

目次

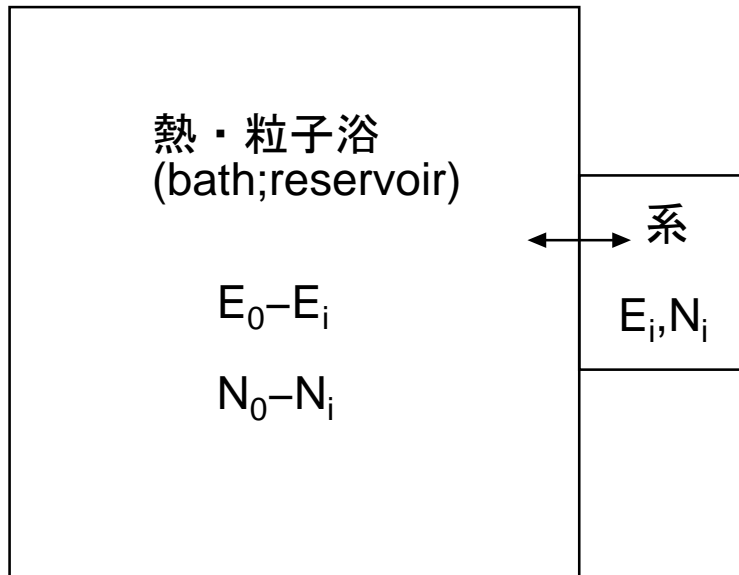
1	グランドカノニカル分布	1
1.1	グランドカノニカル分布の導 入	1
1.2	大分配関数と熱力学的諸量 .	6
2	グランドカノニカル分布の応用	15
2.1	理想気体	15
2.2	吸着原子系	17
3	気体の量子統計力学	22
3.1	箱の中の自由粒子	22
3.2	粒子数表示	27
3.3	粒子の統計性:フェルミ粒子と ボーズ粒子	29
3.4	理想フェルミ気体と理想ボ ーズ気体	33
4	ボーズ・アインシュタイン凝縮	40

4.1	臨界温度	43
4.2	ボーズ・アインシュタイン凝縮状態	47
4.3	熱容量	53
5	理想フェルミ気体	60
5.1	絶対零度 $T = 0$ での性質 . . .	60
5.2	縮退フェルミ気体の低温比熱 ($T \ll T_F$)	74
6	相転移	92
6.1	相転移の種類	92
6.2	磁性体の相転移	99
6.3	イジングモデルの平均場理論	109
6.4	変分法としての平均場理論 .	112
6.5	物理量の温度依存性	119
6.6	相転移のギンツブルグ・ランダウ理論	126
6.7	1次元イジングモデルの厳密解	137

1 グランドカノニカル分布

1.1 グランドカノニカル分布の導入

- ミクロカノニカル分布：孤立系 拘束条件がきつい
⇒ 計算がしにくい
- カノニカル分布：熱浴とエネルギーのやりとりをして平衡状態にある系
- グランドカノニカル分布：熱・粒子浴とエネルギー・粒子のやりとりをして平衡状態にある系 拘束条件がゆるい ⇒ 計算がしやすい



- 熱・粒子浴 + 系

全エネルギー E_0 、全粒子数： N_0 （一定）

- 系が i 番目の固有状態にある確率 p_i を考える

(粒子数 N_i の違う状態も通し番号を付ける)

- 系

固有エネルギー： E_i 、粒子数： N_i

- 熱・粒子浴

エネルギー： $E_0 - E_i$ 、粒子数： $N_0 - N_i$

エネルギー E_B } の熱・粒子浴の状態数： $W_B(E_B, N_B)$
 粒子数 N_B }

カノニカル分布の導入の時と同じように考えて、

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

熱・粒子浴が系よりずっと大きい極限を考える

$\ln W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i)$ を $E_0 \gg E_i$ 、 $N_0 \gg N_i$ と考えてテーラー展開すると

$$\begin{aligned} \ln W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i) &\simeq \ln W_B(E_0, N_0) \\ &- E_i \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \quad \text{エネルギー} \\ &- N_i \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial N_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \quad \text{粒子数} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta &\equiv \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \quad (= 1/k_B T) \\ \beta\mu &\equiv - \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B, N_B)}{\partial N_B} \right|_{E_B=E_0, N_B=N_0} \end{aligned}$$

(μ : 化学ポテンシャル)

β 、 μ は熱・粒子浴だけで定まる定数。系の個性を反映

しない。

$$\begin{aligned}\ln W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i) &= \ln W_B(E_0, N_0) - \beta E_i + \mu \beta N_i \\ &= \ln W_B(E_0, N_0) - \beta(E_i - \mu N_i) \\ p_i &\propto W_B(E_0 - E_i, N_0 - N_i) \\ &= W_B(E_0, N_0) \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \\ p_i &\propto \exp(-\beta(E_i - \mu N_i))\end{aligned}$$

$$p_i = \frac{\exp(-\beta(E_i - \mu N_i))}{\Xi(\beta, \mu)} : \text{グランドカノニカル分布}$$

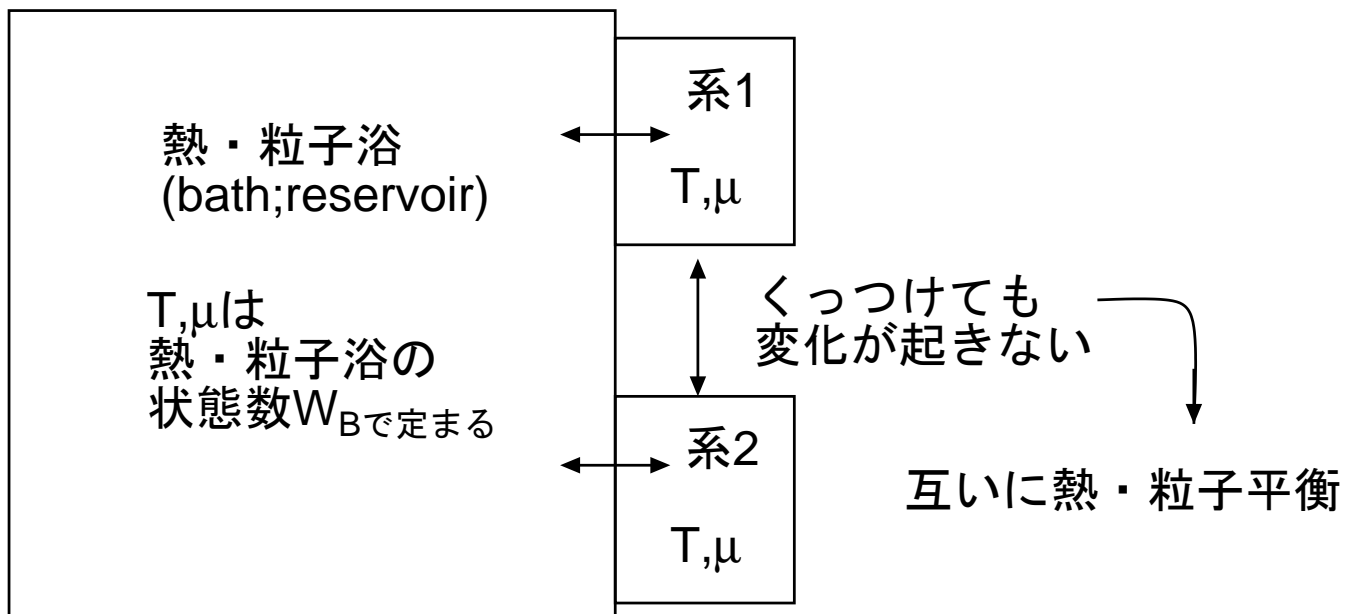
$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i))$$

: 大分配関数 (Grand partition function)

\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。

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) : \text{グランドポテンシャル}$$

- 同じ β (温度) 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
- 同じ μ (化学ポテンシャル) 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



同じ β (温度) μ (化学ポテンシャル) を持つ系はエネルギー・粒子のやりとりについて互いに熱平衡にある

1.2 大分配関数と熱力学的諸量

大分配関数の色々な表し方

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

- i : 異なる粒子数の状態も含めて通し番号

– E_i : i 番目の状態のエネルギー

– N_i : i 番目の状態の粒子数

各項は系が i 番目の状態にある確率に比例

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N \sum_{\alpha} \exp(-\beta(E_{\alpha}(N) - \mu N))$$

- α : 粒子数 N の状態の内の番号

– $E_{\alpha}(N)$: 粒子数 N の状態の内、 α 番目の状態の

エネルギー

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_N \sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{\alpha}(N)) \exp \beta \mu N \\ &= \sum_N Z(T, V, N) \exp \beta \mu N\end{aligned}$$

各項は系の粒子数が N である確率に比例

$$(Z = e^{-\beta F} \text{ より}) = \sum_N \exp(-\beta(F(T, V, N) - \mu N))$$

1. グランドポテンシャル J とヘルムホルツの自由エネルギー F

$$J(T, V, \mu) \equiv -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$$

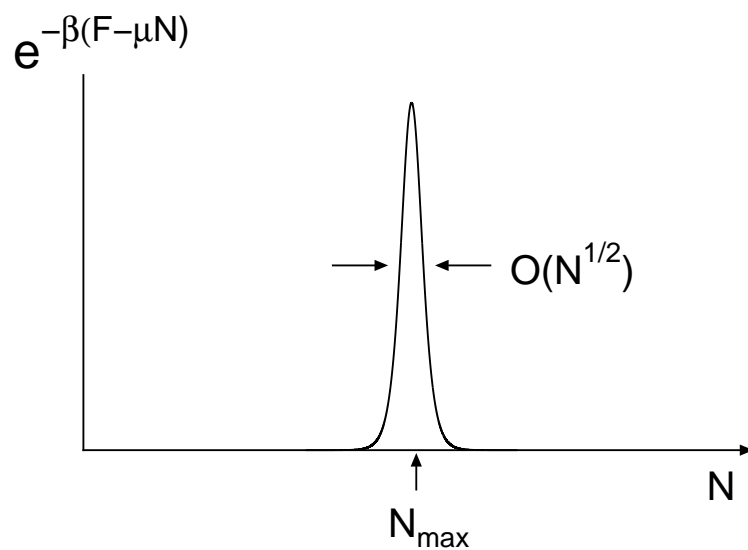
$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N e^{-\beta(F(T, V, N) - \mu N)}$$

N は巨視的な量



$e^{-\beta(F - \mu N)} \propto$ 系の粒子数が N である確率

⇒ 幅 $O(\sqrt{N})$ のシャープな関数



$F(T, V, N) - \mu N$ が最大になる $N : N_{max}$ のまわり

に $O(\sqrt{N})$ 程度の幅

粒子数の期待値 $\langle N \rangle = N_{max}$ としてよい。



$$\Xi(T, V, \mu) \simeq \exp(-\beta(F(T, V, N_{max}) - \mu N_{max})) \times O(\sqrt{N})$$

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

$N_{max}(=\langle N \rangle)$ の満たす式

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

⇓

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

これによりカノニカル分布の $F(T, V, N)$ から化学ポテンシャル μ を得ることができる。

N_{max} が与えられた粒子数 N に等しくなくてはならない

$$J(T, V, \mu) = \min_N [F(T, V, N) - \mu N], \quad \mu = \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right|_{T, V}$$

