ には上限・下限があるが、その外では $D(\epsilon) = 0$ とおく。
 - 磁場や温度によって化学ポテンシャルは変化しないことを示せ。

(b) 近似なしに、熱容量 C 、スピン帯磁率 χ が

$$C = \frac{2V}{k_B T^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon} + 1)^2} D(\epsilon) d\epsilon,$$

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2 V}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon} + 1)^2} D(\epsilon) d\epsilon$$

で与えられることを示せ。

次の問題では、この結果を利用してよい。

5. 単位体積あたり・スピンあたりの1電子状態密度が

$$D(\epsilon) = \begin{cases} A |\epsilon|^\alpha & 0 \leq |\epsilon| \leq \frac{W}{2} \\ 0 & \frac{W}{2} < |\epsilon| \end{cases}$$

で与えられるような物質について次の問に答えよ。ただし、1粒子エネルギーはフェルミエネルギー ϵ_F から測るものとし、 A, α は定数である。また、電子は状態密度以外の点では理想フェルミ気体と見なせるとする。

- (a) 絶対零度で磁場 H をかけたときのスピンによる磁化 M を求めよ。
ただし、磁場は十分弱い ($g\mu_B H \ll W$) としてよい。
- (b) 低温 ($k_B T \ll W$) での熱容量 C を求めよ。
- (c) 低温でのスピン帯磁率 χ を求めよ。

第8章 相転移の物理

熱平衡状態は自由エネルギー $F = U - TS$ が最小になるように定まる。高温では $-TS$ の項が重要になるのでエントロピー S が大きい無秩序な状態、すなわち巨視的に見て区別のつかない微視的状态を、よりたくさん含むような熱力学的状態が実現する。これに対し、低温では U の項が重要になるので、エネルギー U が小さい状態が実現しやすくなる。もし、何らかの秩序を作ることによってエネルギーを下げるができる場合、低温では秩序の高い状態が実現する。この過程で巨視的な物理量に不連続あるいは発散的な振るまいがあるとき、これを相転移という。

8.1 相転移の次数

1. 1次相転移

相転移が潜熱 L を伴うとき、相転移点ではエントロピーが不連続になる。相転移点でのエントロピーの跳びを ΔS と書くと $L = T\Delta S$ である。

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (8.1)$$

であるから、この場合、自由エネルギーの温度による一階微分が不連続になる。このような相転移を1次相転移という。1次相転移の起きる温度 T_c 近傍での自由エネルギー F やエントロピー S の温度依存性は図 8.1 のようになる。

一般に、熱力学的関数の示強変数に関する1階微分に不連続が出る相転移を1次相転移という。身近な具体例としては、気相・液相相転移や固

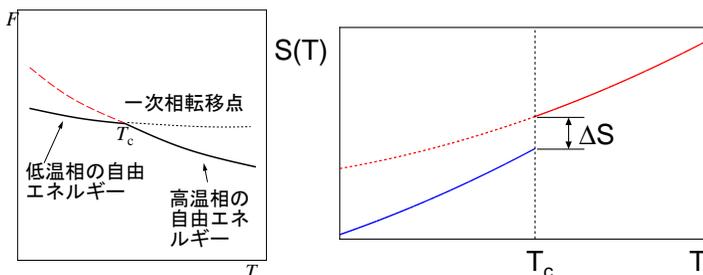


図 8.1: 1 次相転移温度 T_c 近傍での自由エネルギー F とエントロピー S の温度依存性。

相・液相相転移があるが、その他にも、等方的液体から液晶状態への相転移、磁場の符号の反転による強磁性体の磁化の反転なども 1 次相転移である。

2. 連続相転移 (2 次相転移):

潜熱を伴わない相転移を連続相転移という。この場合、エントロピーは連続 ($\Delta S = 0$) である。一般に自由エネルギーの一階微分が連続で、二階微分が不連続または発散する場合、2 次相転移という。温度に関する微分を考えれば比熱

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (8.2)$$

が不連続または発散することになる。磁場について考えれば帯磁率

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (8.3)$$

が不連続または発散する。連続相転移は 2 次相転移が多いが、さらに高次の微分が不連続または発散する高次相転移も存在する。

多くの磁氣的相転移、超流動転移、超伝導転移は 2 次相転移である事が知られている。しかし、具体的な物質やモデルを与えても、それが 1 次相転移を起

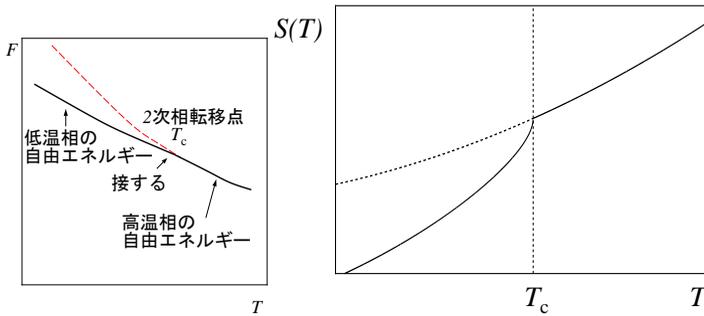


図 8.2: 2次相転移点における自由エネルギー・エントロピーのふるまい

こすか、連続相転移を起こすかは、系の詳細によって決まることであり、一般に決めることは簡単にはできない。

相転移を記述するには、高温相では0となり、低温相では有限となる物理量を使って相の区別を行うと便利である。このような物理量をオーダーパラメータ（秩序変数）という。

オーダーパラメータの例として最も分かりやすいのは、強磁性体の磁化である。常磁性相では、磁化は0であり、強磁性相では有限の自発磁化を持つ。その他、液晶における分子の配向度、結晶（固体）における特定の波数（逆格子ベクトル）の密度のフーリエ成分などもオーダーパラメータとみなせる。また、液相と気相の密度差を液相気相相転移のオーダーパラメータと見なすこともできる。このような対応をつけることによって、例えば磁性体の相転移と液相気相相転移のように全く異なる系での相転移を同じ土俵で取り扱うことができる。このような枠組みの中では、相転移という現象は、実際に起きる舞台が違ってても、本質的に同等ないくつかの種類（普遍性クラス）に分類することができると考えられている。

この考え方にもとづき、本書ではなるべく簡単にイメージの作りやすい磁性体を題材として相転移の議論を行う。さらに複雑な相転移である液相固相相転移や気相液相相転移について、具体的なミクロな理論から出発して理解することは極めて難しい。しかし、上記の普遍性の考えにたてば、相転移そのものを

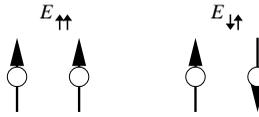


図 8.3: スピン対のエネルギー

理解するためには、なるべく簡単なモデルを使って議論しても、本質的なところははずさないはずである。

8.2 磁性原子間の相互作用

本章では、磁性を担う電子が各磁性原子上に局在している絶縁体の磁性のモデルを扱うことにする。簡単のため、特に断らない限り、磁性原子は電子1つ分のスピン $1/2$ を持つものとする。3.3 節で述べたように、電子はスピンに比例した磁気双極子モーメントを持っているから、その間の相互作用は電磁気学で学んだ磁気双極子間の相互作用をまず考えるかもしれない。しかし、通常の磁性体ではこれは小さく無視できる場合が多い。実際のスピン間の相互作用は、電子の対の量子力学的固有エネルギーが、スピンの同じ向きの場合 $E_{\uparrow\uparrow}$ と逆の向きの場合 $E_{\uparrow\downarrow}$ ¹ で異なる値を持つことにより生じる。このエネルギー差は、磁気双極子間の相互作用より遙かに大きく、実験室で実現できる温度で多くの物質で相転移を引き起こす原因となる。

磁性原子が結晶格子に並んでいる場合と考える。以下しばらくは簡単のために $E_{\uparrow\uparrow} < E_{\uparrow\downarrow}$ の場合、すなわち隣り合う磁性原子のスピンの同じ方向を向いているときエネルギーが下がるような場合を考えることにする。十分高温 $k_B T \gg |E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow}|$ では、エネルギー差は無視できるので、磁性原子のスピンは勝手な方向を向いているはずである。これが常磁性状態であり、巨視的な磁化の期待値は 0 である。これに対し、十分低い温度 $k_B T \ll |E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow}|$ では、エネルギーを最小にするにはすべてのスピンの同じ方向を向かななくてはならない。すなわち、強磁性状態が実現するはずである。このとき、実際にスピ

¹より正確にはスピン一重項の場合と三重項の場合

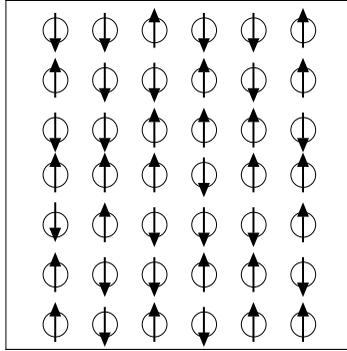


図 8.4: 常磁性状態

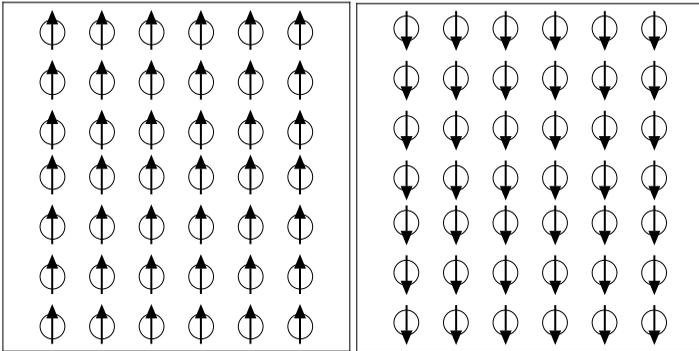


図 8.5: 2つの強磁性状態

ンがどちら向きにそろってもエネルギーは同じである。従って、どの向きにそろうかはあらかじめ決められない。しかし、実際の系はどちらかにそろわないとエネルギーを下げられないので、適当に向きを選んでそろうわけである。この結果、低温相ではどちらが実現するかは分からないが、必ずどちらかが実現する。これが対称性の自発的破れとよばれる現象である。また、このような対称性が自発的に破れた状態では、巨視的な系の一方の端でスピンの期待値が上(下)を向いていれば、他方の端でも上(下)を向いている。つまり、巨視的な空間スケールにわたってスピンの秩序を持っていることになる。このような秩序を長距離秩序と呼ぶ。これに対し、近くにあるスピン同士はいくら高温でも多少は同じ方向を向きやすい。これを短距離秩序と呼ぶ。短距離秩序は相転移とは直接結びつかない。

統計力学でこの系を取り扱うにはエネルギーを有効ハミルトニアン²の形に書いておくと便利である。それぞれが $\pm\frac{1}{2}$ の値をとる 2 個のスピン、 S_A と S_B の対の有効ハミルトニアンはどのように書き下せばよいだろうか。 $E_{\uparrow\uparrow}$ と $E_{\uparrow\downarrow}$ をスピン変数 S_A 、 S_B を用いて表現すると

$$\mathcal{H} = E_0 - JS_A S_B \quad \left(S_A = \pm\frac{1}{2}, S_B = \pm\frac{1}{2} \right) \quad (8.4)$$

$$E_0 = \frac{1}{2}(E_{\uparrow\uparrow} + E_{\uparrow\downarrow}), \quad J = 2(E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow}) \quad (8.5)$$

と書けることは、 S_A と S_B それぞれが $\pm\frac{1}{2}$ の場合を具体的に代入してみればすぐに分かる。エネルギーの原点をずらして $E_0 = 0$ とおくと

$$\mathcal{H} = -JS_A S_B \quad (8.6)$$

となる。これをイジング型相互作用と呼ぶ²。結晶格子上に並んでいる N 個のスピンが互いにイジング型相互作用をしているモデルをイジングモデルという。ここでは、簡単のためスピン間の相互作用は最近接格子点上のスピン間のみ

²実際のスピンはベクトル(角運動量)なので、等方的な物質ではすべての成分が同等に相互作用し

$$\mathcal{H} = -JS_A \cdot S_B \quad (8.7)$$

となっているはずである。これをハイゼンベルグ型相互作用と呼ぶ。

働くものとする。この場合、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (8.8)$$

で与えられる。ここで S_i は i 番目の格子点上の磁性原子のスピン、 $\sum_{\langle i,j \rangle}$ は最近接格子点の対に関する和を表す。このモデルは容易軸型の異方的を持つ磁性体のモデルと考えられるだけでなく、多数の 2 状態の系が相互作用している系一般のモデル（合金、ニューラルネットワーク、分子進化等）として、幅広い分野の基本的なモデルとして使われている。

本書では最も簡単な強磁性イジングモデルを中心に扱う。このモデルは、1 次元では簡単に厳密に解け、本書でも 8.7 節で扱うが、有限温度では相転移を示さないで、ちょっと物足りない。2 次元の場合は厳密解が知られていて、有限温度で相転移が起きることが分かっているが、ちょっと難易度が高い。3 次元の場合は厳密には（たぶん）解けない。そこで、次節では最も簡単な近似法として「平均場近似」を紹介する。この近似法は転移点の正確な値や転移点近傍の物理量の特異性の様子を正確に与えることはできないが、対称性の自発的破れがどのように起きるかといった相転移の大局的な様相を簡単な計算で理解するには適している。また、後で述べるように、この近似法は次元が高いほど正確になる事が分かっている。