μ : 粒子数 N に共役な「外力」ルジャンドル変換

「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

2. 粒子数 N の期待値

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

$$N = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T,V}$$

実際には普通 N が与えられるのでこの式から μ を定める。

3. 圧力 P

系が i 番目の固有状態にある時の圧力: $P_i = - \frac{dE_i(V)}{dV}$

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

$$P = - \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T, \mu}$$

4. 内部エネルギー

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

$\ln \Xi = -\beta J$ であるから、内部エネルギー U は

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

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial J}{\partial T T} \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V}$$

5. エントロピー

$$\begin{aligned}U &= -T^2 \left. \frac{\partial J}{\partial T T} \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V} \\ &= -T \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} + J + \mu N = -T \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} + F\end{aligned}$$

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

6. 熱力学的関数の微小変化（全微分）

● グランドポテンシャル

$$dJ = \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V,\mu} dT + \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T,\mu} dV + \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{V,T} d\mu$$
$$S = - \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V,\mu}, \quad P = - \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T,\mu}, \quad N = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{V,T} \quad \text{より}$$
$$= -SdT - PdV - Nd\mu$$

● Helmholtz の自由エネルギー

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

より

$$dF = d(J + \mu N) = -SdT - PdV + \mu dN$$

● Gibbs の自由エネルギー

$$dG = d(F + PV) = -SdT + VdP + \mu dN$$

● 内部エネルギー

$$dU = d(F + TS) = TdS - PdV + \mu dN$$

● エンタルピー

$$dH = d(U + PV) = -SdT + VdP + \mu dN \quad (1)$$

7. J の正体

$$J(T, V, \mu) = F - \mu N : \text{示量性}$$

独立変数： T ：示強性、 V ：示量性、 μ ：示強性

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

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

V について線形の関数（ V に比例）

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

$j(T, \mu)$: 単位体積あたりのグランドポテンシャル

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

従って

$$J = -pV$$

より正確には $J(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V$ と書くべき。

p を T, V, μ の関数として与えなければ J を求めたことにならない。

2 グランドカノニカル分布の応用

2.1 理想気体

大分配関数

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_N \sum_{\alpha} \exp(-\beta(E_{\alpha}(N) - \mu N)) \\ &= \sum_N Z(T, V, N) \exp(\beta\mu N)\end{aligned}$$

分配関数

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

グランドポテンシャル

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

このままでは状態方程式になっていない! まだ μ は未知

粒子数の期待値

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

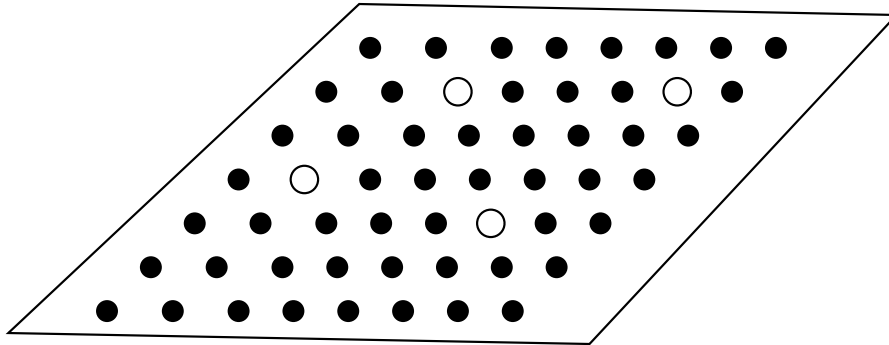
これが与えられた粒子数と等しくなるように化学ポテンシャル μ が定まる

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} : \text{fugacity (逃散能)}$$

$$pV = Nk_B T : \text{状態方程式}$$

2.2 吸着原子系

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) がある。



● 吸着点 (吸着サイト) N_0 個

○ 吸着原子 N_a 個

各吸着点のエネルギー

- 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: n_i ($= 0$ or $1, i = 1, \dots, N_0$)

$$\text{全吸着原子数} : N_a = \sum_{i=1}^{N_0} n_i$$

$$\text{全エネルギー} : E = \sum_{i=1}^{N_0} (-\epsilon n_i) = - \sum_{i=1}^{N_0} \epsilon n_i$$

大分配関数

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

i 番目の吸着サイトの大分配関数

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

$$\Xi = \prod_{i=1}^{N_0} \xi_i = \xi^{N_0}$$

一つ一つの吸着サイトが独立な場合にはこのように書ける

グラントポテンシャル

$$J(T, \mu_a) = \sum_{i=1}^{N_0} j_i = N_0 j$$

$$j_i = \ln \xi_i \equiv \ln \xi = \ln(1 + \exp(\beta(\epsilon + \mu_a))) \equiv j$$

$$J(T, \mu_a) = -k_B T N_0 \ln(1 + \exp\{\beta(\epsilon + \mu_a)\})$$

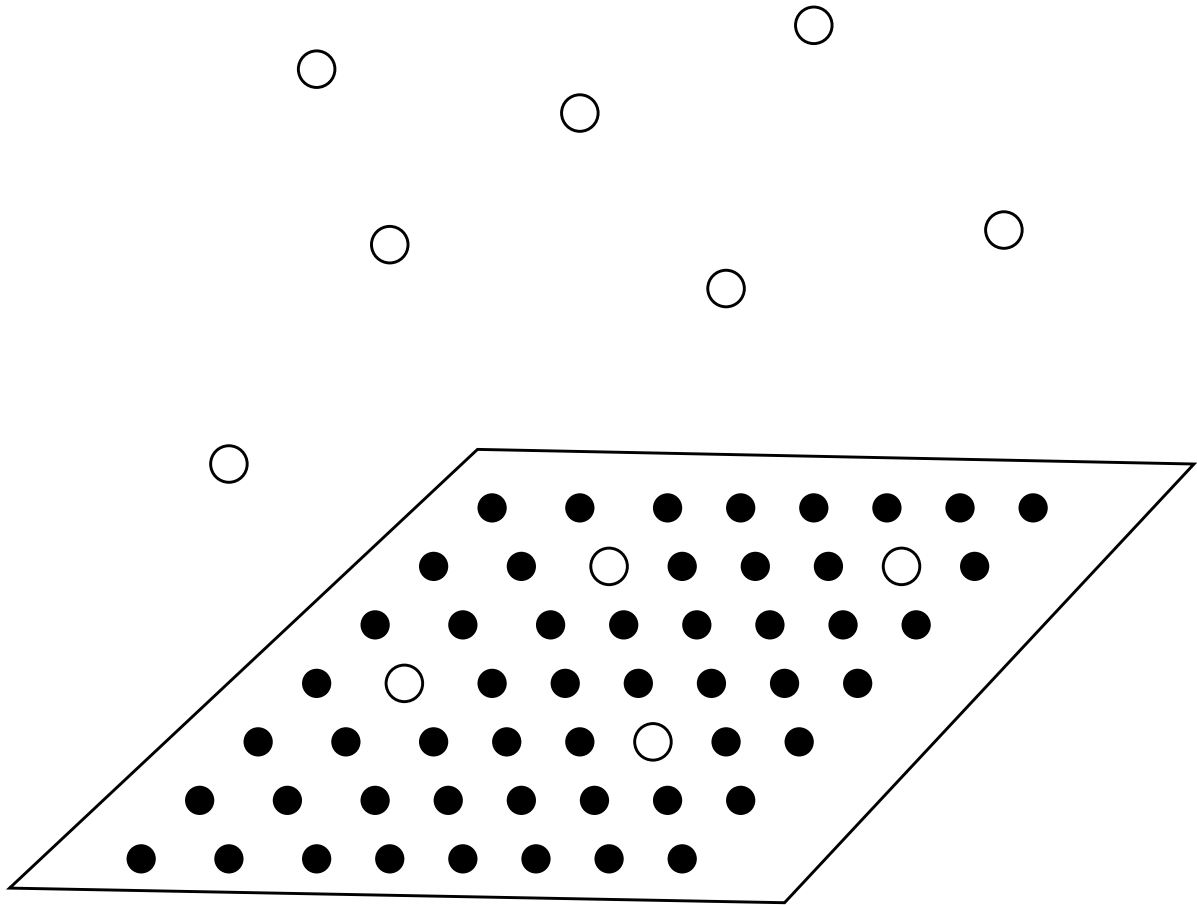
吸着分子数の期待値

$$\begin{aligned} \langle N_a \rangle &= -\frac{\partial J}{\partial \mu_a} = k_B T N_0 \frac{\beta \exp\{\beta(\epsilon + \mu_a)\}}{1 + \exp\{\beta(\epsilon + \mu_a)\}} \\ &= \frac{N_0}{1 + \exp\{-\beta(\epsilon + \mu_a)\}} \end{aligned}$$

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 を決めるか？

吸着分子系は、気体状態の分子の系（理想気体とする）と粒子のやりとりをして平衡状態にある。

気体状態の原子



- 吸着点（吸着サイト）
- 吸着原子 気体原子

気体状態の分子数

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

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

平衡条件： $\mu_a = \mu_g$

吸着分子数

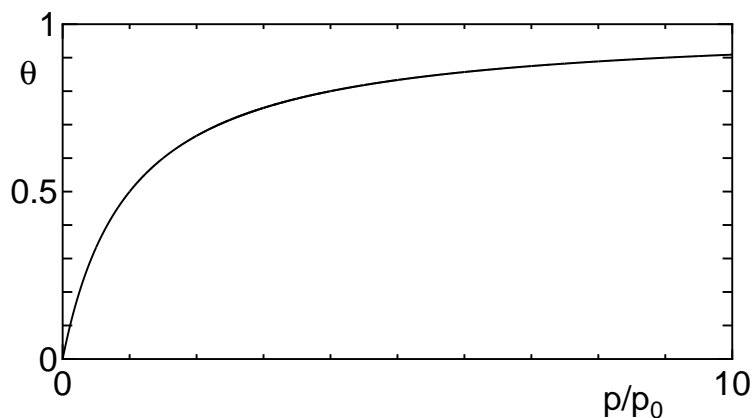
$$N_a = \frac{N_0}{1 + \frac{k_B T}{p} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-\beta\epsilon)} = \frac{N_0}{1 + p_0(T)/p}$$

$$p_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-\beta\epsilon) \text{ とおいた}$$

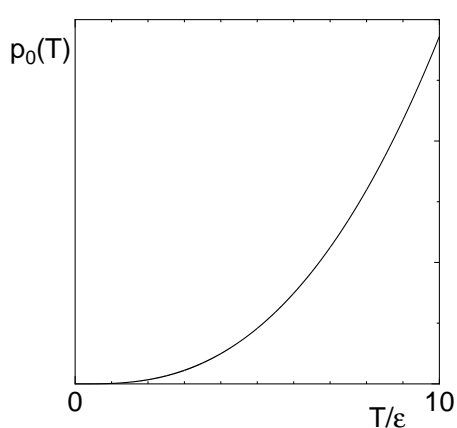
被覆比

$$\theta \equiv \frac{N_a}{N_0} = \frac{1}{1 + p_0(T)/p} = \frac{p}{p + p_0(T)}$$