8.3 イジングモデルの平均場近似

ハミルトニアン (8.8) の i 番目のスピンの関与する部分 \mathcal{H}_i を図 8.6 のように取り出して考えてみよう。

$$\mathcal{H}_i = -J \sum_{j=\text{n.n. of } i} S_i S_j = -J S_i \sum_{j=\text{n.n. of } i} S_j \quad (8.9)$$

このとき、 $\sum_{j=\text{n.n. of } i}$ は i の最近接格子点 (nearest neighbor; n.n.) についての和を表している。ここで、隣のスピンの期待値 $\langle S_j \rangle \equiv m$ で近似するこ

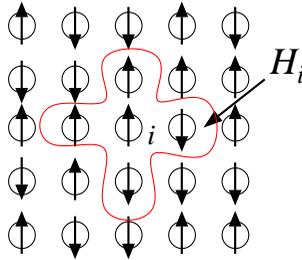


図 8.6: i 番目のスピンとその最近接格子点

とにしよう。これを平均場近似（または分子場近似）という。近似したハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_i^{\text{MF}} = -JS_i \sum_{j=\text{n.n. of } i} m = -zJS_i m \quad (8.10)$$

で与えられる³。ここで z は最近接格子点の数であり、具体的には正方格子に対して $z = 4$ 、単純立方格子に対して $z = 6$ である。大数の法則を思い出せば、 z が大きい場合は期待値の周りの揺らぎが小さいので、この近似はよくなる。つまり、次元が高いほどよい近似になっている事が分かる。

ハミルトニアン (8.10) を使って $\langle S_i \rangle$ を計算してみよう。これは、3.3 節で学んだ磁場中の磁性原子の磁化の計算で、磁場 H を有効磁場 $H_{\text{MF}} \equiv -zJm/g\mu_B$ で置き換えればよい⁴。あるいは、 $S_i = 1/2$ の確率が $\exp\left(\frac{\beta z J m}{2}\right)$ に比例し、 $S_i = -1/2$ の確率が $\exp\left(-\frac{\beta z J m}{2}\right)$ に比例することを考えると

$$\begin{aligned} \langle S_i \rangle &= \frac{\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\beta z J m}{2}\right) - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\beta z J m}{2}\right)}{\exp\left(\frac{\beta z J m}{2}\right) + \exp\left(-\frac{\beta z J m}{2}\right)} \\ &= \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta z J m}{2}\right) \end{aligned} \quad (8.11)$$

³平均場は英語で mean field、分子場は molecular field であるがどちらも頭文字をとると MF なので、 $\mathcal{H}_i^{\text{MF}}$ と表記した。

⁴この有効磁場を平均場（分子場）と呼ぶ。

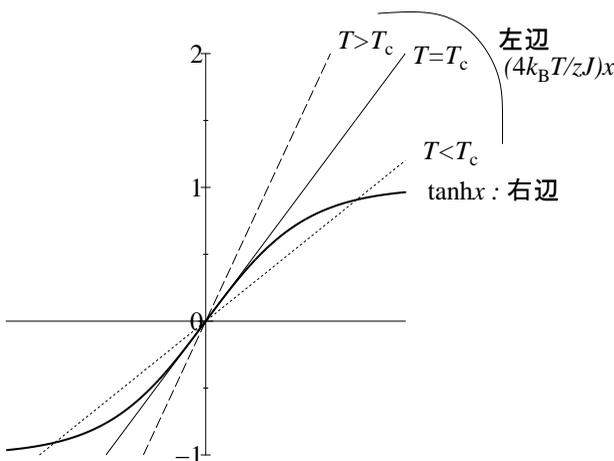


図 8.7: 自己無撞着方程式のグラフによる解

となる。このようにしてスピンの期待値が求められたが、これはまだ未知の定数 m を含んでいる。この m はそもそも $\langle S_j \rangle$ だったのだが、どのスピンの期待値も同じになっているはずなので今求めた $\langle S_i \rangle$ も m に等しいはずである。従って m は

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\beta z J m}{2} \right) \quad (8.12)$$

を満たさなくてはならない。この式を自己無撞着方程式と呼ぶ。

この方程式 (8.12) は代数的に解を求めることはできないが、解のふるまいはグラフを使って容易に理解できる。まず、 $x = \frac{\beta z J m}{2}$ とおくと、(8.12) は

$$\frac{4k_B T}{zJ} x = \tanh x \quad (8.13)$$

と書き直せる。両辺をグラフにすると図 8.3 のようになる。ここで $|x| \ll 1$ では $\tanh x \simeq x$ と近似できるので、原点での右辺の傾きは 1 である。これに対し、左辺の傾きは $\frac{4k_B T}{zJ}$ で与えられる。 $\tanh x$ とする関数は $x > 0$ ($x < 0$) で上に (下に) 凸なので、温度によって、次の二つの場合があることが分かる。

1. $0 < T < T_c$ ($T_c \equiv \frac{zJ}{4k_B}$) : $m \neq 0$ の解がある
2. $T > T_c$: $m = 0$ の解しかない。

さて、磁性体全体の磁化 M は

$$M = -g\mu_B \sum_i \langle S_i \rangle = -g\mu_B N m \quad (8.14)$$

で与えられるから、外部磁場がなくても自発磁化のある強磁性状態は $m \neq 0$ に対応する。従って、 T_c 以下の温度では系は強磁性状態になっていることがわかる。この場合、絶対値の等しい $m > 0$ と $m < 0$ の解があるが、実際に実現するのはどちらか一方であることに注意しよう。もともとのハミルトニアン (8.8) はスピンの反転 ($\forall i \ S_i \rightarrow -S_i$) に対し不変であるにもかかわらず、実際に実現する強磁性状態としてたとえば $m > 0$ の解が選ばれてしまえば、スピンをすべて反転させると磁化が反転して $m < 0$ の解に対応する状態になり、巨視的に異なる状態になってしまう。このように、 $T < T_c$ で実際に実現する熱平衡状態では、系を支配するハミルトニアン (8.8) が持っていたスピン反転に対する対称性が自発的に破れている。これに対し、 $T > T_c$ では自発磁化はなく、スピン反転を行えば微視的状态は変わるが、巨視的には元の状態と区別できない。従って、系の巨視的状态はハミルトニアン (8.8) と同じ対称性を持っている。 T_c が強磁性・常磁性相転移の転移温度 (キュリー温度) であり、スピンの期待値 m (あるいは磁化 M) が強磁性相の秩序パラメータとなる。このような対称性の自発的破れは自然界における構造形成の基本的メカニズムといえる。イジング的な相互作用を持つスピンの世界を支配する基本法則すなわちハミルトニアン (8.8) はできるだけ単純でない (対称性が高くない) と基本法則としては不自然だが、現実を実現するその世界での現象は、複雑・多様な構造をもっている (対称性が低い)。このような世界の一見矛盾した性格を自然に解決するのが対称性の自発的破れと言う考え方である。この考え方の導入によって始めて、現実の世界の構造を支配する「神」は最終的にいらなくなったと言えるかもしれない。

8.4 変分法としての平均場理論

平均場理論を少し別の見方から導いてみよう。磁化 M は、最終的にはすべての微視的状態について期待値を取って定まる量のはずであるが、仮想的にこれを固定したときの自由エネルギー $F(M) = E(M) - TS(M)$ を考えてみよう。

磁化 M を固定したときの分配関数を

$$Z(M, T) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \delta_{M_i M} \quad (8.15)$$

で定義する。 M_i は i 番目の微視的状態における磁化である。 M を固定したときの自由エネルギーは

$$F(M, T) = -k_B T \ln Z(M, T) \quad (8.16)$$

で与えられる。真の熱平衡状態での分配関数 $Z(T)$ は、 M についても和を取り

$$\sum_M Z(M, T) = \sum_M \sum_i \exp(-\beta E_i) \delta_{M_i M} \quad (8.17)$$

$$= \sum_i \exp(-\beta E_i) \sum_M \delta_{M_i M} \quad (8.18)$$

$$= \sum_i \exp(-\beta E_i) = Z(T) \quad (8.19)$$

で与えられる。すなわち、自由エネルギー $F(M, T)$ を用いて表すと

$$Z(T) = \sum_M Z(M, T) = \sum_M \exp(-\beta F(M, T)) \quad (8.20)$$

となる。 M が巨視的な量であることを考えると、この和の中で一番重要なのは $F(M, T)$ を最小にする $M (= M_{\min})$ の項なので

$$Z(T) = \exp(-\beta F(M_{\min}, T)) \quad (8.21)$$

としてよい。従って

$$F(T) = -k_B T \ln Z(T) = F(M_{\min}, T) \quad (8.22)$$

と表すことができる。実際に実現する磁化は M_{\min} なので、以下ではこれを M と書く。すると、 M は

$$\frac{\partial F(M)}{\partial M} = 0 \quad (8.23)$$

を満たすはずである。磁化 M とオーダーパラメータ $m = \langle S_i \rangle$ は、(8.14) によって結びつけられているので、以下では $F(M)$ 等の代わりに $F(m)$ と書くことにする。

平均場近似の考え方に沿って、 $F(m)$ を求めるため、まず、エネルギーとエントロピーをそれぞれ求めてみよう。

1. 内部エネルギー U

$$U = \langle H \rangle = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle S_i S_j \rangle \quad (8.24)$$

ここで平均場近似の考え方に従うと、 S_j をその期待値 $m = \langle S_j \rangle$ で置き換えればよいので

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle m S_i \rangle = -J \sum_{\langle i,j \rangle} m \langle S_i \rangle = -J m^2 \sum_{\langle i,j \rangle} 1 \quad (8.25)$$

となる。 $\sum_{\langle i,j \rangle} 1$ は最近接格子点を結ぶボンドの総数に等しいので、 i 番目の格子点から出ているボンドの数は z 、格子点の総数は N であることを考えると Nz のように思えるが、この数え方だとすべてのボンドを 2 回数えていることになるので実際は

$$\sum_{\langle i,j \rangle} 1 = \frac{Nz}{2} \quad (8.26)$$

である。従って

$$U = -\frac{NzJm^2}{2} \quad (8.27)$$

が得られる。

2. エントロピー S

m を決めた時のエントロピーを求めるには、その時の状態数 $W(m)$ を求めればよい。 \uparrow スピン数を N_\uparrow 、 \downarrow スピン数を N_\downarrow と書くと、全スピンの期待値は m は

$$\left\langle \sum_i S_i \right\rangle = \frac{1}{2}N_\uparrow - \frac{1}{2}N_\downarrow \quad (8.28)$$

であるが

$$\left\langle \sum_i S_i \right\rangle = \sum_i \langle S_i \rangle = \sum_i m = Nm \quad (8.29)$$

とも書けるので

$$m = \frac{1}{2N}N_\uparrow - \frac{1}{2N}N_\downarrow \quad (8.30)$$

である。一方

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow \quad (8.31)$$

なので

$$N_\uparrow = \frac{N}{2} + Nm = N \left(\frac{1}{2} + m \right) \quad (8.32)$$

$$N_\downarrow = \frac{N}{2} - Nm = N \left(\frac{1}{2} - m \right) \quad (8.33)$$

である。従って、 m を決めると N_\uparrow と N_\downarrow が決まることになる。 m を決めた時の状態数は、 N_\uparrow 個の上向きスピンと N_\downarrow 個の下向きスピンを、 N 個の格子点上に並べる場合の数であるから

$$W(m) = {}_N C_{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!} \quad (8.34)$$

で与えられる。これよりエントロピーは

$$\begin{aligned} \frac{S(m)}{k_B} &= N \ln N - N_\uparrow \ln N_\uparrow - N_\downarrow \ln N_\downarrow \\ &= -N \left[\left(\frac{1}{2} + m \right) \ln \left(\frac{1}{2} + m \right) + \left(\frac{1}{2} - m \right) \ln \left(\frac{1}{2} - m \right) \right] \end{aligned} \quad (8.35)$$

で与えられる。

この二つを合わせて、平均場近似での m を固定した自由エネルギー $F(m, T)$ は

$$\begin{aligned}
 F(m, T) &= E(m) - TS(m) \\
 &= -\frac{JNz}{2}m^2 \\
 &\quad + Nk_B T \left[\left(\frac{1}{2} + m \right) \ln \left(\frac{1}{2} + m \right) + \left(\frac{1}{2} - m \right) \ln \left(\frac{1}{2} - m \right) \right] \quad (8.36)
 \end{aligned}$$

で与えられる。従って、自由エネルギー極小の条件は

$$\frac{\partial F}{\partial m} = -JNzm + Nk_B T \ln \frac{\frac{1}{2} + m}{\frac{1}{2} - m} = 0 \quad (8.37)$$

となる。これを变形すると

$$m = \frac{1}{2} \tanh \frac{Jzm}{2k_B T} \quad (8.38)$$

となり、(8.12) の自己無撞着方程式と同じ関係が得られた。

図 8.8 に示すように、 $F(m, T)$ の m 依存性を具体的に調べてみると、対称性の自発的破れが起きる様子が分かりやすい。 T_c より低温では、 F を最小とする m は 2 つあり (m_0 と $-m_0$) これらは (8.12) をみたすが、 $F(m_0, T) = F(-m_0, T)$ なので、どちらが実現するかは F の形からは決められない。しかし、 F を最小にするには、実際にはどちらか一つが実現するしかない。実現してしまえば、その状態は、スピン反転 $m \leftrightarrow -m$ について、もう不変ではなく、もとの自由エネルギーの関数 $F(m, T)$ の持っていた対称性を失っている。一方、 T_c より高温では F を最小とする m は 0 であり、その状態は、スピン反転 $m \leftrightarrow -m$ について不変であり、もとの自由エネルギーの関数 $F(m, T)$ の持っていた対称性を持っている。

ここでも、 m の関数としての $F(m, T)$ は、いわばこの系を支配する基本法則でありながら、実際に実現する状態は対称性はその基本法則の持つ対称性より低い。

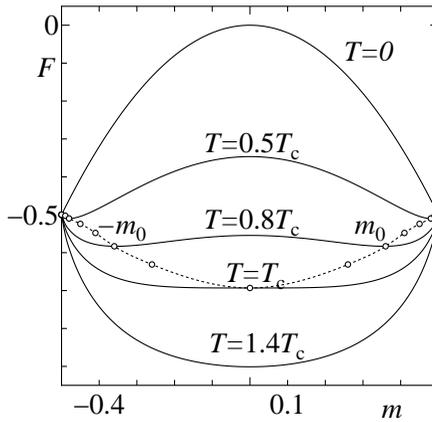


図 8.8: 平均場近似でのイジングモデルの自由エネルギー $F(m, T)$ 。 $T < T_c$ では、それぞれの温度で F を最小にする m が $\pm m_0$ である。

8.5 平均場近似における物理量の温度依存性

平均場近似での種々の物理量の温度依存性を具体的に調べておこう

1. 秩序パラメータ m

$m > 0$ の方の解を調べる。もちろん、 $-m$ も解である。まず、転移温度近傍と低温極限での振る舞いを調べよう

(a) 転移温度近傍 ($T \rightarrow T_c - 0$)

$m \ll 1$, $\tanh x \simeq x - \frac{1}{3}x^3$ ($|x| \ll 1$) を利用すると

$$m \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\beta z J m}{2} - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta z J m}{2} \right)^3 \right) \quad (8.39)$$

となる。両辺を m で割って $zJ = 4k_B T_c$ に注意して

$$m \simeq \sqrt{\frac{3}{4}} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (8.40)$$

が得られる。温度が下から T_c に近づくと、 m は連続的に 0 に近づき、2 次転移を示すことが分かる。このように、転移点に近づいた時に、0 に近づいたり発散したりする巾の指数（今の場合 $1/2$ ）は、臨界指数と呼ばれ相転移の特徴を示す重要な量である。ただし、平均場近似を行うとどのような系でも同じ臨界指数が得られてしまう。逆に言えば、この臨界指数の値は平均場近似が正しくなる次元が無限大の場合の値と言ってもよい。⁵

(b) 低温領域 ($\frac{T}{T_c} \ll 1$)

β が大きい極限を考えるので、

$$\tanh x = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \simeq 1 - 2e^{-2x} \quad (x \gg 1) \quad (8.41)$$

を利用すると (8.12) は次のように近似できる。

$$m \simeq \frac{1}{2} (1 - 2 \exp(-\beta z J m)) \quad (8.42)$$

ここで、 $\beta \rightarrow \infty$ の極限を取れば $m = 1/2$ であるから、十分低温では右辺の m は $1/2$ で置き換えてよい。従って

$$m \simeq \frac{1}{2} \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{zJ}{2k_B T}\right) \right) \quad (8.43)$$

が得られる。

数値的に (8.12) の解を求めると図 8.9 に示すようになるが、転移温度付近及び低温での振る舞いが (8.40)、(8.43) のようになることが、図の上からも分かる。

2. エントロピー S

エントロピーは (8.35) で与えられる。 S は m だけの連続的な関数であり、 m は $T \rightarrow T_c - 0$ で 0 に近づく。また、 $T > T_c$ では $m = 0$ である。

⁵実際には通常の系では 4 次元以上なら、平均場近似の臨界指数が得られることが知られている。

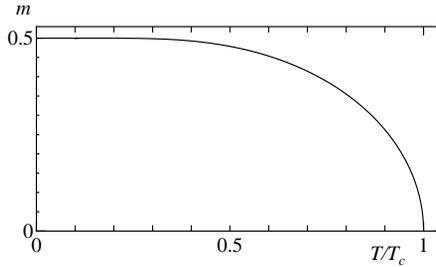


図 8.9: 秩序パラメータ m の温度依存性

従って、 S は T_c で不連続ではない、すなわち潜熱は存在しないことが分かる。

それぞれの温度領域でのエントロピーの振る舞いを調べておこう。

- (a) 常磁性相 ($T \geq T_c$) ここでは、 $m = 0$ なので

$$\begin{aligned}
 S &= -Nk_B \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right] \\
 &= Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N
 \end{aligned} \tag{8.44}$$

となる。これは、すべての状態に等確率で分布するとした場合の値に相当する。すなわち、スピン間の相互作用が完全に無視できる $T \rightarrow \infty$ の極限では正確な値である。しかし、有限の温度では常磁性相でもこれは正確ではない。実際には、 $T > T_c$ では長距離秩序はなくても、近くのスピン同士は短距離秩序を持ちある程度そろっているため、真のエントロピーはこの値より下がる。しかし、平均場近似ではこのような効果は無視されているため、温度無限大のときの値が出てしまうのである。

- (b) 低温極限 ($T \rightarrow 0$)

ここでは $m \rightarrow \frac{1}{2}$ (または $m \rightarrow -\frac{1}{2}$) なので、どちらの場合も

$$S = -Nk_B(1 \ln 1 + 0 \ln 0) = 0 \tag{8.45}$$

となる。これは1つの状態 $|\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$ または $|\downarrow\downarrow\downarrow \dots\rangle$ だけが実現していることを表している。

3. 熱容量 C

内部エネルギー U は、秩序パラメータ m を用いて (8.27) で与えられるから

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{NJz}{2} \frac{\partial m^2}{\partial T} = -2Nk_B T_c \frac{\partial m^2}{\partial T} \quad (8.46)$$

と書ける。

(a) 転移温度近傍

低温側 ($T \rightarrow T_c - 0$) では m は (8.40) で与えられるので

$$\frac{\partial m^2}{\partial T} = -\frac{3}{4T_c} \quad (8.47)$$

となる。従って

$$C = 2Nk_B T_c \frac{3}{4T_c} = \frac{3Nk_B}{2} \quad (8.48)$$

が得られる。

一方、高温側 ($T \rightarrow T_c + 0$) では $m = 0$ なので

$$C = 0 \quad (8.49)$$

が得られる。平均場近似では一般にこのように熱容量は発散せず、不連続になる。

(b) 低温領域 ($T \ll T_c$)

m は (8.43) で与えられるので、 $|x|$ が小さい時に成り立つ近似式 $(1+x)^\alpha \simeq 1 + \alpha x$ を用いると

$$m^2 \simeq \frac{1}{4} - \exp\left(-\frac{zJ}{2k_B T}\right) \quad (8.50)$$

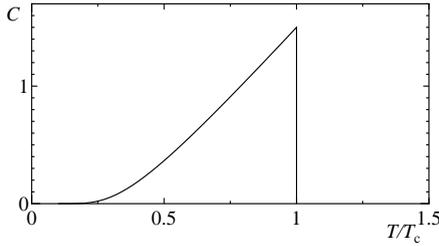


図 8.10: 平均場近似でのイジングモデルの比熱

なので、これを (8.46) に代入すると

$$C = 4Nk_B \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{zJ}{2k_B T} \right) \quad (8.51)$$

が得られる。ここで、指数関数の中の因子は、周りが全部上向きの時に、一つのスピンを上向きから下向きに変えるためには $zJ/2$ のエネルギーが必要なことを反映している。

4. $T > T_c$ での帯磁率

$T > T_c$ では系は常磁性状態にあり、磁場が 0 であれば磁化 M も 0 である。しかし、少し磁場をかけた時の応答、すなわち帯磁率は T_c に近づくとともに発散する。これを平均場近似の範囲で見てみよう。 i 番目のスピンの平均場近似ハミルトニアンは、平均場 H_{MF} の他に、外部磁場 H が加わるので

$$\mathcal{H}_i^{MF} = (-zJm + g\mu_B H) S_i \quad (8.52)$$

となる。このとき、スピン S_i の期待値は

$$\begin{aligned} \langle S_i \rangle &= \frac{1}{2} \frac{\exp \left(\frac{zJm - g\mu_B H}{2k_B T} \right) - \exp \left(\frac{-(zJm - g\mu_B H)}{2k_B T} \right)}{\exp \left(\frac{zJm - g\mu_B H}{2k_B T} \right) + \exp \left(\frac{-(zJm - g\mu_B H)}{2k_B T} \right)} \\ &= \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\beta(zJm - g\mu_B H)}{2} \right) \end{aligned} \quad (8.53)$$

で与えられるので、自己無撞着方程式は $m = \langle S_i \rangle$ すなわち

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\beta(zJm - g\mu_B H)}{2} \right) \quad (8.54)$$

となる。温度が T_c より高い状況を考えているので、磁場 H が弱ければ m も小さい。従って、(8.54) の右辺では $\tanh x \simeq x$ と近似できるので

$$m = \frac{\beta(zJm - g\mu_B H)}{4} \quad (8.55)$$

が得られる。 $T_c = \frac{zJ}{4k_B}$ に注意してこれを整理すると

$$m = -\frac{g\mu_B}{4k_B(T - T_c)} H \quad (8.56)$$

が得られる。磁化に直すと

$$M = -Ng\mu_B m = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B(T - T_c)} H \quad (8.57)$$

であるから、帯磁率 χ は

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B(T - T_c)} \quad (8.58)$$

のように T が T_c に近づくにつれ、 $T - T_c$ に反比例して発散する。これをキュリー-ワイス (Curie-Weiss) 則という。(図 8.11) この様子は、図 8.12 のように帯磁率の逆数を温度に対してプロットするとわかりやすい。温度軸との切片が転移温度となる。なお、ここでは温度が T_c に近いことは使っていないことに注意しよう。従って、この方法によれば、転移温度より十分高い温度での帯磁率の実験データから、転移温度を予測することができる。ただし、このようにして予測される転移温度と実際の転移温度が一致するのは、強磁性体の平均場理論の範囲に限られる。

このように、転移温度 T_c に近づくと共に帯磁率が発散するということは、まだ、 T_c に至っていないくても、少し上では、ほとんどスピン同士がそろいかけているため、すこしの外場で大きく磁化が生じてしまうこと

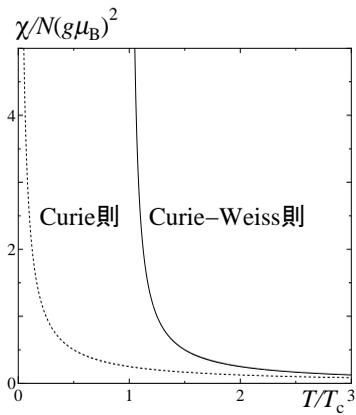


図 8.11: 強磁性体の帯磁率の温度依存性

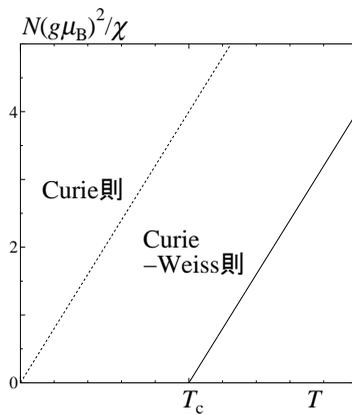


図 8.12: 強磁性体の帯磁率の逆数の温度依存性

を反映している、一般にこのような2次相転移点に近づくことによる感受率の発散を、臨界発散という。

3.8節で示したように、帯磁率 χ が一般に磁化の揺らぎ $\langle M^2 \rangle$ と

$$\frac{\langle M^2 \rangle}{T} = \chi \quad (8.59)$$

の関係にあることを思い出せば、帯磁率の発散は磁化の揺らぎの発散を意味していることが分かる。この結果 (8.58) は平均場近似から導かれたものであるが、平均場近似は揺らぎを無視する近似であったから、実際には転移点に近づくほど平均場近似は悪くなり、真の臨界現象は平均場近似では取り扱えない。

8.6 相転移のギンツブルグ・ランダウ理論

前章では特定のミクロなモデルであるイジングモデルを出発点にして、平均場近似を適用して相転移の様子を調べた。しかし、前章の議論を見直してみると、秩序パラメータ m の関数としての自由エネルギー $F(m, T)$ の関数の形が、 $T = T_c$ 近傍で変化する様子が相転移の様相を決めていたことが分かる。そこで、本章では $F(m, T)$ のミクロなモデルとの関係は一旦忘れて、一般的に相転移を記述できる $F(m, T)$ はどのようなものかを考えて相転移の現象論を展開することにする。別の言い方をすれば、前章ではハミルトニアン \mathcal{H} が与えられたと考えると、そこから近似計算をして $F(m, T)$ を求めたが、ここでは、そのプロセスは既に終わっているとして、 m 以外の自由度についての和を取った後の関数 $F(m, T)$ が与えられたとして話を始めるのである。これはかなりの手抜きのように思えるかもしれないが、そもそもイジングモデルのハミルトニアンにしたところで、現実の磁性体の原子核や電子及びその間の相互作用を表すハミルトニアンに含まれる自由度の内、電子のスピンという自由度だけを取り出して、他の自由度についてはならしてしまっただけの結果得られたものと考えられるから、 \mathcal{H} から出発するか $F(m, T)$ から出発するかは単に自由度をどこまでならして（粗視化して）モデルを設定するかを選択の問題に過ぎないとも考えられる。ただし、 $F(m, T)$ がもとのハミルトニアンと同じ対称性を持っていることを仮定しなくては、それがどう破れるかを記述することはできない。また、最初から m だけしか残さないと言うことは、この量の揺らぎを無視することになるから、 $F(m, T)$ から出発すると言うことは、最初から平均場近似を用いることと同等であることは注意しておく。⁶