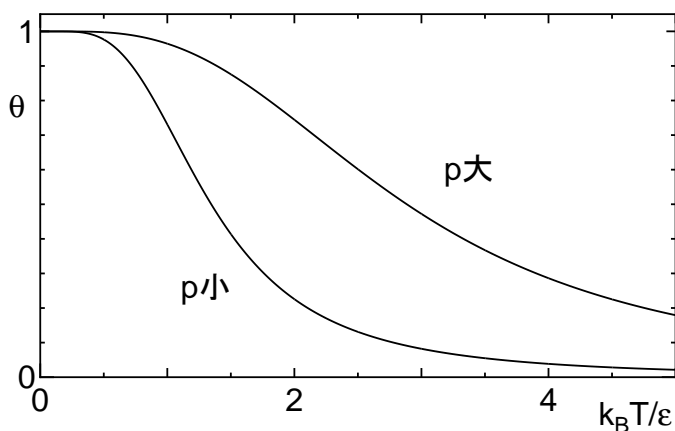
Langmuir の等温吸着式



被覆比 θ の圧力依存性



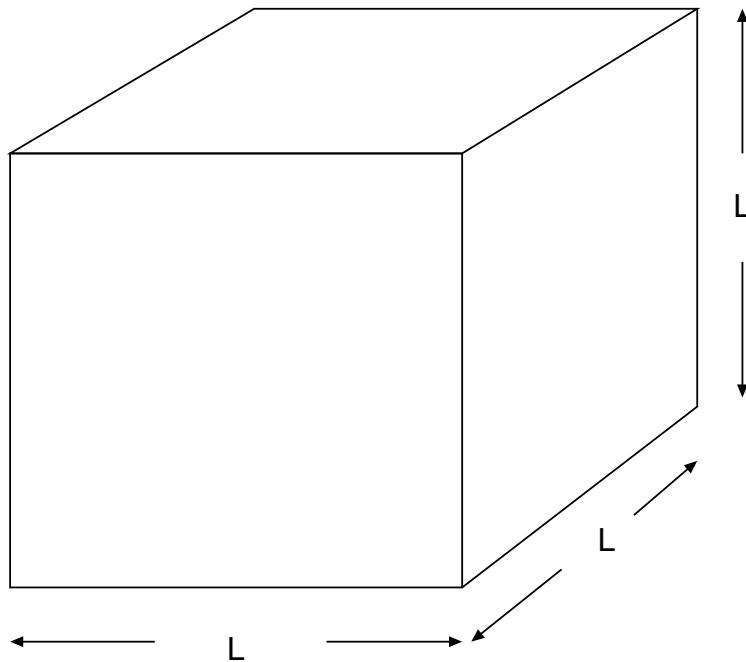
$p_0(T)$ の温度依存性



被覆比 θ の温度依存性

3 気体の量子統計力学

3.1 箱の中の自由粒子



$L \times L \times L$ の箱の中に閉じこめられた 1 粒子に対する

Schrödinger 方程式

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

[固有状態]

1 粒子状態 : $\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z)$$

[固有エネルギー]

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

[周期境界条件]

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z)$$

$$= \psi(x, y, z + L)$$

$$e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i(k_x(x+L) + k_y y + k_z z)}$$

$$= e^{i(k_x x + k_y(y+L) + k_z z)} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z(z+L))}$$

$$\Rightarrow 1 = e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L}$$

[許される k の値]

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

$$(-\infty < l_x, l_y, l_z < \infty; l_x, l_y, l_z \text{ は整数})$$

1 つの許される $k \Leftrightarrow$ 1 つの 1 粒子状態

N 個の粒子の一つ一つが

これらの状態の内のどれかに入る。

[全系の状態]

$$|k_1, k_2, k_3, \dots, k_N\rangle \text{ or } |p_1, p_2, p_3, \dots, p_N\rangle$$

k_i : i 番目の粒子の波数

$p_i = \hbar k_i$: i 番目の粒子の運動量

[分配関数]

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

$$p_{xi} = \frac{2\pi\hbar l_{xi}}{L}, \quad p_{yi} = \frac{2\pi\hbar l_{yi}}{L}, \quad p_{zi} = \frac{2\pi\hbar l_{zi}}{L}$$

$(-\infty < l_{xi}, l_{yi}, l_{zi} < \infty; l_{xi}, l_{yi}, l_{zi}$ は整数)

p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} の取り得る値の間隔 : $\frac{2\pi\hbar}{L}$

(L は巨視的な大きさ)

↓

p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} はほとんど連続変数 (和 \Rightarrow 積分)
 $\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$ あたり 1 つの運動量の値が許される。

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

これは古典理想気体の分配関数と同じ \Rightarrow どこに量子効果があるのか？

単純に $N!$ で割ってしまった点に問題がある。

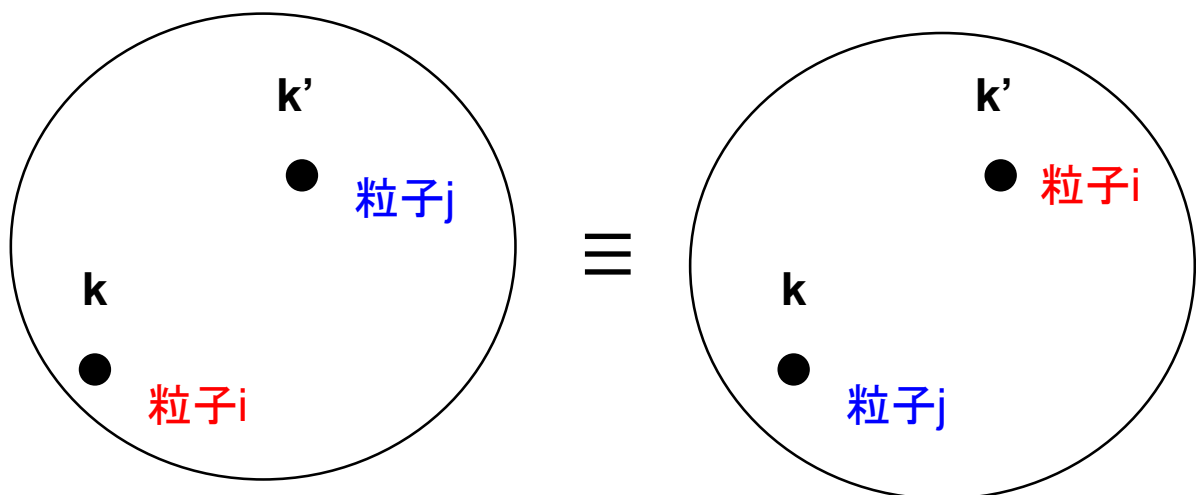
量子力学的な粒子は「自己同一性」をもたない

1. 「**粒子 i** が 波数 k の状態にあり **粒子 j** が 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 波数 k' の状態にある」ことは

粒子が区別できれば異なる状態

しかし

粒子が区別できなければおなじ状態。



本当は同等なのに別々に数えている

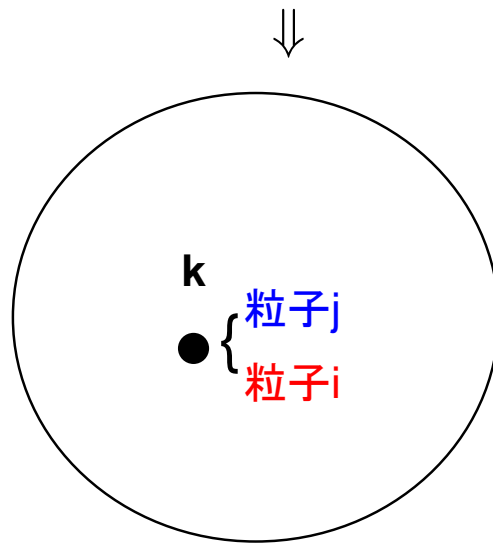


$N! = 2!$ で割らなくてはならない

しかし ...

1. 「**粒子 i** が波数 k の状態にあり**粒子 j** が波数 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** が波数 k の状態にある」ことは

粒子に自己同一性があってもおなじ状態



$N=2$ なのに元々 1 回しか数えていない

粒子が区別できるとして計算しても、 $2!$ で割る必要はない(割ってはいけない)

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

⇓

面倒

3.2 粒子数表示

区別できない粒子に名前（番号）を付けているからい
けない。始めから名前を付けず、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ればいい

● これまでの書き方： $|k_1, k_2, k_3, \dots, k_N\rangle$

– k_i ： i 番目の粒子の波数

と書く代わりに

● 粒子数表示： $|n_{k_1}, n_{k_2}, n_{k_3}, \dots\rangle$ or $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$

– k_α ： α 番目の1粒子状態の波数

– n_k ：波数 k の1粒子状態にいる粒子数（占拠数）

or n_α ： α 番目の1粒子状態にいる粒子数

$$N = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} : \text{全粒子数}$$

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha} : \text{全エネルギー}$$

$\epsilon_{\mathbf{k}}$ ：波数 k の1粒子状態の1粒子エネルギー

ϵ_{α} ： α 番目の1粒子状態の1粒子エネルギー（ $= \epsilon_{\mathbf{k}_{\alpha}}$ ）

波数以外の内部自由度（電子のスピン、原子の電子状態、分子の回転、振動など）も持つ粒子の場合は

● $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$

- n_α : α 番目の 1 粒子状態 $|\alpha\rangle$ にいる粒子数
- α : 粒子の波数 k と内部自由度 σ で指定される 1 粒子

状態の通し番号 $\alpha \Leftrightarrow (k, \sigma)$

- n_α 、 $|\alpha\rangle$ の代わりに $n_{k\sigma}$ 、 $|k\sigma\rangle$ と書いてもいい

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{k, \sigma} n_{k\sigma} : \text{全粒子数}$$

$$E = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{k, \sigma} \epsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} : \text{全エネルギー}$$

$\epsilon_{\alpha} (\equiv \epsilon_{k\sigma})$: α 番目の 1 粒子状態 $|\alpha\rangle$ ($\equiv |k\sigma\rangle$) の 1 粒子エネルギー

粒子数表示を使う場合、カノニカル分布では

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \text{ が拘束条件になる (計算しにくい)}$$

↓

グランドカノニカル分布が便利

3.3 粒子の統計性: フェルミ粒子とボーズ粒子

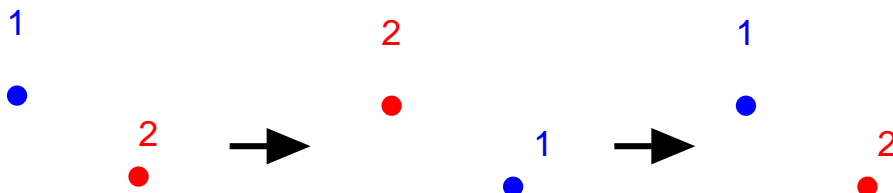
3.3.1 2粒子波動関数の対称性

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

粒子を入れ替えても同じ状態のはず。波動関数は位相が変わっても同じ状態を表すので

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

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



もう一度入れ替える

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

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

従って

$$1 = e^{i2\theta} \Leftrightarrow e^{i\theta} = \pm 1$$

$e^{i\theta} = 1$: 粒子の入れ替えに対して対称

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

$e^{i\theta} = -1$: 粒子の入れ替えに対して反対称

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

$e^{i\theta} = +1$ か -1 かは粒子の種類によって決まっている

対称 : ボーズ粒子 反対称 : フェルミ粒子

特にフェルミ粒子の場合

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \rightarrow \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$$

2つの粒子が同じ位置には来れない

$$\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1) = -\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1) \rightarrow \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1) = 0$$