ここでさらに $F(m, T)$ は m と T についての解析的な関数であると仮定する⁷。これにより、相転移点 $T = T_c$ 近傍に限れば一般的な議論ができる。 T_c 近傍では m は小さいはずなので $F(m, T)$ を m でテーラー展開して、低い次数の項だけを考えることにする。また、元々の系のハミルトニアンが秩序パラメータの符号の反転について不変な場合を考えているので、それを反映し

⁶もちろん、 m のゆらぎを考慮することによって揺らぎの効果を取り入れることは臨界現象の研究ではよく行われる。

⁷イジングモデルの平均場近似の $F(m, T)$ (8.36) も m と T について解析的な関数であった。しかし、これは近似のせいであって、実際には多くの場合解析性の仮定は正確には成り立たない。

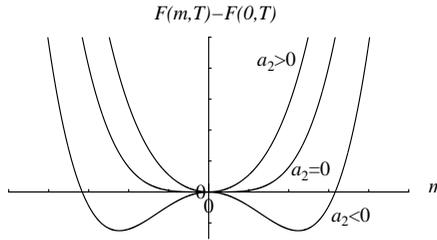


図 8.13: ギンツブルグ・ランダウの自由エネルギー

て $F(m, T) = F(-m, T)$ とする。このことは、テーラー展開した場合偶数次項のみしか現れないことを意味する。これらのことに注意すると、 T_c 近傍で $F(m, T)$ は次のように書ける。

$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a_2(T)m^2 + \frac{1}{4}a_4(T)m^4 + \frac{1}{6}a_6(T)m^6 + \dots \quad (8.60)$$

これを、自由エネルギーのランダウ展開と呼ぶ。以下では、 a_4 の符号によって場合分けして考える。

1. $a_4 > 0$ の場合

この場合、6 次の項があってもあまり重要にならないので、4 次までで止めることにする。すなわち、 $F(m, T)$ は以下のように与えられると考える。

$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a_2(T)m^2 + \frac{1}{4}a_4(T)m^4 \quad (8.61)$$

ここで、 $F(0, T)$ は T について特異性を持たない関数である。いま、 T_c 近傍を考えるので、 a_4 は T_c での値で置き換え、定数とする。図 8.13 に示すように、自由エネルギーの振る舞いは a_2 の符号によって大きく変わる。すなわち

- $a_2 > 0$ なら最小値を与える m は $m = 0$ のみ、

- $a_2 < 0$ なら最小値を与える m は $m \neq 0$ に2つある。

このことは、 $a_2(T) = 0$ となる温度が T_c であり、高温側では $a_2(T) > 0$ 、低温側では $a_2(T) < 0$ となることを意味している。 $T \simeq T_c$ 近傍に限れば $a_2(T)$ を $T - T_c$ で展開して最低次まで取ればよいので、

$$a_2(T) \simeq \alpha(T - T_c), \quad \alpha > 0 \quad (8.62)$$

とおくことができる。従って、ランダウの自由エネルギーは

$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)m^2 + \frac{1}{4}a_4m^4 \quad (8.63)$$

と書ける。これを出発点に、種々の物理量を求めてみよう。

- (a) オーダーパラメータ m 自由エネルギーを極小にする条件から

$$\frac{\partial F(m, T)}{\partial m} = \alpha(T - T_c)m + a_4m^3 = 0 \quad (8.64)$$

が得られる。これより $T < T_c$ では

$$m = \pm m_0 \quad (8.65)$$

$$m_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{a_4}(T_c - T)} \quad (8.66)$$

となる。(図 8.14) このように、秩序パラメータは T_c で連続的に 0 になるので、この場合のギンツブルグ・ランダウ自由エネルギーは 2 次転移を記述していることが分かる。また、解としては $m = m_0$ と $-m_0$ の二つがあるが、実際に実現するのはどちらか一つであり、その一つが実現すると対称性が自発的に破れていることが分かる。

- (b) 実際に実現する熱平衡状態での自由エネルギー $F(T)$

(8.66) の m の表式を (8.63) に代入し

- i. $T > T_c$ では

$$F(T) = F(0, T) \quad (8.67)$$

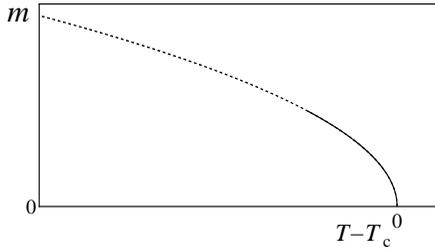


図 8.14: 秩序パラメータ m の温度依存性

ii. $T < T_c$ では

$$F(T) = F(0, T) - \frac{\alpha^2}{2a_4}(T - T_c)^2 + \frac{\alpha^2}{4a_4}(T - T_c)^2 \quad (8.68)$$

$$= F(0, T) - \frac{1}{4a_4}\alpha^2(T - T_c)^2 \quad (8.69)$$

を得る。この領域では、 $F(0, T)$ は $m = 0$ の相が仮想的に低温まで続いているとした時の自由エネルギーと解釈できる。

(c) エントロピー S

上で求めた $F(T)$ を用い

i. $T > T_c$ では

$$S(T) = -\frac{\partial F(T)}{\partial T} \quad (8.70)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial T} F(0, T) \equiv S_0(T) \quad (8.71)$$

最後の等号で $S_0(T)$ を定義することにする。これは、 T_c を含む全温度で温度の解析的な関数である。これを用いると

ii. $T < T_c$ では

$$S(T) = -\frac{\partial F(T)}{\partial T} \quad (8.72)$$

$$= S_0(T) + \frac{\alpha^2}{2a_4}(T - T_c) \quad (8.73)$$

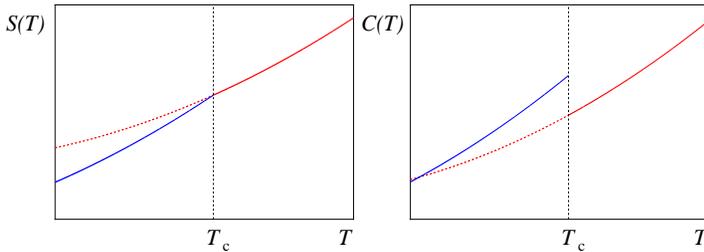


図 8.15: ギンツブルグ・ランダウ理論によるエントロピー S と熱容量 C の温度依存性

が得られる。エントロピーは $T = T_c$ で連続なので、潜熱が存在しない 2 次転移であることが分かる。

(d) 熱容量 C

熱容量はエントロピーの温度微分から得られる。

i. $T > T_c$

$$C(T) = T \frac{\partial S_0(T)}{\partial T} \equiv C_0(T) \quad (8.74)$$

最後の等号で $C_0(T)$ を定義することにする。これも、 T_c を含む全温度で温度の解析的な関数である。

ii. $T < T_c$

$$C(T) = T \frac{\partial S(T)}{\partial T} = C_0(T) + T \frac{\alpha^2}{2a_4} \quad (8.75)$$

$$\simeq C_0(T) + T_c \frac{\alpha^2}{2a_4} \quad (8.76)$$

が得られる。これより、 $T = T_c$ で熱容量に不連続性があることが分かる。

最初にも述べたように、ギンツブルグ・ランダウ理論は、何らかのミクロなモデルを平均場近似することによって得られる自由エネルギー $F(m, T)$

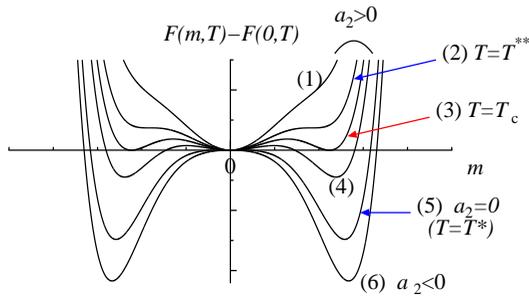


図 8.16: 1 次転移のギンツブルグ・ランダウ自由エネルギー

の一般的な性質から導かれている。従って、このような 2 次相転移の場合、平均場理論の与える臨界指数は一般にギンツブルグ・ランダウ理論の臨界指数と等しい。

2. $a_4 < 0$ の場合

この場合、4 次までしかとらないと $m \rightarrow \pm\infty$ で $F(m, T)$ が $-\infty$ になるため、 m が無限大の状態が実現することになり物理的に不合理である。そこで 6 次までとって考えることにする。

$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a_2(T)m^2 + \frac{1}{4}a_4(T)m^4 + \frac{1}{6}a_6(T)m^6 \quad (8.77)$$

ただし、ここでも $a_6 < 0$ になると同じ困難が生じるので $a_6 > 0$ とする。また、 a_4, a_6 は定数とし、 a_2 を $T - T^*$ についてテーラー展開して $a_2 = \alpha(T - T^*)$ とおく。この関数の形が温度と共にどのように変化するか、図 8.16 をもとに考えてみよう。

一般に $F(m, T)$ は m^2 の 3 次関数なので、複数の極小点が生じる場合がある。その内で実際に最小の $F(m, T)$ を与える m が実現すると考えられる。自由エネルギー極小の条件は

$$\frac{\partial F(m, T)}{\partial m} = \alpha(T - T^*)m + a_4m^3 + a_6m^5 = 0 \quad (8.78)$$

で与えられる。十分高温では、 a_2 が正で十分大きいので、 $F(m, T)$ は (1) の曲線のように m^2 の単調増加関数になる。極小点（最小点）は $m = 0$ である。 T が下がるにつれ、 a_2 の効果が弱くなるので、負の a_4 の影響で (2) の曲線のような変曲点ができる。この温度を T^{**} としよう。 T が更に下がると、 m の極小点が正負 2 カ所 $\pm m_0$ に現れる。しかしこれらはまだ最小点ではないので、実際に熱平衡状態で実現するのは $m = 0$ である。さらに温度が下がると、(3) のように $F(m_0, T)$ が $F(0, T)$ と等しくなる温度 T_c に至る。この T_c が転移点となり、これより低温では (4) のように $\pm m_0$ が最小点となり、秩序パラメータ m が有限の相が実現する。更に温度が下がると $T = T^*$ で (5) のように $m = 0$ の極小点は消失し、 $T < T^*$ では (6) のように $m = \pm m_0$ のみが極小かつ最小点になる。以下では具体的に相転移温度及びその近傍での物理量の振る舞いを調べておこう。

(a) 相転移点 T_c

m_c を相転移点 T_c での m の値とすると、(3) の曲線のような状況なので、次の二つの条件が共に満たされなくてはならない。

- i. 自由エネルギー極小。すなわち、 m_c は (8.78) を満たす。
- ii. $m = 0$ と $m = m_c$ の自由エネルギーが等しい

$$\begin{aligned} F(0, T_c) &= F(m_c, T_c) \\ &= F(0, T_c) + \frac{\alpha}{2}(T_c - T^*)m_c^2 + \frac{a_4}{4}m_c^4 + \frac{a_6}{6}m_c^6 \end{aligned} \quad (8.79)$$

を満たす。また、(8.79) を整理すると

$$\frac{\alpha}{2}(T_c - T^*) + \frac{a_4}{4}m_c^2 + \frac{a_6}{6}m_c^4 = 0 \quad (8.80)$$

が得られる。(8.78) で $m = m_c$ とおいたものと (8.80) を連立させて

解くと

$$m_c^2 = -\frac{3a_4}{4a_6} \quad (8.81)$$

$$\begin{aligned} T_c &= T^* - \frac{1}{\alpha}(a_4 m_c^2 + a_6 m_c^4) \\ &= T^* + \frac{3a_4^2}{16\alpha a_6} > T^* \end{aligned} \quad (8.82)$$

が得られる。このことから、無秩序相が不安定化する温度 T^* より高い温度 T_c で秩序相への相転移が起きることがわかる。ここで、秩序パラメータは 0 から (8.81) で与えられる値に不連続的に変化する。 $T^* < T < T_c$ の温度領域では無秩序相は自由エネルギーの極小状態ではあるが真の熱平衡状態としては実現しない。このような状態を準安定状態と呼ぶ。高温から温度を下げていったときに、有限の測定時間では T_c ですぐ秩序状態へ転移せず、準安定状態である無秩序状態にとどまることがある。逆に、秩序相から無秩序相に転移するときも、 T_c より高い温度 T^{**} まで秩序相が準安定状態として残る。このような現象を履歴現象（ヒステリシス）という。後で述べるように、 $a_4 < 0$ の場合の相転移は 1 次相転移であり、実験的には、履歴現象が観察されるかどうかは 1 次転移の目安の一つである。

(b) オーダーパラメータ m

m の温度依存性は (8.78) を解くことによって得られるが、グラフとしては。

$$T = T^* + \frac{1}{\alpha}(|a_4|m^2 - a_6m^4) \quad (8.83)$$

と書き直して、図 8.17 のように T を横軸 m を縦軸にプロットすると簡単だろう。 $T = T_c$ では (8.81) で与えられる有限の値をとる事に注意しよう。

(c) エントロピー S

転移点近傍でのエントロピーの振る舞いを見てみよう。

i. $T > T_c$

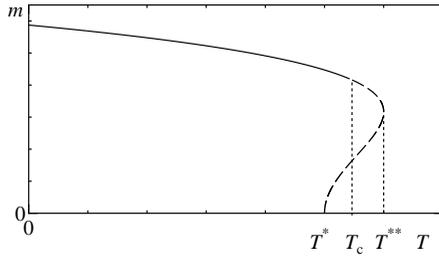


図 8.17: ギンツブルグ・ランダウ理論による 1 次転移でのオーダーパラメータの温度依存性。 T^* が過冷却の限界、 T^{**} が過熱の限界である。 $T^{**} > T > T_c$ では低温相が準安定状態、 $T_c > T > T^*$ では高温相が準安定状態になる（履歴現象）