2つの粒子が同じ運動量をとれない

r や p の代わりに 1 粒子状態の番号 α で考えても同じ

- フェルミ粒子は 2 つの粒子が同じ状態には入れない (パウリ原理) : $n_\alpha = 0, 1$ だけ
- ボーズ粒子は同じ状態にいくらでも入れる。

$$n_\alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

3.3.2 スピンと統計の関係

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

電子、 μ 粒子、ニュートリノ(レプトン)、陽子、中性子、... (ハドロン): $S = 1/2$

物質を構成(同じ場所に2つこれないから、かさがある)

- ボーズ粒子: $S = 0, 1, 2, \dots$ (整数)

光子: $S = 1$ 、調和振動子のエネルギー量子 $S = 0$ 、
中間子(メソン) $S = 0$ 、

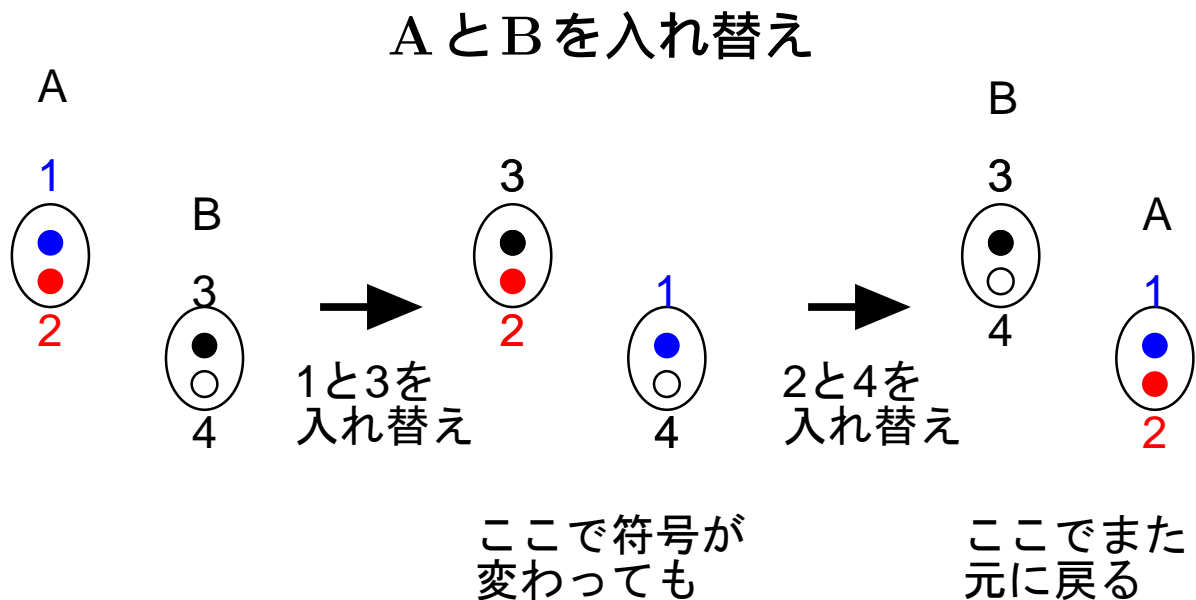
力を媒介する(光子: 電磁力、 π 中間子: 核力)

理由: 相対論的量子力学から導かれる。

3.3.3 複合粒子

2つの粒子の複合粒子が2個ある状況

(1,2):複合粒子A、(3,4):複合粒子B



$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = e^{i\theta} \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) = e^{2i\theta} \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$e^{i\theta} = 1(\text{ボーズ}) \text{でも } e^{i\theta} = -1(\text{フェルミ}) \text{でも } e^{2i\theta} = 1$$

- 偶数個のフェルミ粒子 \Rightarrow ボーズ粒子、スピンは整数
例： ^4He 原子（電子2個 + 中性子2個 + 陽子2個）
クーパー対（電子2個）
- 奇数個のフェルミ粒子 \Rightarrow フェルミ粒子、スピンは半奇数
例： ^3He 原子（電子2個 + 中性子1個 + 陽子2個）

3.4 理想フェルミ気体と理想ボーズ気体

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}, \text{全粒子数}$$

$$E = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha}, \text{全エネルギー}$$

- n_{α} : α 番目の 1 粒子状態 $|\alpha\rangle$ にいる粒子数
- ϵ_{α} : 1 粒子状態 $|\alpha\rangle$ の 1 粒子エネルギー

大分配関数

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu) &= \sum_{i=\text{全系のすべての状態}} \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \exp\left(-\beta\left(\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \mu \sum_{\alpha} n_{\alpha}\right)\right) \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \prod_{\alpha} \exp(-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}) \\ &= \prod_{\alpha} \left\{ \sum_{n_{\alpha}} \exp(-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}) \right\} = \prod_{\alpha} \xi_{\alpha} \end{aligned}$$

$$\Xi(T, \mu) = \prod_{\alpha} \xi_{\alpha}, \quad \xi_{\alpha} = \sum_{n_{\alpha}} \exp(-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha})$$

ξ_{α} : α 番目の 1 粒子状態の大分配関数

1. ボーズ粒子の場合 (n_α の和は0から ∞ まで)

(a) 大分配関数

α 番目の 1 粒子状態の大分配関数

$$\begin{aligned}\xi_\alpha &= \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)n_\alpha) \\ &= \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)})^{n_\alpha} \quad \text{等比級数 (公比 } e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} \text{)} \\ &= \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu))}\end{aligned}$$

系全体の大分配関数

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_{\alpha} \xi_\alpha, \quad \xi_\alpha = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}}$$

(b) グランドポテンシャル

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \sum_{\alpha} \ln \xi_\alpha$$

$$J(T, V, \mu) = \sum_{\alpha} j_\alpha, \quad j_\alpha = k_B T \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)})$$

j_α : 1 粒子状態 α のグランドポテンシャル

(c) 状態 α の占拠数の期待値

$$\begin{aligned} n_\alpha &\equiv \langle n_\alpha \rangle = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial \mu} = -\frac{\partial}{\partial \mu} k_B T \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}) \\ &= k_B T \beta \frac{e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1} \end{aligned}$$

$$n_\alpha = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1} \quad \text{ボーズ分布関数}$$

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad \text{と書くこともある}$$

(d) ボーズ気体の化学ポテンシャル

占拠数

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} > 0, \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \geq 0 \\ e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} > 1 &\Leftrightarrow \mu < \epsilon_{\mathbf{k}} \Leftrightarrow \mu < \epsilon_{\mathbf{k}=0} = 0 \end{aligned}$$

ボーズ気体の化学ポテンシャル $\mu < 0$

(e) 全粒子数の期待値

$$N \equiv \langle N \rangle = \sum_{\alpha} n_\alpha = \sum_{\alpha} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_\alpha - \mu)) - 1}$$

実際には粒子数 N が与えられ、この関係を使って μ が定まる。

2. フェルミ粒子の場合 (n_α の和は0から1まで)

(a) 大分配関数

α 番目の1粒子状態の大分配関数

$$\xi_\alpha = \sum_{n_\alpha=0}^1 \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)n_\alpha) = 1 + \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu))$$

系全体の大分配関数

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_{\alpha} \xi_\alpha, \quad \xi_\alpha = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}$$

(b) グランドポテンシャル

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi = \sum_{\alpha} (-k_B T \ln \xi_\alpha)$$

$$J(T, V, \mu) = \sum_{\alpha} j_\alpha, \quad j_\alpha = -k_B T \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)})$$

j_α : 1粒子状態 α のグランドポテンシャル

(c) 状態 α の占拠数の期待値

$$\begin{aligned} n_\alpha &\equiv \langle n_\alpha \rangle = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial \mu} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \mu} \left(-k_B T \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}) \right) \\ &= -k_B T (-\beta) \frac{e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} + 1} \end{aligned}$$

$$n_{\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} + 1} \quad \text{フェルミ分布関数}$$
$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad \text{と書くこともある}$$

(d) 全粒子数の期待値

$$N \equiv \langle N \rangle = \sum_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)) + 1}$$

実際には粒子数 N が与えられ、この関係を使って μ が定まる。

3. 古典極限

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。



$N!$ で割ってしまっても問題はない。



古典極限は希薄極限 $n_\alpha \ll 1$ と同等。

$$n_\alpha = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} \pm 1} \ll 1 \Leftrightarrow e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$$

$$n_\alpha \simeq \exp(-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)) \Rightarrow n_{\mathbf{p}} \simeq \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right) e^{\beta\mu}$$

全粒子数の期待値が N になるように μ を決める

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{p}} \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right) e^{\beta\mu} \\ &= \int \frac{L^3 d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right) e^{\beta\mu} = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} \end{aligned}$$

$$n_{\mathbf{p}} \simeq \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right)$$

⇒ Maxwell-Boltzmann の速度分布関数

- 古典極限の成り立つ具体的な条件

$$n_{\mathbf{p}} \ll 1 \Leftrightarrow \max\{n_{\mathbf{p}}\} = n_0 \ll 1$$

$$\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{a^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1$$

$$\text{平均粒子間隔 } a \equiv \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \equiv \lambda_T$$

λ_T : 熱的ド・ブロイ波長

($k_B T$ 程度のエネルギーを持つ粒子の波長)



$$\text{量子効果 } \frac{2\pi\hbar^2}{ma^2} \ll k_B T \quad \text{熱エネルギー}$$

– $\Delta x = a$: 平均粒子間隔 = 位置の不確定性

– $\Delta p = \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{\hbar}{a}$: 運動量の不確定性

– Δp に伴う運動エネルギー = 零点エネルギー

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \Delta p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \sim \text{左辺}$$

- 量子効果の観測できる条件 : $\frac{2\pi\hbar^2}{ma^2} \gg k_B T$

– 軽い粒子 : 電子 (固体物理)、He (超流動)

– 低温 : レーザー冷却 (Na 等の原子の BEC)

– 高密度 : 中性子星、白色矮星

4 ボーズ・アインシュタイン凝縮

理想ボーズ気体 (スピンは持たないとする、 $\alpha \rightarrow k$)

● $T = 0$: エネルギー最低の状態が実現

– すべての粒子が $\epsilon_k = 0$ の状態に入る。

$$\left| n_{\mathbf{k}=0} = N, n_{\mathbf{k} \neq 0} = 0 \right\rangle$$

– 最低エネルギー状態の波動関数が系のすべてを支配。

– 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 (\simeq 超流動状態、超伝導状態)

ボーズ・アインシュタイン凝縮状態

● $T \gg 0$: $n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \sim O(1)$

すべての状態に同じ程度の割合で分布

$\sim T \rightarrow \infty$ で古典理想気体に連続的につながる

この間の移り変わり

絶対零度でしか起きないのか？

有限の温度で相転移するのか？

- 実際に必要になる量は

全粒子数

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1}$$

内部エネルギー

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1}$$

など

これらの計算に有用な公式をまず証明しておく

[波数に関する和 \Rightarrow エネルギーに関する積分]

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) = L^3 \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

$f(\epsilon_{\mathbf{k}})$: $\epsilon_{\mathbf{k}} (= \frac{\hbar^2 k^2}{2m})$ のなめらかな関数

$D(\epsilon) = \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}}$: 単位体積あたりの 1 粒子状態密度

$L^3 D(\epsilon) d\epsilon$: エネルギー $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ をもつ 1 粒子状態の数

[証明]