この領域では $m = 0$ なのでエントロピーは

$$S(T) = -\frac{\partial F(T)}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} F(0, T) = S_0(T) \quad (8.84)$$

与えられる。ここで $S_0(T)$ は T の解析的な関数である。

ii. $T < T_c$

この領域では $m \neq 0$ だが、

$$\left. \frac{\partial F(m, T)}{\partial m} \right|_T = 0 \quad (8.85)$$

の条件から m が決まっているので、 m を通しての温度微分の寄与は 0 になる。従って、(8.77) の a_2 に含まれる T のみを微分すればいいので

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{\partial F(T)}{\partial T} = -\left. \frac{\partial F(m, T)}{\partial T} \right|_m \\ &= S_0(T) - \frac{\alpha}{2} m(T)^2 \end{aligned} \quad (8.86)$$

ここで、 m の温度依存性は (8.78) を解くことによって得られる。

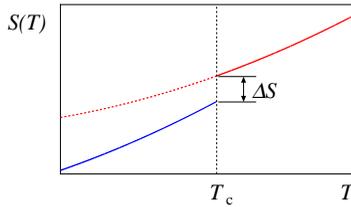


図 8.18:

これより、 $T = T_c$ の上下で

$$\Delta S = \frac{\alpha}{2} m_c^2 = -\frac{3\alpha a_4}{8a_6} = \frac{3\alpha |a_4|}{8a_6} \quad (8.87)$$

だけエントロピーが不連続になっている。このことは相転移に伴い有限の潜熱 $L = T_c \Delta S$ が存在することを意味し、この相転移が 1 次相転移であることを示している。

ここでは、秩序パラメータがスカラー量である最も簡単なギンツブルグ・ランダウ理論を紹介したが、一般に、秩序パラメータが複数の成分を持っている場合も、同様な現象論を展開することができる。従って、ミクロな機構が分かっていない場合でも、新しい現象・対象を理解する第一歩として適用性が広い方法である。例えば種々の異方的超伝導相、液晶相、ランダムな相互作用のあるスピングラスなどについても拡張がなされている。また、秩序パラメータの揺らぎを考慮することによって、平均場理論の枠を超えた相転移の一般的な議論を行うこともできる。

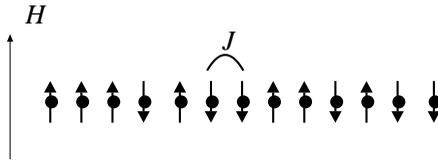


図 8.19: 1 次元イジングモデル

8.7 1 次元イジングモデルの厳密解

一般に相互作用のある系の分配関数を厳密に求めることは難しく、平均場理論をはじめとする近似理論や計算機シミュレーションが必要になることが多い。しかし、1 次元イジングモデル (図 8.19) は比較的簡単な計算で分配関数を求めることができる。ここでは、応用範囲も広く、物理的にも重要な意味を持つ「転送行列法」による解法を紹介する。

磁場中の 1 次元イジングモデルのハミルトニアンを改めて書いておこう。

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = - \sum_{i=1}^N J S_i S_{i+1} - \sum_{i=1}^N h S_i \quad (8.88)$$

ここで、 $S_i = \pm \frac{1}{2}$ 、 $h = -g\mu_B H$ とおいた。また、周期的境界条件

$$S_{N+1} = S_1 \quad (8.89)$$

を課すことにする。

分配関数は次のように書き下すことができる。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} \cdots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \exp \left(\sum_{i=1}^N \beta (J S_i S_{i+1} + h S_i) \right) \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \cdots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \exp \left(\sum_{i=1}^N \beta \left(J S_i S_{i+1} + \frac{1}{2} h (S_i + S_{i+1}) \right) \right) \end{aligned} \quad (8.90)$$

ここで、各格子点上でのスピンの状態に番号をつけ、 $S_i = \frac{1}{2}$ の状態を $\alpha_i = 1$ 、 $S_i = -\frac{1}{2}$ の状態を $\alpha_i = 2$ とし、状態 α におけるスピンを S_α と表すことにす

る。すると、分配関数は次のように書き直せる。

$$Z = \sum_{\alpha_1=1}^2 \sum_{\alpha_2=1}^2 \dots \sum_{\alpha_i=1}^2 \prod_{i=1}^N \exp \left(\beta \left(JS_{\alpha_i} S_{\alpha_{i+1}} + \frac{1}{2} h(S_{\alpha_i} + S_{\alpha_{i+1}}) \right) \right) \quad (8.91)$$

この和は α を添え字とする行列

$$\hat{T}_{\alpha\alpha'} = \exp \left(\beta \left(JS_{\alpha} S_{\alpha'} + \frac{1}{2} h(S_{\alpha} + S_{\alpha'}) \right) \right) \quad (8.92)$$

を使うと簡単に書き下すことができる。

具体的に \hat{T} の成分を書くと

$$\begin{array}{cc} & \alpha' = 1 & \alpha' = 2 \\ \alpha = 1 & \left(\exp \left(\frac{\beta J}{4} + \frac{\beta h}{2} \right) & \exp \left(-\frac{\beta J}{4} \right) \right) \\ \alpha = 2 & \left(\exp \left(-\frac{\beta J}{4} \right) & \exp \left(\frac{\beta J}{4} - \frac{\beta h}{2} \right) \right) \end{array} \quad (8.93)$$

である。これを転送行列と呼ぶ。これを使うと Z は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\alpha_1=1}^2 \sum_{\alpha_2=1}^2 \dots \sum_{\alpha_N=1}^2 \prod_{i=1}^N \hat{T}_{\alpha_i \alpha_{i+1}} \\ &= \sum_{\alpha_1=1}^2 \sum_{\alpha_2=1}^2 \dots \sum_{\alpha_N=1}^2 \prod_{i=1}^N \hat{T}_{\alpha_1 \alpha_2} \hat{T}_{\alpha_2 \alpha_3} \dots \hat{T}_{\alpha_N \alpha_1} \end{aligned} \quad (8.94)$$

と表せる。ここで周期境界条件 $\alpha_{N+1} = \alpha_1$ を用いた。 α_2 から α_N までについての和はちょうど行列の積を作る形になっていることに注意すると

$$Z = \sum_{\alpha_1=1}^2 (\hat{T}^N)_{\alpha_1 \alpha_1} \quad (8.95)$$

となる。これは行列 \hat{T}^N のトレースの形になっているので

$$Z = \text{Tr} \hat{T}^N \quad (8.96)$$

と書けることが分かる。 T は対称行列なので、以下のように直交変換 \hat{O} で対角化できる。

$$\hat{T} = \hat{O}\hat{\Lambda}\hat{O}^{-1} \quad (8.97)$$

ここで対角行列 $\hat{\Lambda}$ は

$$\hat{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad (8.98)$$

で定義される。 λ_1, λ_2 は \hat{T} の固有値である。 $|\lambda_1| \geq |\lambda_2|$ とする。(8.97) を (8.96) に代入すると

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr}(\hat{O}\hat{\Lambda}\hat{O}^{-1})^N \\ &= \text{Tr}\hat{O}\hat{\Lambda}\hat{O}^{-1}\hat{O}\hat{\Lambda}\hat{O}^{-1}\hat{O}\hat{\Lambda}\hat{O}^{-1}\dots\hat{O}\hat{\Lambda}\hat{O}^{-1} \\ &= \text{Tr}\hat{O}\hat{\Lambda}^N\hat{O}^{-1} \end{aligned} \quad (8.99)$$

と変形できる。ここで、トレースの性質 $\text{Tr}AB = \text{Tr}BA$ に注意すると

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr}\hat{\Lambda}^N\hat{O}^{-1}\hat{O} = \text{Tr}\hat{\Lambda}^N = \text{Tr} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N \\ &= \text{Tr} \begin{pmatrix} \lambda_1^N & 0 \\ 0 & \lambda_2^N \end{pmatrix} = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left\{ 1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right\} \end{aligned} \quad (8.100)$$

が得られる。固有値が縮退していなければ、 $\left| \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right| < 1$ なので、熱力学的極限 $N \gg 1$ では {} 内第 2 項は無視できる。従って

$$Z = \lambda_1^N \quad (8.101)$$

$$F = -Nk_B T \ln \lambda_1 \quad (8.102)$$

が得られる。すなわち、分配関数は転送行列の最大固有値から得られることがわかる。

具体的に転送行列の固有値の計算をしてみよう。固有値方程式は

$$0 = \det(\hat{T} - \lambda I) \quad (8.103)$$

である。これを展開すると

$$\begin{aligned} 0 &= \det \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{\beta J}{4} + \frac{\beta h}{2}\right) - \lambda & \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) \\ \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) & \exp\left(\frac{\beta J}{4} - \frac{\beta h}{2}\right) - \lambda \end{pmatrix} \\ &= \lambda^2 - 2\lambda e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh \frac{\beta h}{2} + 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right) \end{aligned} \quad (8.104)$$

従って固有値は

$$\lambda_{\frac{1}{2}} = e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh \frac{\beta h}{2} \pm \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2 \frac{\beta h}{2} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \quad (8.105)$$

で与えられ、分配関数 Z 、自由エネルギー F は

$$Z = \lambda_1^N = \left\{ e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh \frac{\beta h}{2} + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2 \frac{\beta h}{2} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \right\}^N \quad (8.106)$$

$$F = -Nk_B T \ln \left\{ e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh \frac{\beta h}{2} + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2 \frac{\beta h}{2} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \right\} \quad (8.107)$$

で与えられる。

まず、磁場のない時 ($h = 0$) の振る舞いを調べてみよう。分配関数、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} Z &= \left\{ e^{\frac{\beta J}{4}} + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \right\}^N \\ &= \left(e^{\frac{\beta J}{4}} + e^{-\frac{\beta J}{4}} \right)^N = \left(2\cosh \frac{\beta J}{4} \right)^N \end{aligned} \quad (8.108)$$

$$F = -Nk_B T \ln \left(2\cosh \frac{\beta J}{4} \right) \quad (8.109)$$

であるから、 F が温度の関数として有限の温度で特異性を持たないことは明らかである。これは有限温度で相転移が起きないことを表している。

内部エネルギー U は

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{NJ}{4} \tanh \frac{\beta J}{4} \quad (8.110)$$

で与えられるので、熱容量 C は

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{NJ^2}{16k_B T^2 \cosh^2 \frac{J}{4k_B T}} \quad (8.111)$$

で与えられる。この振る舞いは、励起エネルギーが $\frac{J}{2}$ の 2 準位系と同じである。今の場合、最近接格子点数 $z = 2$ であるから、平均場近似での (8.51) についての議論を思い出すと、スピンの揃った状態から一つのスピンを反転させるのに必要なエネルギーは J なので、この振る舞いは計算間違いではないかと思われるかもしれない。実は、ここで出てきた $\frac{J}{2}$ というエネルギーは、他のスピンの揃った方向に揃ったバックグラウンドの中で 1 つのスピンを反転させるような励起状態ではなく、図 8.20 に示すような上向きスピンの領域と下向きスピンの領域の境界を作るために必要なエネルギーである。このような励起をドメインウォールと呼ぶ。ドメインウォールが励起されると、その左右でスピンの向きが逆転するので、少しでもドメインウォールが存在すると長距離秩序が破壊される。1 次元イジングモデルでは、いくら低温でも温度が有限なら長距離秩序を持つ相が現れないのはこのためである。2 次元以上のイジングモデルでは、図 8.21 に示すように、長距離秩序を壊すためには系のさしわたしに渡ってドメインウォールを作らなくてはならない。このようなドメインウォールを作るのに必要なエネルギーは d 次元のイジングモデルでは、系の幅を L とすると L^{d-1} に比例するので、 $d > 1$ の場合熱力学的極限 $L \rightarrow \infty$ ではドメインウォールを作るのに必要なエネルギーは発散する。従って、2 次元以上のイジングモデルでは低温で長距離秩序を実現することができる。

1 次元の場合に話を戻し、極限での振る舞いを見ておこう。

1. 低温極限

$$C \simeq \frac{NJ^2}{4k_B T^2} \exp\left(-\frac{J}{2k_B T}\right) \quad (8.112)$$

2. 高温極限

$$C \simeq \frac{NJ^2}{16k_B T^2} \quad (8.113)$$

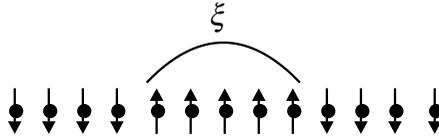


図 8.22: 1次元イジングモデルの中での相関

となる。ここで $h = -g\mu_B H$ を使った。これより、帯磁率は

$$\chi = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B T} e^{\frac{J}{2k_B T}} \quad (8.117)$$

となる。この振る舞いは $T \rightarrow 0$ で Curie 則 ($\chi \propto 1/T$) より強く発散していて、絶対零度に向かうにつれスピンの揃おうとしていることを表している。

この振る舞いは、ドメインウォールの考え方にに基づき、物理的に理解することができる。ドメインウォールの密度は低温で $e^{-\frac{J}{2k_B T}}$ に比例するので、平均的なドメインウォールの間隔は $e^{\frac{J}{2k_B T}}$ 程度と考えられる。従って、低温ではこの程度の範囲にわたってスピンの揃っている、すなわち短距離秩序を持つと考えられる。このように、空間的にある有限の距離にわたってスピンの短距離秩序を持つとき、この距離をスピンの相関長 ξ と呼ぶ。すなわち、今の場合、相関長は低温で $\xi \sim e^{\frac{J}{2k_B T}}$ のように振る舞い、 $T \rightarrow 0$ で発散する。そこで、低温ではスピンの相関長 $\xi \gg 1$ 程度にわたってそろっていると考えると、大きさ $S = \xi \times \frac{1}{2} (\gg 1)$ のスピンの $\frac{N}{\xi}$ 個あるとみなすことができる。一般の大きさ S の独立なスピン N 個からなる系の帯磁率は、3.3 節と同様に計算すれば

$$\chi_{Curie}^S = \frac{N(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (8.118)$$

で与えられる事が分かる。従って、この描像に従うと $S \gg 1$ を考慮して

$$\chi = \frac{N}{\xi} \frac{(g\mu_B)^2 (\frac{\xi}{2})^2}{4k_B T} \sim \frac{N(g\mu_B)^2 \xi}{k_B T} \sim \frac{N(g\mu_B)^2}{k_B T} e^{\frac{J}{2k_B T}} \quad (8.119)$$

となり、数係数を除き (8.117) とつじつまが合っていることが分かる。

8.8 量子古典対応

転送行列法によれば 1 次元イジングモデルの分配関数は (8.95) で表せるが、ここで、 $\mathcal{H}_Q = -\ln \hat{T}$ および $\beta_Q = N$ を定義すると

$$Z = \text{Tre}^{-\beta_Q \mathcal{H}_Q} \quad (8.120)$$

と書ける。 $1/\beta_Q$ が \mathcal{H}_Q に対する温度の役割を果たし Z はハミルトニアン \mathcal{H}_Q に従う量子力学系の分配関数を求めていることになる。ただし、元の 1 次元イジングモデルの熱力学的極限 $N \rightarrow \infty$ では $\beta_Q \rightarrow \infty$ なので、これは、 \mathcal{H}_Q に従う量子力学系の問題としては絶対零度（基底状態）での分配関数を求めていることになり、系の基底エネルギーは

$$E_Q^0 = - \lim_{\beta_Q \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta_Q} \ln Z \quad (8.121)$$

で与えられる⁸。この \mathcal{H}_Q は 2 行 2 列の行列であり、1 個の $S = 1/2$ のスピンに対するハミルトニアンと見なせる。この系は空間的な広がりを持たないので、0 次元の系である。

さて、もとのイジングモデルではスピンの向きを量子力学的に変えるような非対角項はハミルトニアンに含まれていなかった。この意味でイジングモデルは本質的には古典系である。一方、 \mathcal{H}_Q は、以下に示すように非対角項を含むのでスピンの量子揺らぎの効果を含んでいる。転送行列法により古典系である 1 次元イジングモデルの有限温度の統計力学の問題が 0 次元量子系 \mathcal{H}_Q の基底状態を求める問題に変換されたことになる。このような方法を使うと、一般に $d+1$ 次元の古典系の分配関数を求める問題を d 次元の量子系の基底状態を求める問題に対応づける事ができる。

\mathcal{H}_Q の形を陽に求めてみるとこの様子をより具体的に理解することができる。磁場がないとき、行列 \hat{T} は単位行列 I とパウリ行列 σ_x を使って、以下のよう
に書ける。

$$\hat{T} = e^{\frac{\beta J}{4}} I + e^{-\frac{\beta J}{4}} \sigma_x \quad (8.122)$$

⁸ T の最大固有値 λ_1 は \mathcal{H}_Q の最小固有値（基底エネルギー） $-\ln \lambda_1$ に対応している事に注意。

\mathcal{H}_Q を以下の形に求めることにしよう。

$$\mathcal{H}_Q = -\epsilon_0 I - \Delta \sigma_x = - \begin{pmatrix} \epsilon_0 & \Delta \\ \Delta & \epsilon_0 \end{pmatrix} \quad (8.123)$$

\hat{T} の定義に代入すると

$$\begin{aligned} \hat{T} &= e^{-H_Q} = e^{\epsilon_0} e^{\Delta \sigma_x} = e^{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta^n}{n!} \sigma_x^n \\ &= e^{\epsilon_0} \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m}}{(2m)!} \sigma_x^{2m} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m+1}}{(2m+1)!} \sigma_x^{2m+1} \right) \end{aligned} \quad (8.124)$$

$\sigma_x^2 = I$ を使うと $\sigma_x^{2m} = I$ 、 $\sigma_x^{2m+1} = \sigma_x$ なので

$$\begin{aligned} &= e^{\epsilon_0} \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m}}{(2m)!} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m+1}}{(2m+1)!} \sigma_x \right) \\ &= e^{\epsilon_0} (\cosh \Delta + \sigma_x \sinh \Delta) \end{aligned} \quad (8.125)$$

これを (8.122) と比較すると

$$e^{\epsilon_0} \cosh \Delta = e^{\frac{\beta J}{4}}, \quad e^{\epsilon_0} \sinh \Delta = e^{-\frac{\beta J}{4}} \quad (8.126)$$

の関係があることが分かる。辺々割り算すると、

$$\tanh \Delta = e^{-\frac{\beta J}{2}} \quad (8.127)$$

が得られる。左辺の Δ は \mathcal{H}_Q の非対角項であるから \mathcal{H}_Q での量子ゆらぎを表す。これに対し右辺は 1 次元イジングモデル \mathcal{H} の熱揺らぎを表す。このように、転送行列によって古典系を 1 次元低い量子系に対応させたとき、熱揺らぎは量子揺らぎとして表現されていることが分かる。表 8.1 にこれらの対応関係をまとめる。

このようにして古典系と量子系を対応づけて解析する方法は、現代の統計物理学・物性物理学の理論研究では幅広く使われている。例えば、量子多体系の

	量子系 \mathcal{H}_Q	古典系 $\mathcal{H}_{\text{Ising}}$
温度	$T = 0$	$T > 0$
次元	0 (d)	1 ($d + 1$)
$-\ln\lambda_1$	基底エネルギー	自由エネルギー
	量子揺らぎ	熱揺らぎ

表 8.1: 転送行列による古典系と量子系の対応

基底状態における量子相転移⁹を古典的な系の有限温度での相転移に対応づけることによって、後者について発展した理論を援用して前者を理解することができる。またシミュレーション法・数値計算法としては量子系を古典系に変換してシミュレーションする量子モンテカルロ法や、逆に古典系を量子系に変換して得られた転送行列を種々の方法で解析する量子転送行列法などがある。¹⁰

⁹温度ではなく系のパラメータ（圧力、磁場、電子濃度など）を変えることによって系の基底状態が変化する相転移。例としては、酸化物高温超伝導体や有機超伝導体などにおける、電子濃度・圧力の変化による反強磁性絶縁相と超伝導相の間の転移や量子反強磁性体における、磁場・圧力などによる量子無秩序相と反強磁性相の転移などがある。

¹⁰もちろん量子系特有の困難はあり、特に、多くの興味深い系で、変換した古典系でのボルツマン因子が負になってしまう負符号問題は量子モンテカルロ法のアキレス腱である。

演習問題 8

1. イジングモデルに磁場をかけた場合を考える。

- (a) 転移点直上 $T = T_c$ で、磁場が十分弱いとき、磁化 M は磁場 H にどのように依存するか。
- (b) $T < T_c$ 、 $T = T_c$ 、 $T > T_c$ それぞれの温度領域での磁化曲線の概略を一つの図の中に違いがよく分かるように図示せよ。

2. イジングモデルのハミルトニアンについて

(a)

$$\mathcal{H} = -mzJ \sum_{i=1}^N S_i + \frac{zJm^2N}{2} - J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i - m)(S_j - m), \quad m = \langle S_i \rangle$$

と書き直せることを示せ。

- (b) 第3項は S_i の期待値 m からの揺らぎを表す項である。これを無視したハミルトニアン、

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{MF}} = -mzJ \sum_{i=1}^N S_i + \frac{zJm^2N}{2}$$

を用いて、自由エネルギー $\tilde{F}^{\text{MF}}(m, T)$ を求めよ。

- (c) $\tilde{F}^{\text{MF}}(m, T)$ が m に関して最小になる条件を求め、これが本文で求めた自己無撞着方程式に一致することを確かめよ。

3. スピン S の強磁性ハイゼンベルグモデル

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

を平均場近似で取り扱い、自己無撞着方程式を求め T_c を求めよ。ここで S_i は大きさ S のスピン演算子、 $J > 0$ 、 $\langle i, j \rangle$ は最近接格子点の対を表す。

4. 古典強磁性ハイゼンベルグモデル

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\mathbf{S}_i \text{は長さ1のベクトル}, J > 0, \langle i,j \rangle \text{は最近接格子点の対})$$

を平均場近似で取り扱い、次の問に答えよ。

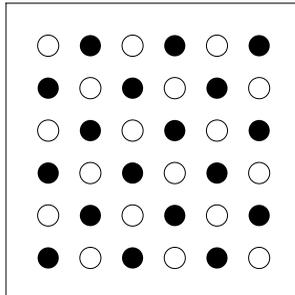
(a) 転移温度 T_c を求めよ

(b) $T \simeq T_c$ および $T \simeq 0$ での自発磁化 $M = \mu \langle \sum_i S_i \rangle$, ($\mu = -g\mu_B$) および熱容量 C の温度依存性を求め、全温度領域での C と M の温度依存性の概略を図示せよ。

5. スピン 1/2 の反強磁性イジングモデル

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mu H \sum_{i=1}^N S_i \quad (S_i = \pm 1/2, J > 0, \langle i,j \rangle \text{は最近接格子点の対})$$

を考える。平均場近似で取り扱うために、格子全体を図のように二つの同等な副格子 A (黒丸)、B (白丸) に分ける。ただし、副格子 A に属する格子点の最近接格子点は必ず副格子 B に属し、副格子 B に属する格子点の最近接格子点は必ず副格子 A に属するように分けられるとする。(このように分けることの出来ない場合は、この近似は使えない) また、 $M_A = \mu \sum_{i \in A} \langle S_i \rangle$ 、 $M_B = \mu \sum_{i \in B} \langle S_i \rangle$ をそれぞれの副格子の副格子磁化と呼ぶ。A 副格子のスピンと B 副格子のスピンは逆向きになろうとすることに注意し、次の問に答えよ。(このような秩序をネール秩序という)

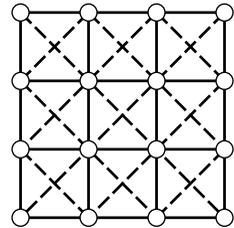


- (a) 磁場 $H = 0$ のとき、各副格子のスピンの期待値 $m_A = \langle S_i \rangle_{i \in A}$ 、 $m_B = \langle S_i \rangle_{i \in B}$ について自己無撞着方程式をたて、転移温度 T_N (ネール温度) を求めよ。対称性から $m_A = -m_B \equiv m$ とおけることに注意せよ。
- (b) ネール温度以上で、磁場 H があるときの自己無撞着方程式をたて、帯磁率 χ を求めよ。
- (c) ネール温度以下で、磁場 H があるときの自己無撞着方程式をたて、帯磁率 χ を求めよ。また、磁場のない時の副格子磁化 m は χ の式の中に含んでよい。
- (d) $T \simeq T_c$ および $T \rightarrow 0$ での帯磁率 χ の温度依存性を調べ、全温度領域で帯磁率の温度依存性の概略を図示せよ。(m の温度依存性は (a) で求めた自己無撞着方程式に従うことを利用せよ)

6. 右図に示すような2次元正方格子において、最近接相互作用 J (実線) が強磁性、次最近接相互作用 J' (破線) が反強磁性のスピン $1/2$ イジングモデル

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + J' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} S_i S_j$$

$$(J > 0, J' > 0, S_i = \pm 1/2)$$



を考える。 $\langle i,j \rangle$ は最近接格子点の対についての和、 $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ は次最近接格子点の対についての和を表す。

- (a) $J = 0$ のとき、 $J' > 0$ で基底状態のスピンの配置はどのようになるか。格子の図を描いて各格子点上のスピンの向きを矢印で表せ。(以下、この状態をコリニア状態と呼ぶことにする)
- (b) 一般の $J > 0$ 、 $J' > 0$ の値に対し、基底状態の候補として強磁性状態とコリニア状態を考え、それぞれが基底状態となる $\alpha \equiv J'/J$ の領域を求めよ。

- (c) 強磁性状態が基底状態となる領域で、平均場近似により転移温度 T_c^F を求めよ。
- (d) コリニア状態が基底状態となる領域で、平均場近似により転移温度 T_c^C を求めよ。
- (e) $\alpha - T$ 平面上に T_c^F と T_c^C を図示せよ。
7. ギンツブルグ・ランダウの自由エネルギーに、秩序パラメーター m に共役な外場 h をかけると自由エネルギーに $-mh$ という項が加わる。
- (a) $T > T_c$ で、外場が弱い場合、外場によって引き起こされる秩序パラメーター m の値を求め、感受率 $\chi = \lim_{h \rightarrow 0} m/h$ の温度依存性を求めよ。
- (b) ちょうど $T = T_c$ で、秩序パラメーター m に共役な外場 h をかけたとき、外場によって引き起こされる秩序パラメーター m の値を求めよ。
- (c) $0 < T < T_c$ での感受率を $\chi = \lim_{h \rightarrow 0} (m(T, h) - m(T, 0))/h$ で定義する。ただし、 $m(T, h)$ は温度 T 、外場 h のもとで実際に実現する m の値である。このとき χ を求めよ。
8. 強磁性のイジングモデルの自由エネルギーを平均場近似で計算し、ギンツブルグ・ランダウ理論の α , a_4 の具体的な表式を求めよ。ただし、秩序パラメーター $m = \langle S_i \rangle$ とせよ。
9. 転送行列法により磁場 H 中の 1 次元のスピン $1/2$ の反強磁性イジングモデル

$$\mathcal{H} = J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - h \sum_{i=1}^N S_i \quad (S_i = \pm 1/2, J > 0, h \equiv \mu H, \mu = -g\mu_B)$$