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2m\epsilon_{\mathbf{k}}}}{\hbar}, \quad dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon_{\mathbf{k}}}} d\epsilon_{\mathbf{k}},$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 \mathbf{k}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) = L^3 \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= L^3 \int_0^\infty \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{2m\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar^2} \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon_{\mathbf{k}}}} d\epsilon_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= L^3 \int_0^\infty \sqrt{\frac{m^3 \epsilon_{\mathbf{k}}}{2\pi^4 \hbar^6}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) d\epsilon_{\mathbf{k}} \\ &= L^3 \int_0^\infty \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} f(\epsilon) d\epsilon \\ &= V \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (V = L^3) \end{aligned}$$

4.1 臨界温度

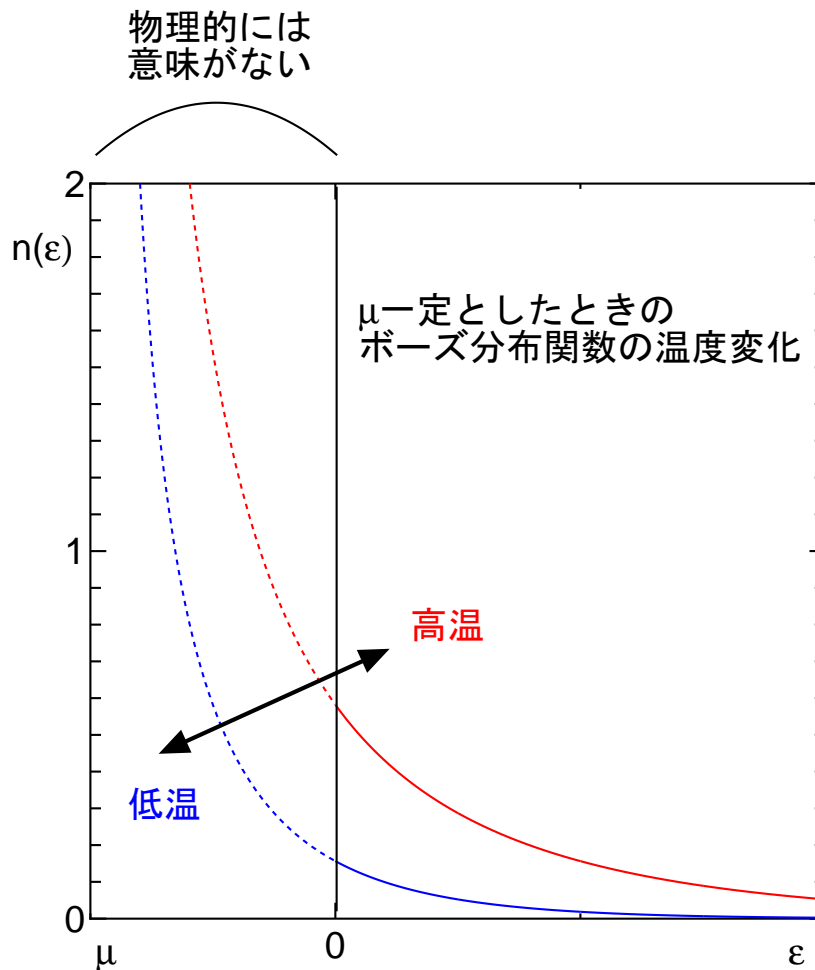
まず、十分高温のときを考える

$\mu < 0$ (有限) とすると $n(\epsilon)$ は ϵ の有界でなめらかな関数

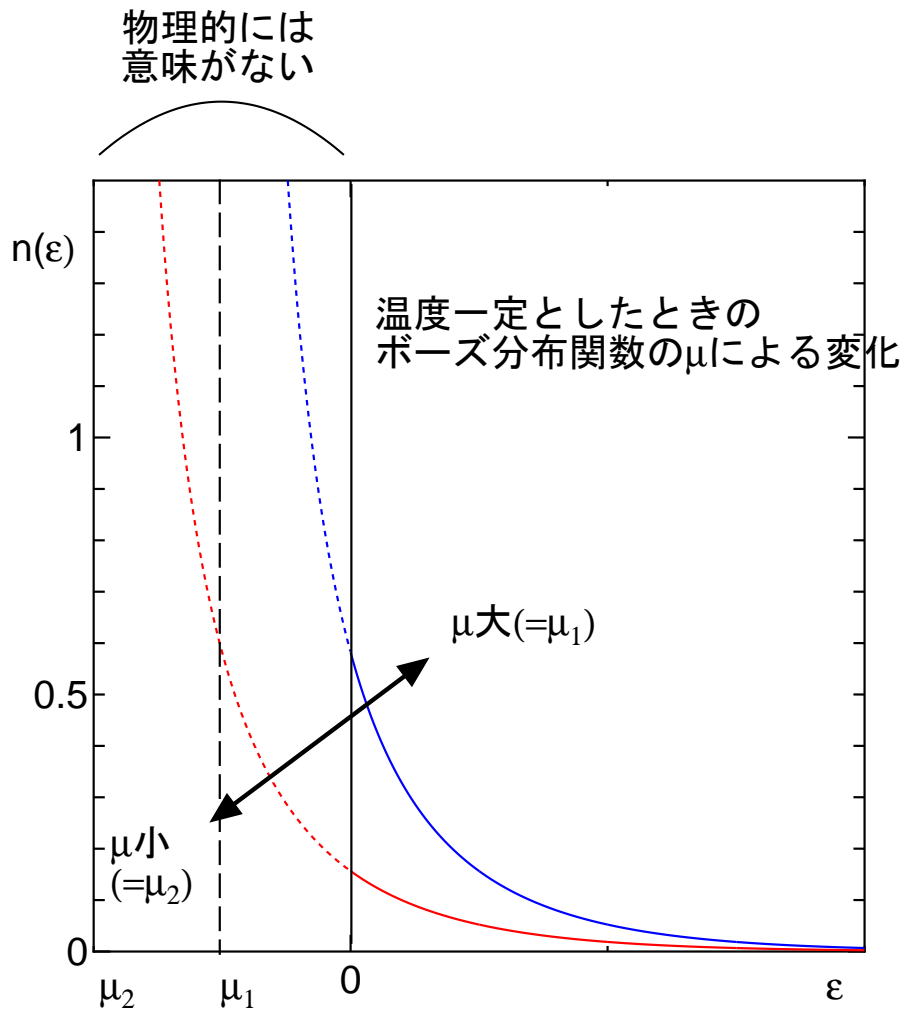
$$\begin{aligned} N &= \sum_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)) - 1} \\ &= V \int_0^{\infty} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} = V \int_0^{\infty} n(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon \end{aligned}$$

これを満たすように $\mu(T)$ が温度 T の関数として定まる

- μ 一定のまま温度 T を下げると N は減少



● N は μ の増加関数



N は一定 \Leftrightarrow 温度の低下に伴い μ は増加

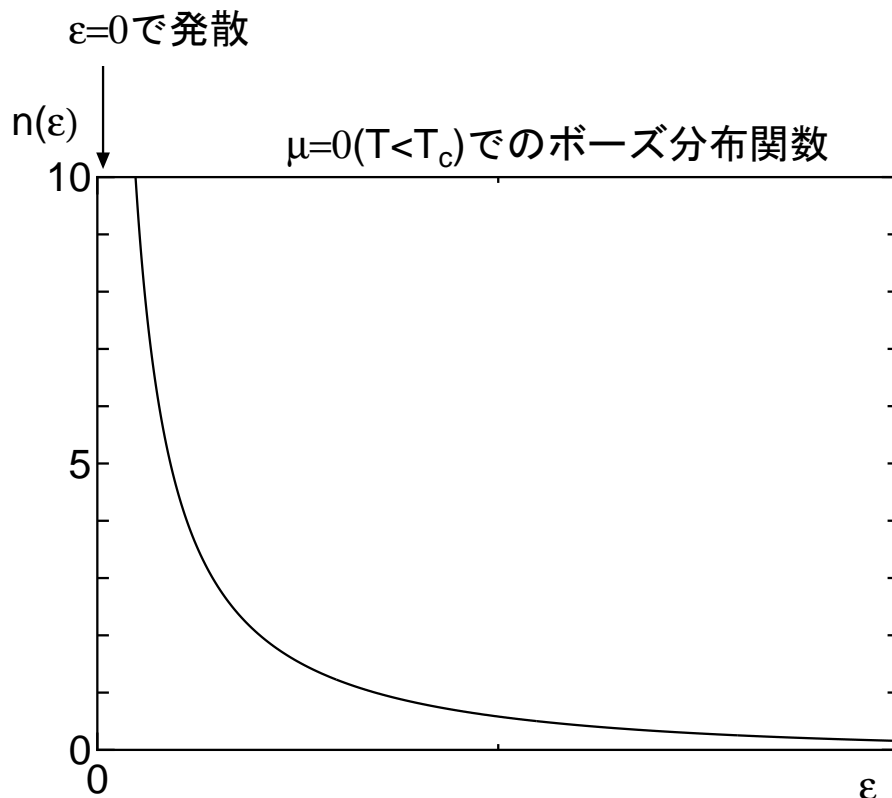
\Downarrow

μ には ($\mu < 0$) 上限がある

\Downarrow

粒子数にも上限 $N_{max}(T)$ がある？

$\mu = 0$ とおいたときの $N(= N_{max})$ を計算してみる



$$\begin{aligned}
 N_{max}(T) &= V \int_0^{\infty} n(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon = V \int_0^{\infty} \frac{D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\
 &= V \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} \frac{d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\
 &= V \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \frac{x}{\beta}} d\left(\frac{x}{\beta}\right) \frac{1}{e^x - 1} \quad (\beta\epsilon = x \text{ とおいた}) \\
 &= V \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \\
 &\quad \left(\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} \simeq 2.61 \right)
 \end{aligned}$$

$N_{max}(T)$ は温度と共に減少

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何かがおきる

$T = T_c$ で $N = N_{max}(T_c)$ となってしまうとすると

$$N_{max}(T_c) = V \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = N$$

こうなる温度 T_c を**臨界温度**と呼ぶ。

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \sim \frac{2\pi\hbar^2}{ma^2}$$

a : 粒子間の平均距離

$T < T_c$: **量子性が重要になる領域**

4.2 ボーズ・アインシュタイン凝縮状態

$T < T_c$ で何が起きているか？

絶対零度に近いことがおきているはず

- $T = 0$: 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
- $0 < T < T_c$: 最低エネルギー状態 $k = 0$ にマクロな数 N の**有限の割合 N_0 個**の粒子が入っている

– $N_0 \equiv n_{k=0}$: 凝縮粒子数

– $n_0 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N} = \text{有限}$: 凝縮粒子密度

$k = 0$ の状態は特別扱いする必要がある

(n_k は $k = 0$ でなめらかな関数でない)

$$N = N_0 + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}, \quad N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

μ を 0 に近づければ N_0 はいくらでも大きくできる。

$$N_0 = \frac{1}{- \beta \mu}, \quad \mu = -\frac{1}{N_0 \beta} = -\frac{1}{n_0 N \beta} \rightarrow -0$$