を考え、本文で強磁性の場合に調べた種々の物理量の振るまいが強磁性の場合とどう違うか（同じか）に重点を置いて調べよ。

10. 1次元のスピン $1/2$ の強磁性イジングモデルを開放端境界条件で考える。

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1}, \quad (S_i = \pm 1/2, J > 0)$$

(a) $T_i = 2S_i S_{i+1}$ ($i = 1, \dots, N-1$) とおくとハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{i=1}^{N-1} T_i, \quad (T_i = \pm 1/2, J > 0)$$

とかける。このことを利用して分配関数 Z 、自由エネルギー F を求めよ。なお、もとの S_i は N 個あるが、 T_i は $N-1$ 個しかないので、 T_i だけでは微視的な状態を完全に指定できないことに注意せよ。

(b)

$$S_l S_{l+m} = 2^{m-2} \prod_{i=l}^{l+m-1} T_i$$

を示し、これを用いて相関関数 $\langle S_l S_{l+m} \rangle$ を求めよ。

(c) 相関関数が $\langle S_l S_{l+m} \rangle \propto \exp(-m/\xi)$ のようにふるまうとき、 ξ が相関長である。 ξ を求め、低温極限・高温極限での振る舞いを調べ、 ξ の温度依存性の概略を図示せよ。

(d) 一般に帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{\mu^2}{k_B T} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle S_i S_j \rangle$$

で与えられる。これを示し、これを用いて χ を求めよ。

参考文献

本書は学部3年生の統計力学で最小限学ぶべき事を、わかりやすさを犠牲にせずになるべくコンパクトに説明することを目指した。そのためやや説明に正確さに欠けるところや内容として物足りなさを感じるところもあるかと思う。最後にそれを補ってくれる書籍を紹介する。

[1] 田崎晴明 統計力学 I、II (培風館)

統計力学の基礎付けについて、これまでの教科書に見られない曖昧さのない説明から始まり、それぞれの具体例についても丁寧な説明がされている名著である。実のところ現時点でこの本以上の統計力学のテキストが書けるとは思えなかったので本書の執筆を引き受けるに当たってはいささか躊躇した。ただ、[1]の唯一の難点はいささか大部であるところである。その点で初学者がこの本を購入するには腰が引けるかもしれないと考えて、コンパクトな本書の執筆を引き受けることにした。腰の引けない読者は遠慮なく本書をスキップして[1]に取り組んでほしい。なお、大部だからと言って読みにくい本ではない。また、同じ著者による「熱力学-現代的な視点から」は副題通り、より以上に著者の個性が出た名著である。

[2] 西森秀稔 相転移・臨界現象の統計物理学 (培風館)

本書では臨界現象についてはほとんど触れなかったが、[2]はこのテーマへの学部4年生から大学院生向けのわかりやすいテキストである。

[3] R. P. Feynman : Statistical Mechanics (Westview Press, Advanced Book Program)

取り上げているテーマはさすがに古いし、基礎付けの部分はやや不十分だが、具体的な個々のテーマについてはファインマンのユニークな発想の道筋をたどることができる。間違いや説明不足も多いがそれを修正・補完するのも勉強になるだろう。私自身の卒研でも輪講し、教員になってから自分の研究室の卒研でも一番多く取り上げたテキストである。

[4] ランダウ・リフシッツ 統計物理学(上下) (岩波書店)

これも内容的な古さは否めないが、ランダウ・リフシッツの教程の例に漏れず、切れのいい論理展開の魅力は古びないと思う。

[5] キッテル 熱物理学(丸善)

熱力学まで含めてコンパクトにまとまったわかりやすい教科書である。ただし、第2版になってからはコンパクトという長所はやや失われたかも知れない。

[6] 久保亮五(編) 大学演習 熱学・統計力学 裳華房

演習書としては質・量ともこれにつきる。また、まとめの部分はそれだけでは説明として十分ではないが、要点がよくまとめられている。

付録A スターリングの公式

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N), \quad (N \gg 1) \quad (\text{A.1})$$

をスターリング (Stirling) の公式と呼び、統計力学でよく使われる。証明には階乗をガンマ関数で表し

$$\ln \Gamma(z+1) \simeq z \ln z - z + \frac{1}{2} \ln(2\pi z), \quad (z \gg 1) \quad (\text{A.2})$$

を示す事にする。ガンマ関数の定義より

$$\begin{aligned} \Gamma(z+1) &= \int_0^\infty t^z e^{-t} dt = \int_0^\infty e^{-t+z \ln t} dt \\ &= \int_0^\infty e^{-z(u-\ln uz)} z du \quad (t = uz \text{ とおいた}) \\ &= z e^{z \ln z} \int_0^\infty e^{-z(u-\ln u)} du \\ &= z e^{z \ln z} \int_0^\infty e^{-z f(u)} du \quad (f(u) = u - \ln u \text{ とおいた}) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

と表せる。 $f(u)$ は図 A.1(a) のような関数であるが、 $z \gg 1$ なので $f(u)$ が最小になる u を u_m とすると、 u が u_m からずれると、図 A.1(b) に示すように $e^{-z f(u)}$ は急激に減少する。従って、鞍点法を用い、 $f(u)$ について $u \simeq u_m$ で近似した式を用いることができる。

$$\frac{df(u)}{du} = 1 - \frac{1}{u} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d^2 f(u)}{du^2} = \frac{1}{u^2} \quad (\text{A.5})$$

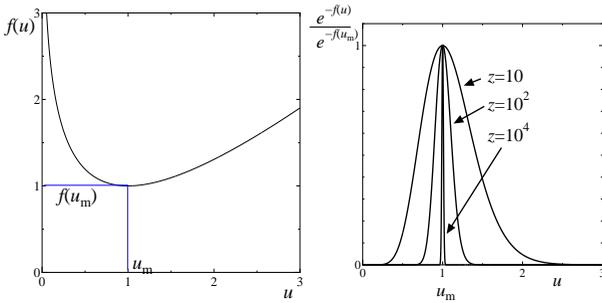


図 A.1: (a) $f(u)$ の関数形と (b) z の値による被積分関数 $e^{-zf(u)}$ の変化。

より $u_m = 1, f(u_m) = 1, f''(u_m) = 1$ なので、 $(u - u_m)$ の 2 次までのテーラー展開を行うと

$$\begin{aligned} f(u) &\simeq f(u_m) + (u - u_m)f'(u_m) + \frac{1}{2}(u - u_m)^2 f''(u_m) \\ &= 1 + \frac{1}{2}(u - 1)^2 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

が得られる。 $u < 0$ では被積分関数は e^{-z} より小さいので、積分区間も $(-\infty, \infty)$ まで伸ばしてしまってもかまわない。従って

$$\begin{aligned} \Gamma(z + 1) &\simeq z e^{z \ln z} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-z\left(1 + \frac{1}{2}(u - 1)^2\right)\right) du \\ &= z e^{z \ln z} e^{-z} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{z}{2}(u - 1)^2\right) du \\ &= z e^{z \ln z} e^{-z} \sqrt{\frac{2\pi}{z}} = \sqrt{2\pi z} e^{z \ln z} e^{-z} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

が得られる。特に $z = N$ (整数) の場合

$$N! \simeq \sqrt{2\pi N} e^{-N} e^{N \ln N} = \sqrt{2\pi N} e^{-N} N^N \quad (\text{A.8})$$

である。対数をとって

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (\text{A.9})$$

の形で使われることも多い。

付録B 古典統計力学の量子統計力学からの導出

本文では不確定性関係から、位相空間で h あたり 1 個の状態があるので、ということで古典統計力学の式

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N} \int_0^L dq_1 \dots \int_0^L dq_{3N} \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\})) \quad (\text{B.1})$$

を導いた（というより説明した程度か）が、確かにこれだけの説明ではなんとも物足りない。そこで、3年生始めの量子力学の知識の範囲でなんとか理解できるように量子統計力学から古典統計力学を純粹に計算で導いてみる。なお、ブラケット記法とその意味は理解しているものとする。

まず簡単のために 1 自由度の場合を考える。この系の古典的なハミルトニアンを $H(q, p)$ と書こう。この場合 p と q は c -数である。これによるボルツマン因子 $\exp(-\beta H(q, p))$ を c -数 p と q について、次のようにテーラー展開できるとする。

$$\exp(-\beta H(q, p)) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} q^n p^m \quad (\text{B.2})$$

次に同じ系の量子力学を考え、 \hat{p} を運動量演算子、 \hat{q} を座標演算子とすると、ハミルトニアンは $H(\hat{q}, \hat{p})$ と書ける。これを同様にテーラー展開することを考える。このとき、 \hat{p} と \hat{q} の交換関係 $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$ を無視すれば、 c -数と同じに計算

できるので、同じ係数 C_{nm} を用いて

$$\exp(-\beta H(\hat{q}, \hat{p})) \simeq \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \hat{q}^n \hat{p}^m \quad (\text{B.3})$$

が成り立つはずである。交換関係を見捨てたのでこの近似は古典極限 ($\hbar \rightarrow 0$) でのみ正しい¹。これを用いて分配関数を書くと

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} \exp(-\beta H(\hat{q}, \hat{p})) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \text{Tr} \hat{q}^n \hat{p}^m \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \int_0^L dq \langle q | \hat{q}^n \hat{p}^m | q \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

と書けるが、 \hat{p} の固有状態 $|p\rangle$ と \hat{q} の固有状態 $|q\rangle$

$$\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle \left(p = \frac{2\pi\hbar n}{L} \right) \quad (\text{B.5})$$

$$\hat{q} |q\rangle = q |q\rangle \quad (0 \leq q < L) \quad (\text{B.6})$$

$$\langle q' | q \rangle = \delta(q - q') \quad (\text{B.7})$$

を完全系として用いると、

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \sum_p \int_0^L dq \langle q | \hat{q}^n | q \rangle \langle q | p \rangle \langle p | \hat{p}^m | p \rangle \langle q | p \rangle \quad (\text{B.8})$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \sum_p \int_0^L dq q^n p^m |\langle q | p \rangle|^2 \quad (\text{B.9})$$

と書き直せる。ここで

$$|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_0^L dq \exp\left(\frac{ipq}{\hbar}\right) |q\rangle \quad (\text{B.10})$$

¹もし交換関係を見捨てないと $pp..qq..ppp..$ 等いろんな順序の積が出てきて、これを交換関係を使って整理すると、同じような形に整理はできるが係数は必ずしも古典の場合の C_{nm} と一致しない

なので

$$\langle q | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(\frac{ipq}{\hbar}\right) \quad (\text{B.11})$$

となることを使うと

$$Z = \sum_p \int_0^L dq \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} q^n p^m \frac{1}{L} \quad (\text{B.12})$$

$$= \sum_p \int_0^L dq \exp(-\beta H(q, p)) \frac{1}{L} \quad (\text{B.13})$$

p についての和を積分に直すと

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_0^L dq \exp(-\beta H(q, p)) \quad (\text{B.14})$$

と書き直せ、古典統計力学での分配関数の表式が得られる。

多粒子系の場合も、とりあえずすべての粒子は区別できるものとする、同様に

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta H(\{\hat{q}_i, \hat{p}_i\})) \quad (\text{B.15})$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \left(\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \int_0^L dq_i \right) \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\})) \quad (\text{B.16})$$

が得られるが、実際には粒子は区別できないから $N!$ で割って

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \int_0^L dq_i \right) \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\})) \quad (\text{B.17})$$

が得られる。ただし、量子系の場合には単純に $N!$ で割ったのでは正しい結果が得られない。そのあたりの議論は本文第5章を参照すること。

付録C リーマンの ζ 関数

C.1 定義

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z}, \quad (\operatorname{Re} z > 1) \quad (\text{C.1})$$

C.2 積分表示

1.

$$\zeta(z) = \frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t - 1} dt = \frac{1}{\Gamma(z+1)} \int_0^{\infty} \frac{t^z e^t}{(e^t - 1)^2} dt \quad (\text{C.2})$$

証明)

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t - 1} dx = \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1} e^{-t}}{1 - e^{-t}} dt = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-(n+1)t} dt$$

被積分関数をテラー展開した。ここで $(n+1)t = u$ とおくと

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^z} \int_0^{\infty} u^{z-1} e^{-u} du = \Gamma(z) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \quad (\text{C.3})$$

2.

$$\begin{aligned} \zeta(z) &= \frac{1}{(1 - 2^{1-z})\Gamma(z)} \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t + 1} dt \\ &= \frac{1}{(1 - 2^{1-z})\Gamma(z+1)} \int_0^{\infty} \frac{t^z e^t}{(e^t + 1)^2} dt \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

証明)

$$\int_0^\infty \frac{t^{z-1}}{e^t + 1} dx = \int_0^\infty \frac{t^{z-1} e^{-t}}{1 + e^{-t}} dt = \sum_{n=0}^\infty \int_0^\infty (-1)^n t^{z-1} e^{-t} e^{-nt} dt,$$

被積分関数をテーラー展開する

$$\begin{aligned} &= \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n-1}}{n^z} \Gamma(z) = \left(-2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(2n)^z} + \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^z} \right) \Gamma(z), \\ &= (-2^{1-z} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^z} + \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^z}) \Gamma(z) = (1 - 2^{1-z}) \Gamma(z) \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^z} \quad (\text{C.5}) \end{aligned}$$

C.3 統計力学でよく使う表式

以下に挙げる例は3次元の場合。次元が違っても n の違う ζ 関数が出てくる。励起の分散関係が異なる場合も同様。

1. $z = n$ (整数) の場合

$$\zeta(n) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^t - 1} dt, \quad (\text{C.6})$$

(例：空洞輻射の内部エネルギー、

デバイモデルの低温での内部エネルギー： $n = 4$)

$$= \frac{1}{n!} \int_0^\infty \frac{t^n e^t}{(e^t - 1)^2} dt, \quad (\text{C.7})$$

(例：空洞輻射の比熱、デバイモデルの低温比熱： $n = 4$)

$$= \frac{1}{(1 - 2^{1-n})n!} \int_0^\infty \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} dt \quad (\text{C.8})$$

(例：フェルミ気体の比熱など： $n = 2$)

2. $z = n + 1/2$ (半奇数) の場合

$$\zeta(n + 1/2) = \frac{2^n}{(2n - 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n-1/2}}{e^t - 1} dt \quad (\text{C.9})$$

$$= \frac{2^{n+1}}{(2n + 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n+1/2}e^t}{(e^t - 1)^2} dt, \quad (\text{C.10})$$

(例：ボース気体の粒子数： $n = 3/2$ 、比熱 $n = 5/2$)

$$= \frac{1}{(1 - 2^{1/2-n})} \frac{2^n}{(2n - 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n-1/2}}{e^t + 1} dt \quad (\text{C.11})$$

$$= \frac{1}{(1 - 2^{1/2-n})} \frac{2^{n+1}}{(2n + 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n+1/2}e^t}{(e^t + 1)^2} dt \quad (\text{C.12})$$

証明は次のようにすればよい

(a) $\Gamma(n + 1/2) = (2n - 1)!! \cdot 2^{-n}\Gamma(1/2)$ を示せ。

(b) $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ を示せ ($t = u^2$ とおくとガウス積分に帰着する)

C.4 よく使う点での値

1.

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad (\text{C.13})$$

証明は次のようにすればよい。

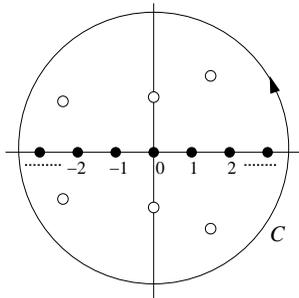
(a) 一般に

$$f(0) + \sum_{n=1}^{\infty} (f(n) + f(-n)) = -\pi \sum_k A_k \cot \pi \alpha_k \quad (\text{C.14})$$

が成り立つことを示せ。ただし、 α_k は $f(z)$ の 1 位の極で A_k はそこの $f(z)$ の留数である。また $f(z)$ はこれらの極をのぞいて解析

的であり、 $\lim_{z \rightarrow \infty} |zf(z)| \rightarrow 0$ とする。

(ヒント： $\cot z f(z)$ を複素平面の十分大きな半径の円周上で積分。)



● $\cot \pi z$ の極 ○ $f(z)$ の極

(b) $f(z) = \frac{1}{z^2 + a^2}$ ととって、 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^2 + n^2}$ を求めよ。

(c) $a \rightarrow 0$ の極限をとることにより $\zeta(2)$ を求めよ。

(d) 同様にして $\zeta(4)$ を求めてみよ。

2. 他にも $\zeta(3) \simeq 1.202$ 、 $\zeta(3/2) \simeq 2.612$ 、 $\zeta(5/2) \simeq 1.3415$ などが出てくるが、これらは解析的に値を求めることはできない。パソコンなどを用いて数値的に値を求めることを試みて見よ。また、 $\zeta(2)$ や $\zeta(4)$ についても数値計算をして、厳密な値と比較して見よ。数値計算にあたっては、どの公式を使うのが効率がいいか、 z の値によって収束の速さはどう変わるかなど考察してみよ。(一般の実数の z に対するプログラムを作って、 $z = 2$ や $z = 4$ で信頼性をチェックして他の点の値を求めるとよい。)

付録D ゾンマーフェルト展開

$f(\epsilon)$ を $k_B T$ 程度の範囲では大きく変動しない関数とすると、次のゾンマーフェルト展開が成り立つ。¹

$$\int_0^\infty f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \simeq \int_0^\mu f(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 f'(\epsilon_F) \quad (0 \leq k_B T \ll \mu) \quad (\text{D.1})$$

[証明]

まず、

$$I(\epsilon) \equiv \int_0^\epsilon f(\epsilon)d\epsilon \quad (\text{D.2})$$

を定義しておく、部分積分により

$$\int_0^\infty f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon = I(\epsilon)n(\epsilon)|_0^\infty - \int_0^\infty I(\epsilon)\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \quad (\text{D.3})$$

が成り立つ。ここで $I(0) = 0, n(\infty) = 0$ より、 $I(\epsilon)n(\epsilon)|_0^\infty = 0$ なので、右辺の第1項は消える。さらに、

$$\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} = -\frac{\beta e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} = -\frac{\beta}{4\cosh^2\left(\frac{\beta(\epsilon-\mu)}{2}\right)} \quad (\text{D.4})$$

である。従って、関数 $\cosh x$ の性質を思い出すと、 $-\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}$ は図 D.1 に示すように $\epsilon \simeq \mu$ に $k_B T (\ll \mu)$ 位の幅をもつ δ 関数のような関数であることがわかる。もちろん、 $T = 0$ では真のデルタ関数になる。従って (D.3) の第2項で、これ

¹この展開は一般に T^{2n} の項のみ含み、一般項も知られているが、ここでは後で使う T^2 までの展開を証明しておく。

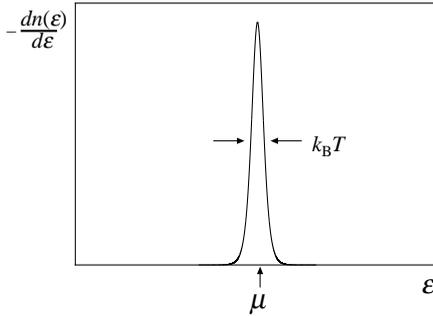


図 D.1: 関数 $-\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}$

と積を作って積分される $I(\epsilon)$ は $\epsilon \simeq \mu$ の領域しか重要でない。そこで、 $\epsilon \simeq \mu$ として

$$I(\epsilon) \simeq I(\mu) + I'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{I''(\mu)}{2}(\epsilon - \mu)^2 + \dots \quad (\text{D.5})$$

とテーラー展開することができる。また、 $|\epsilon - \mu|$ が $k_B T$ に比べて十分大きい領域は積分にどうせ寄与しないので、積分区間は \int_0^∞ の代わりに $\int_{-\infty}^\infty$ に広げてしまってもかまわない。従って

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon &= - \int_0^\infty I(\epsilon)\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \\ &= - \left\{ I(\mu)A_0 + I'(\mu)A_1 + \frac{I''(\mu)}{2}A_2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

が得られる。ここで

$$A_0 = \int_{-\infty}^\infty \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \quad (\text{D.7})$$

$$A_1 = \int_{-\infty}^\infty (\epsilon - \mu)\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \quad (\text{D.8})$$

$$A_2 = \int_{-\infty}^\infty (\epsilon - \mu)^2\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \quad (\text{D.9})$$

とおいた。それぞれの積分は次のように計算できる。まず、 A_0 については

$$A_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon = n(\infty) - n(-\infty) = 0 - 1 = -1 \quad (\text{D.10})$$

と計算できる。 A_1 については、 $\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}$ が $\epsilon - \mu$ の偶関数であることに注意すると

$$A_1 = \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu) \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon = 0 \quad (\text{D.11})$$

であることが分かる。最後に A_2 については

$$\begin{aligned} A_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu)^2 \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta(\epsilon - \mu)^2 e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2} d\epsilon \\ \beta(\epsilon - \mu) &= x \text{ とおくと、被積分関数は } x \text{ の偶関数になるので} \\ &= -\frac{2}{\beta^2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -2(k_B T)^2 \zeta(2) = -\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

が得られる²。従って

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} f(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon &\simeq - \left(I(\mu) A_0 + I'(\mu) A_1 + \frac{I''(\mu)}{2} A_2 \right) \\ &= I(\mu) + \frac{I''(\mu)}{2} \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} \\ &= \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + f'(\mu) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \\ &\simeq \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + f'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

が得られ、(D.1) すなわち (7.31) が示された³。

² $\zeta(z)$ はリーマンの ζ 関数。ここで用いた積分表示及び $z = 2$ での値の求め方は付録 C 参照。

³第 2 項には $(k_B T)^2$ と言う小さい因子が掛かっているので、 f' の中の μ は ϵ_F で置き換えてよいが、第 1 項には小さい因子が掛かっていないので μ はそのままにする必要がある

索引

アインシュタインモデル, 68

圧力, 30

アンサンブル, 13

イジングモデル, 169

位相空間, 19

1次元イジングモデル, 196

1次相転移, 164

1粒子エネルギー, 113, 119

1粒子状態, 113

1粒子状態密度, 132, 147

1粒子波動関数, 113

1粒子分布関数, 40

ウィーンの輻射公式, 85

ウィーンの変位則, 86

N 粒子波動関数, 113

エネルギー等分配則, 42

エンタルピー, 34

エントロピー, 24, 26, 31

エントロピー弾性, 59

オーダーパラメーター, 166

温度, 16, 21

温度計, 21

ガウス積分, 42

ガウス分布, 11

化学ポテンシャル, 99

確率変数, 8, 9

確率密度, 10

カノニカルアンサンブル, 13, 19, 97

カノニカル分布, 13, 16, 19, 23, 27

感受率, 88

希薄極限, 127

ギブスの自由エネルギー, 34

吸着分子系, 108

キュリー-ワイス則, 183

キュリー則, 91

キュリーの法則, 54

凝縮粒子密度, 135

ギンツブルグ・ランダウ理論, 186

空洞輻射, 81

グランドカノニカル分布, 97, 98,
100

グランドポテンシャル, 100

格子比熱, 68

古典曲限, 19

ゴム弾性, 56

最大項の方法, 48

磁化, 53

磁化曲線, 53

示強変数, 34

自己同一性, 20, 116

自由エネルギー, 24, 26

縮退フェルミ気体, 144, 148

準安定状態, 193

常磁性体, 49, 90

状態方程式, 39

状態密度, 24, 77

ショットキー型比熱, 47

示量変数, 34

スターリングの公式, 38, 213

ステファン-ボルツマン定数, 87

ステファン-ボルツマンの法則, 87

スピン角運動量, 49

スピンと統計の関係, 121

ゼーマンエネルギー, 50

ゼーマン効果, 50

潜熱, 164

相関長, 202

相転移, 164

ゾンマーフェルト展開, 222

対称性の自発的破れ, 169

帯磁率, 54

大数の法則, 8

大分配関数, 100

縦波, 72

単原子古典理想気体, 21, 38, 106

断熱消磁, 52

秩序変数, 166

中心極限定理, 10

中性子星, 150

長距離秩序, 169

調和振動子, 61

定圧環境, 32

定圧熱容量, 35

定積熱容量, 32

デバイ温度, 79

デバイ振動数, 77

デバイ波数, 78

デバイモデル, 69

デュロン・プティの法則, 68, 73

転送行列, 196

等重率の原理, 12

等分配則, 73

ドメインウォール, 200

内部エネルギー, 21, 29

2次相転移, 165

2準位系, 43

熱的ド・ブロイ波長, 129

熱的ドブロイ波長, 148

熱平衡状態, 16
熱容量, 32
熱浴, 16
熱力学第 3 法則, 27
熱力学的温度, 22

パウリ常磁性, 151
パウリの排他律, 121
白色矮星, 150

ヒステリシス, 193

フェルミ速度, 145
フェルミ運動量, 145
フェルミエネルギー, 145
フェルミ温度, 145
フェルミ球, 145
フェルミ縮退, 148
フェルミの海, 145
フェルミ波数, 145
フェルミ分布関数, 126
フェルミ面, 145
フェルミ粒子, 119
フォトン, 83
フォノン, 74
不確定性関係, 19
複合粒子, 122
輻射圧, 87
ブラケット表示, 23
プランクの輻射公式, 84
プランク分布, 84
分配関数, 19, 25

平均場近似, 170

ボーズ・アインシュタイン凝縮, 131
ボーズ分布関数, 125
ボーズ粒子, 119
ボルツマン因子, 23
ボルツマンの関係式, 26

マックスウェル・ボルツマンの速度
分布則, 40, 41, 128

マイクロカノニカルアンサンブル, 13,
26, 97
マイクロカノニカル分布, 12, 26
密度行列, 24

揺らぎ, 88

揺動散逸定理, 90
横波, 72

Langmuir の等温吸着式, 111

リーマンの ζ 関数, 224
リーマンの ζ 関数, 80, 133, 218
理想気体温度, 22
理想フェルミ気体, 123
理想ボーズ気体, 123
粒子数表示, 118
粒子の統計性, 119
量子古典対応, 203
量子理想気体, 114, 123
履歴現象, 193

臨界温度, 133

ルジャンドル変換, 34, 102

レイリー-ジーンズの輻射公式, 85

連続相転移, 165

連続体近似, 70