$T < T_c$ では凝縮粒子密度 $n_0 (> 0)$: 有限

↓

$$\mu \sim O(1/N) \rightarrow 0$$

励起状態に入っている粒子数は

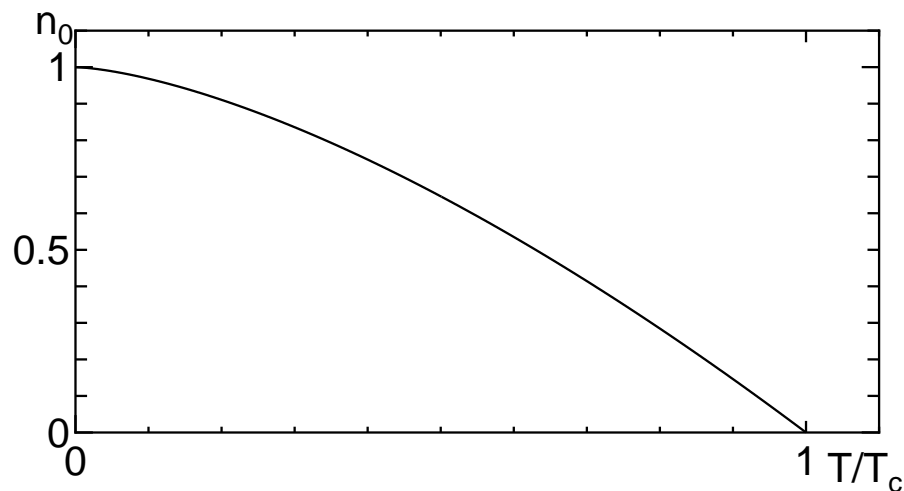
$$N_e = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\mathbf{k}}} - 1} \quad (\epsilon_{\mathbf{k}} \text{ は有限なので } \mu = 0 \text{ とおいた})$$

$$= N_{max}(T) = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$N = N_{max}(T_c) = V \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$\frac{N_e}{N} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$N_0 = N - N_e = N \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right\}$$



$T < T_c$ では、励起状態に収容しきれない粒子がマ
クロな数存在する。



励起状態 ($k \neq 0$) に入りきれない分はすべて最低エ
ネルギー状態 ($k = 0$) に収容される。

ボーズ・アインシュタイン凝縮状態

- $\epsilon = 0$ 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。
- 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空間変化させ
る $\propto \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r})$: 巨視的な流れのある状態。



ボーズ・アインシュタイン凝縮状態 \simeq 超流動状態

ただし、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。

^4He の相図

λ -点 : $T_\lambda \simeq 2.17\text{K}$ (常圧)

- ^4He の臨界温度

原子数密度 : 2.2×10^{28} 個/m³

$$\begin{aligned} T_c &= \left(\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta(3/2)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi m k_B} \\ &= \left(\frac{2.2 \times 10^{28}}{2.61} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &\quad \times \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{2\pi \times 4 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23}} \\ &\simeq 3\text{K} \end{aligned}$$

核子 1 個の質量 : 1.67×10^{-27} kg

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K、 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J·s

● ⁸⁷Rb 気体の臨界温度

原子数密度 : 10^{20} 個/m³

密度が低い ⇒ 理想気体に近い

$$\begin{aligned} T_c &= \left(\frac{10^{20}}{2.61} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{2\pi \times 87 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23}} \\ &\simeq 4 \times 10^{-7}\text{K} : \text{レーザー冷却 + 蒸発冷却で可能} \end{aligned}$$

2つのBECの干渉縞の観測

4.3 熱容量

1. $T \leq T_c$

$$U = V \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} : \text{内部エネルギー}$$

$$C = V \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} : \text{熱容量}$$

$$= V \frac{\partial \beta}{\partial T} \int_0^\infty - \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2}, \quad \left(D(\epsilon) = \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} \right)$$

$$= \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon} d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2}, \quad \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \right)$$

$$= V \frac{1}{k_B T^2} \int_0^\infty \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}} \frac{x x^2 e^x}{\beta \beta^2 (e^x - 1)^2} \frac{dx}{\beta}$$

($\beta\epsilon = x$ とおいた)

$$= V \frac{1}{k_B T^2} \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6 \beta^7}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{5}{2}} e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

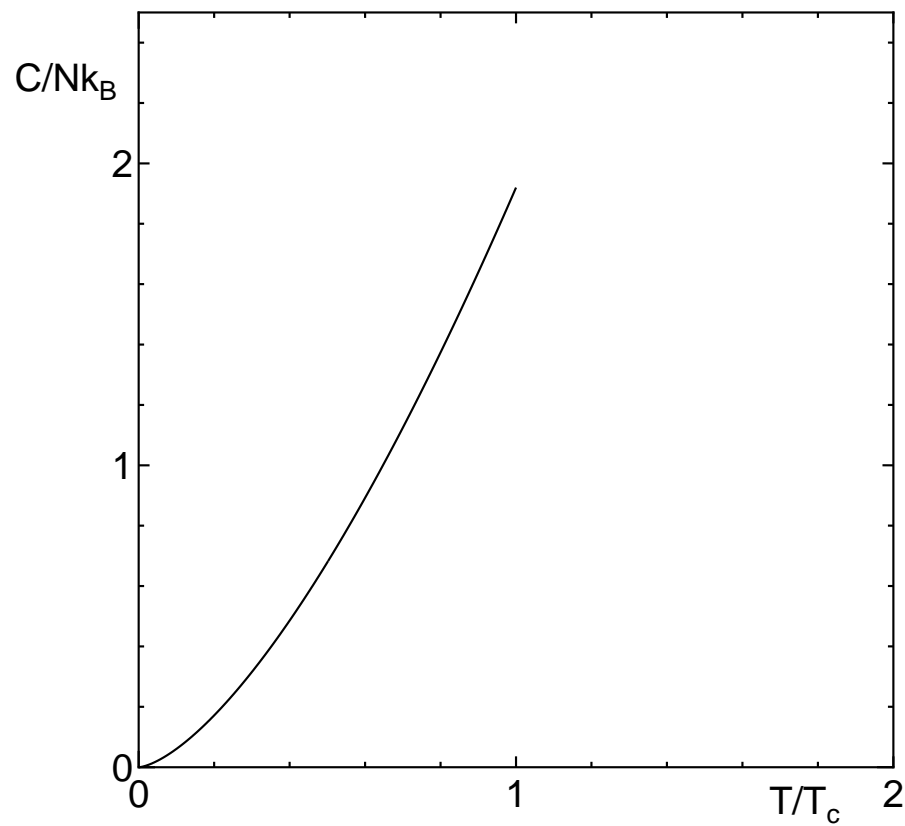
$$= V \frac{(k_B T)^{\frac{7}{2}}}{k_B T^2} \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}} \frac{15\sqrt{\pi}}{8} \zeta\left(\frac{5}{2}\right),$$

$$\left(\int_0^\infty \frac{x^{\frac{5}{2}} e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{15\sqrt{\pi}}{8} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \right)$$

$$= V k_B \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

$$N = V \left(\frac{m k_B T_c}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \text{を用いると}$$

$$C = Nk_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{15 \zeta(5/2)}{4 \zeta(3/2)} \simeq 1.926 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} Nk_B$$



2. $T \geq T_c$

$$\begin{aligned}U &= V \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu(T))} - 1} \\C &= V \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \\&= V \frac{1}{k_B T^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon(\epsilon - \mu) e^{\beta(\epsilon-\mu)} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1)^2} \\&\quad + V \frac{\partial \mu}{\partial T} \int_0^\infty \frac{\epsilon \beta e^{\beta(\epsilon-\mu)} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1)^2}\end{aligned}$$

$\mu(T)$: 粒子数の期待値が与えられた N になるように
決まる

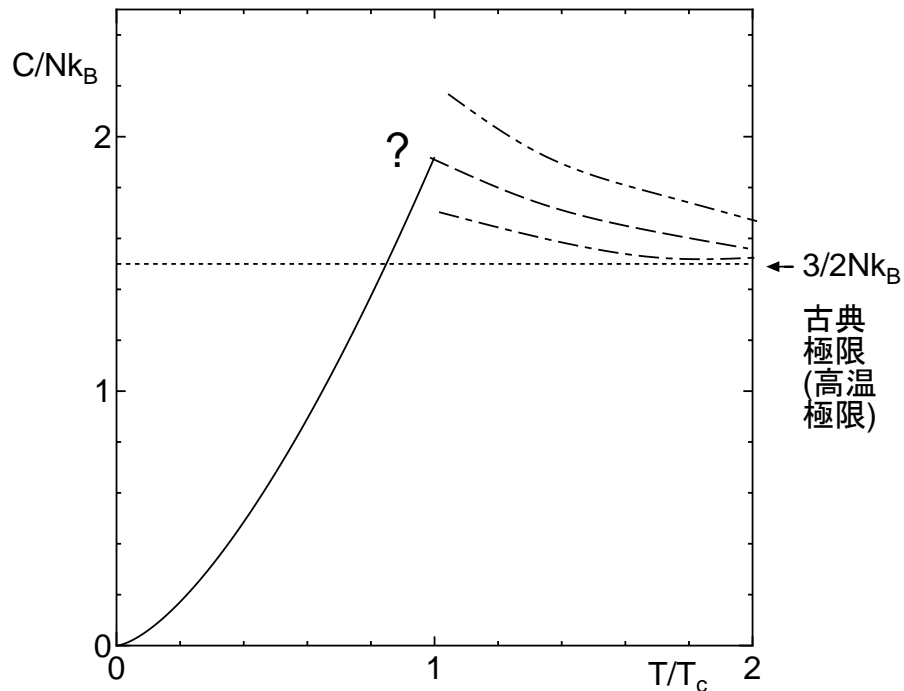
$$N = V \int_0^\infty \frac{D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu(T))} - 1}$$

この式から一般の温度で $\mu(T)$ を温度の関数として
定めなくてはならない \Rightarrow 数値計算が必要

ここでは極限だけを評価

(a) $T \gg T_c$

古典極限が成り立つ : $C \rightarrow \frac{3}{2}Nk_B$



(b) $T \gtrsim T_c$ ここでは T_c で比熱は連続かどうかだけに注目して考える

$T \rightarrow T_c + 0$ (臨界温度に上側から近づく) では

$$C = V \frac{1}{k_B T^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2} + V \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{T \rightarrow T_c + 0} \int_0^\infty \frac{\epsilon \beta e^{\beta\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2}$$

$N = V \int_0^\infty \frac{D(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$ から $\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{T \rightarrow T_c + 0}$ を評価

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial N}{\partial T} = V \left[\frac{\partial \beta}{\partial T} \int_0^\infty \frac{-(\epsilon - \mu) e^{\beta(\epsilon - \mu)} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1)^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial \mu}{\partial T} \beta \int_0^\infty \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1)^2} \right]_{T \rightarrow T_c + 0} \\
&= V \left[\frac{1}{k_B T^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon e^{\beta \epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial \mu}{\partial T} \bigg|_{T \rightarrow T_c + 0} \beta \int_0^\infty \frac{e^{\beta \epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2} \right] \\
&= V \left(\frac{1}{k_B T^2} I_1 + \beta \frac{\partial \mu}{\partial T} \bigg|_{T \rightarrow T_c + 0} I_2 \right) \\
\frac{\partial \mu}{\partial T} \bigg|_{T \rightarrow T_c + 0} &= -\frac{1}{\beta k_B T^2} \frac{I_1}{I_2} = -\frac{1}{T} \frac{I_1}{I_2}
\end{aligned}$$

それぞれの積分の評価

- $I_1 = \int_0^\infty \frac{\epsilon e^{\beta \epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2}$

被積分関数の振る舞い ($D(\epsilon) \propto \epsilon^{\frac{1}{2}}$ に注意)

$$\frac{\epsilon e^{\beta \epsilon} D(\epsilon)}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2} \begin{cases} \propto \epsilon^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta \epsilon) & \epsilon \rightarrow \infty \\ & \text{上端では収束} \\ \propto \epsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(\beta \epsilon)^2} \propto \epsilon^{-\frac{1}{2}} & \epsilon \rightarrow 0 \\ & \text{下端でも} \\ & \underline{\text{積分は収束}} \end{cases}$$

$$\bullet I_2 = \int_0^\infty \frac{e^{\beta\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2}$$

$$\frac{e^{\beta\epsilon} D(\epsilon)}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2} \begin{cases} \propto \epsilon^{\frac{1}{2}} \exp(-\beta\epsilon) & \epsilon \rightarrow \infty \\ \propto \epsilon^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(\beta\epsilon)^2} \propto \epsilon^{-\frac{3}{2}} & \epsilon \rightarrow 0 \end{cases}$$

上端では収束

下端では
積分は発散

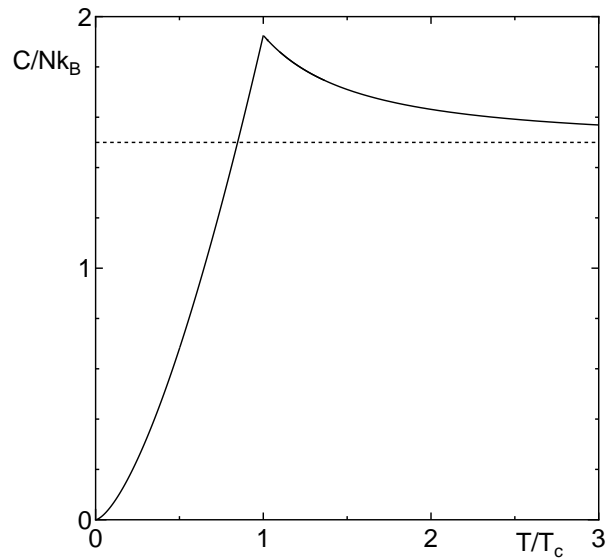
I_1 は収束、 I_2 は発散

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{T \rightarrow T_c+0} = \frac{1}{T} \frac{I_1}{I_2} = 0$$

$$\begin{aligned} C|_{T \rightarrow T_c+0} &= \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2} \\ &= C|_{T \rightarrow T_c-0} \end{aligned}$$

$T = T_c$ で比熱は連続

理想ボーズ気体の比熱



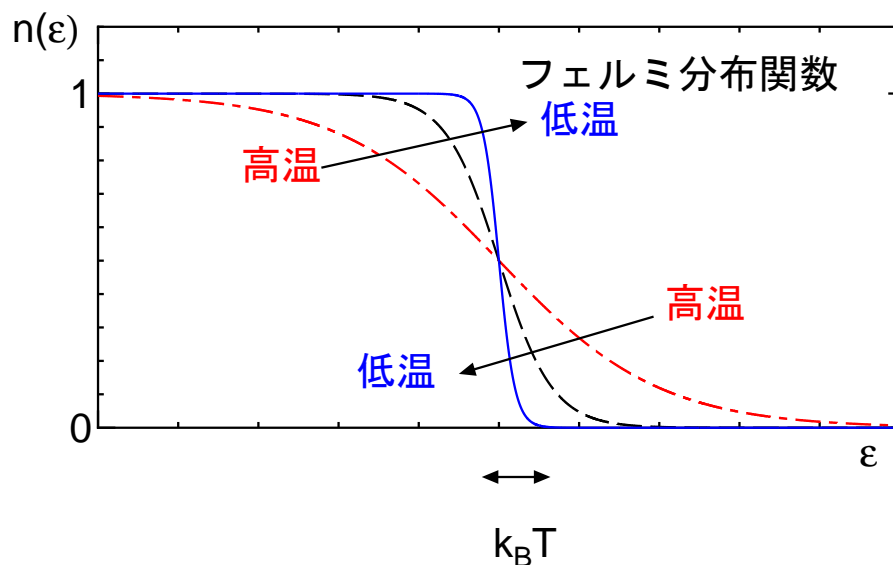
実際の⁴Heの比熱

理想ボーズ気体に比べ $\left\{ \begin{array}{l} \text{強い発散がある} \\ \text{低温で急激に小さくなる} \end{array} \right.$
 λ -点で急激にエントロピーが減少 \Rightarrow 秩序の形成

$$\left(\frac{1}{T} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = C \right)$$

5 理想フェルミ気体

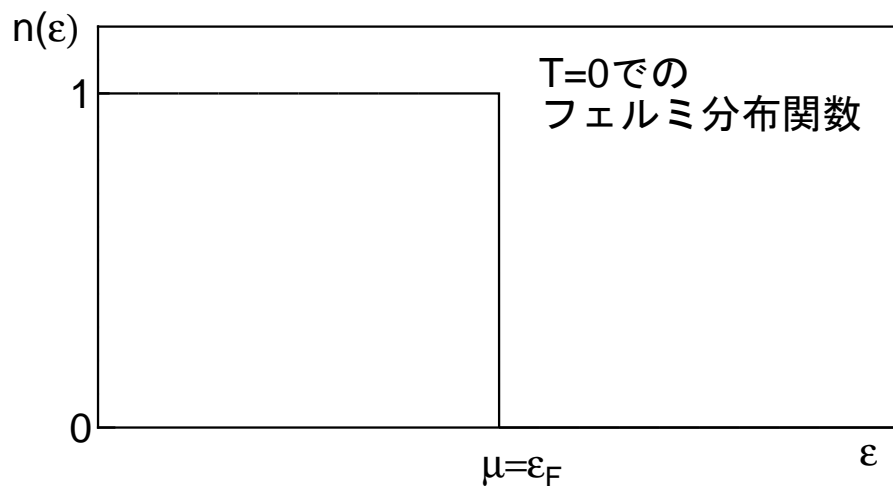
フェルミ分布関数



$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \begin{cases} \rightarrow 0 & \epsilon - \mu \rightarrow \infty \\ \rightarrow 1 & \epsilon - \mu \rightarrow -\infty \\ = 1/2 & \epsilon = \mu \end{cases}$$

5.1 絶対零度 $T = 0$ での性質

$$\beta \rightarrow \infty \begin{cases} \epsilon > \mu & n(\epsilon) = 0 \text{ 空} \\ \epsilon < \mu & n(\epsilon) = 1 \text{ ぎっしり詰まっている} \end{cases}$$



1つ1つの状態には1個の粒子しか入れないので、絶対零度でも高いエネルギーまで詰まってしまう。

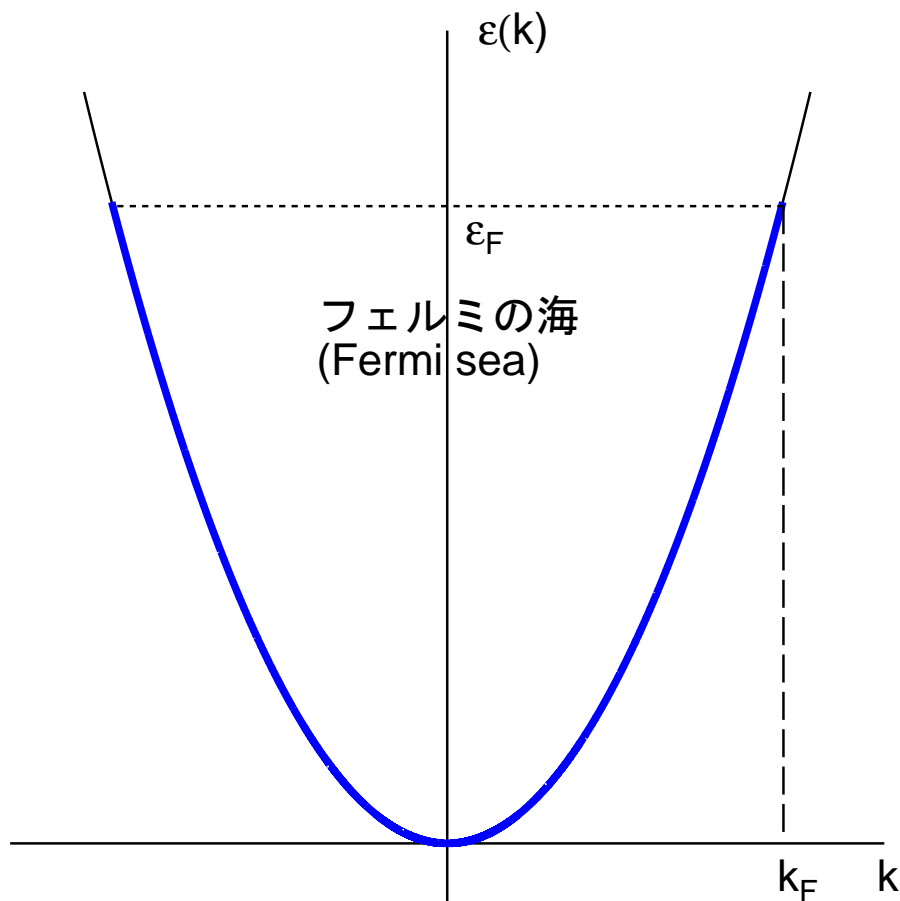
= フェルミの海 (Fermi sea)

$\mu(T = 0) \equiv \epsilon_F$: フェルミエネルギー

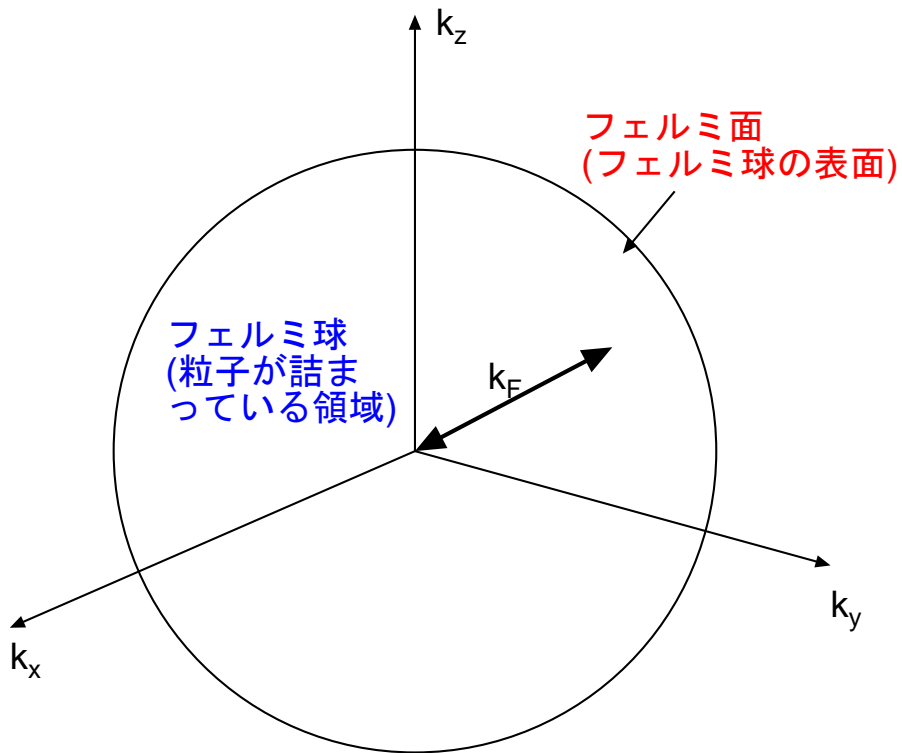
$T_F \equiv \epsilon_F/k_B$: フェルミ温度

$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$ 、 p_F : フェルミ運動量

$k_F = \frac{p_F}{\hbar}$: フェルミ波数



運動量（波数）空間



理想フェルミ気体の例 \approx { 固体中の自由電子
高密度星 (中性子星、白色矮星)
原子核 など

以下ではスピン $1/2$ の場合に話を限る

1. 粒子数とフェルミエネルギー

$$\begin{aligned} N &= 2 \times \sum_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2 \times \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F} 1 + 2 \times \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} > \epsilon_F} 0 \\ &= 2 \times V \int_0^{\epsilon_F} 1 \cdot D(\epsilon) d\epsilon \end{aligned}$$

$D(\epsilon)$: スピンあたり・単位体積あたりの

1 粒子状態密度

$$\begin{aligned} N &= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = 2V \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} d\epsilon \\ &= \frac{4}{3} V \sqrt{\frac{m^3 \epsilon_F^3}{2\pi^4 \hbar^6}} \end{aligned}$$

N.B.

スピンあたり・単位体積あたり **積分状態密度**

$$I(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon} 1 = \int_0^{\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon$$

$$2VI(\epsilon_F) = N$$

フェルミエネルギー

$$\epsilon_F = \left(\frac{3N}{4V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{(2\pi^4\hbar^6)^{\frac{1}{3}}}{m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

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

$$k_F = p_F/\hbar = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \sim \frac{1}{a} \quad a : \text{粒子の平均間隔}$$

$$\epsilon_F = k_B T_F \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

$T \ll T_F$: 量子性が重要になる領域

⇒ 縮退フェルミ気体、フェルミ縮退

例：アルカリ金属中の自由電子の T_F

1 原子あたり自由電子 1 個

⇒ 電子間の平均距離 \sim 原子間距離 $\sim 3 \sim 4 \text{ \AA}$

cf. 水素原子内の電子 $\left\{ \begin{array}{l} \text{エネルギー} \sim 13.6 \text{ eV} \\ \text{位置の不確定性} \sim 1 \text{ \AA} \end{array} \right.$

$$\epsilon_F \sim 13.6 \times (1/4)^2 \sim 1 \text{ eV}$$

$$T_F = \epsilon_F/k_B \sim 10^4 \text{ K} \gg \text{常温}$$

常温以下では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

($T \gtrsim T_F$ では金属は熔けてしまう)

2. 内部エネルギー

$$\begin{aligned} U &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2 \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F} \epsilon_{\mathbf{k}} = 2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \cdot D(\epsilon) d\epsilon \\ &= 2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \sqrt{\frac{m^3 \epsilon}{2\pi^4 \hbar^6}} d\epsilon = \frac{4}{5} V \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}} \epsilon_F^{5/2} \\ &= \frac{4}{5} V \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6}} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{5/2} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{5/3} \end{aligned}$$

$$U = \frac{N \pi^{4/3} 3^{5/3} \hbar^2}{10m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

3. 圧力

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial U}{\partial V} \\ &= -\frac{\partial}{\partial V} \frac{N \pi^{\frac{4}{3}} 3^{\frac{5}{3}} \hbar^2}{10m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{2 \pi^{\frac{4}{3}} 3^{\frac{5}{3}} \hbar^2}{3 \cdot 10m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}} = \frac{2U}{3V} \end{aligned}$$

$$\text{圧力} = \frac{2}{3} \times \text{単位体積あたりのエネルギー}$$

$T = 0$ でも有限の圧力を持つ（縮退圧）

cf. 古典理想気体、理想ボーズ気体： $U = 0$ 、 $p = 0$

at $T = 0$

[高密度星]

一般に星が重力に抗してつぶれないためには支える力が必要

- 地球・惑星：分子・原子間力
- 恒星：光（輻射圧） 気体圧（H, He, ...）
- 白色矮星：電子の縮退圧

- 中性子星：中性子の縮退圧

例：中性子星の安定性

- 中性子気体としての基底エネルギー

$$U_F \sim \frac{N\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{M\hbar^2}{m^2} \left(\frac{M}{mV}\right)^{\frac{2}{3}} \sim \frac{M^{\frac{5}{3}}\hbar^2}{m^{\frac{8}{3}}R^2}$$

- 重力エネルギー

$$U_G \sim -G \frac{(Nm)^2}{R} = -G \frac{M^2}{R}$$

m : 中性子の質量, M : 中性子星の質量 ($= Nm$)

G : 万有引力定数, R : 中性子星の半径

- 全エネルギー $U = U_G + U_F$

$$\frac{\partial U}{\partial R} = -\frac{2M^{\frac{5}{3}}\hbar^2}{m^{\frac{8}{3}}R^3} + G \frac{M^2}{R^2} = 0$$

$$RM^{\frac{1}{3}} \sim \frac{\hbar^2}{m^{\frac{8}{3}}G} \sim 10^{14} \text{m} \cdot \text{kg}^{\frac{1}{3}}$$

$$M \sim 2 \times 10^{30} \text{kg} \text{ (太陽質量)} \Rightarrow R \sim 10^4 \text{m} \sim 10 \text{km}$$

$$\text{密度 } \rho \sim 10^{18} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 10^9 \text{ton} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \sim 10^{-11} \text{J} = 10^8 \text{eV}$$

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \sim 10^{12} \text{K}$$

≫ 中性子星の中心温度 $\sim 10^8 \text{K}$ 表面温度 $\sim 10^6 \text{K}$

⇒ 縮退フェルミ気体と見なせる

4. 縮退自由電子気体のスピンによる常磁性 (パウリ常磁性)

- 電子スピンの磁気モーメント : $\mu = -g\mu_B S$

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} \simeq 9.27 \times 10^{-24} \text{J/T}$$

(ボア磁子, Bohr magneton)

- 磁場 H 中でのゼーマンエネルギー

$$H_{Zeeman} = -\mu \cdot H = g\mu_B S \cdot H$$

- 磁場が z 方向のとき

1 粒子エネルギー ($\epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}), \epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k})$)

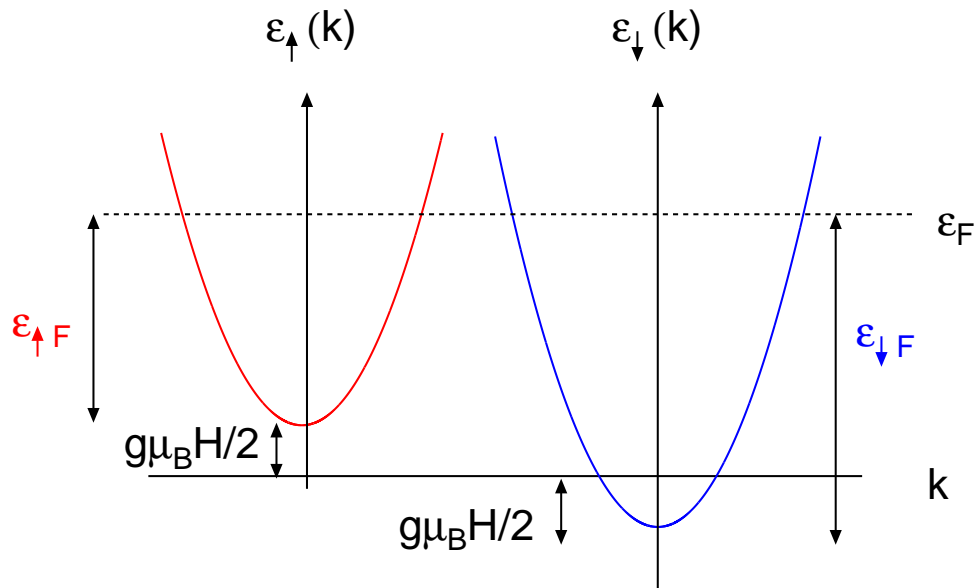
||

運動エネルギー $\epsilon(\mathbf{k}) (\equiv \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m})$

+

ゼーマンエネルギー $g\mu_B S_z H$

↑ スピンの電子 ($S_z = \frac{1}{2}$) : $\epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) + \frac{g\mu_B H}{2}$
 ↓ スピンの電子 ($S_z = -\frac{1}{2}$) : $\epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \frac{g\mu_B H}{2}$



↑と↓で ϵ_F (フェルミの海の海面) は共通

⇒ フェルミの海の深さが違う

⇒ ↑と↓の粒子数が異なる

$T = 0$ で粒子が詰まっている領域 :

$$\uparrow : -\frac{\mu_B H}{2} < \epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) + \frac{g\mu_B H}{2} < \epsilon_F$$

$$\Rightarrow 0 < \epsilon(\mathbf{k}) < \epsilon_F - \frac{g\mu_B H}{2} \equiv \epsilon_{F\uparrow}$$

$$\downarrow : \frac{\mu_B H}{2} < \epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \frac{g\mu_B H}{2} < \epsilon_F$$

$$\Rightarrow 0 < \epsilon(\mathbf{k}) < \epsilon_F + \frac{g\mu_B H}{2} \equiv \epsilon_{F\downarrow}$$

$$N_{\uparrow} = V \int_0^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon,$$

$$N_{\downarrow} = V \int_0^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon$$

[全粒子数 ($\Rightarrow \epsilon_F$ を決める)]

$$\begin{aligned} N &= V \int_0^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon + V \int_0^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \\ &= V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + V \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \\ &\quad + V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + V \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon) d\epsilon \end{aligned}$$

$\epsilon \sim \epsilon_F$ では、 $D(\epsilon)$ を $D(\epsilon_F)$ で置き換えてかまわない

$$\begin{aligned} &= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \\ &\quad + VD(\epsilon_F) \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} d\epsilon + VD(\epsilon_F) \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} d\epsilon \\ &= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + VD(\epsilon_F)(-g\mu_B H/2 + g\mu_B H/2) \\ &= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \quad \text{磁場のない時と同じ} \end{aligned}$$

$\Rightarrow \epsilon_F$ は磁場によって変化しない

[磁化]

$$\begin{aligned} M &= -\frac{g\mu_B}{2}N_{\uparrow} + \frac{g\mu_B}{2}N_{\downarrow} = -\frac{g\mu_B}{2}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \\ &= -V\frac{g\mu_B}{2}\left(\int_0^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon)d\epsilon\right. \\ &\quad \left.- V\int_0^{\epsilon_F + g\mu_B H/2} D(\epsilon)d\epsilon\right) \\ &= -V\frac{g\mu_B}{2}\int_{\epsilon_F + g\mu_B H/2}^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} D(\epsilon)d\epsilon \end{aligned}$$

$\epsilon \sim \epsilon_F$ では、 $D(\epsilon)$ を $D(\epsilon_F)$ で置き換えてかまわない

$$\begin{aligned} &= -V\frac{g\mu_B}{2}D(\epsilon_F)\int_{\epsilon_F + g\mu_B H/2}^{\epsilon_F - g\mu_B H/2} d\epsilon \\ &= V\frac{g\mu_B}{2}D(\epsilon_F)g\mu_B H = V\frac{(g\mu_B)^2}{2}D(\epsilon_F)H \end{aligned}$$

[帯磁率]

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = V\frac{(g\mu_B)^2}{2}D(\epsilon_F) : \text{パウリ帯磁率}$$

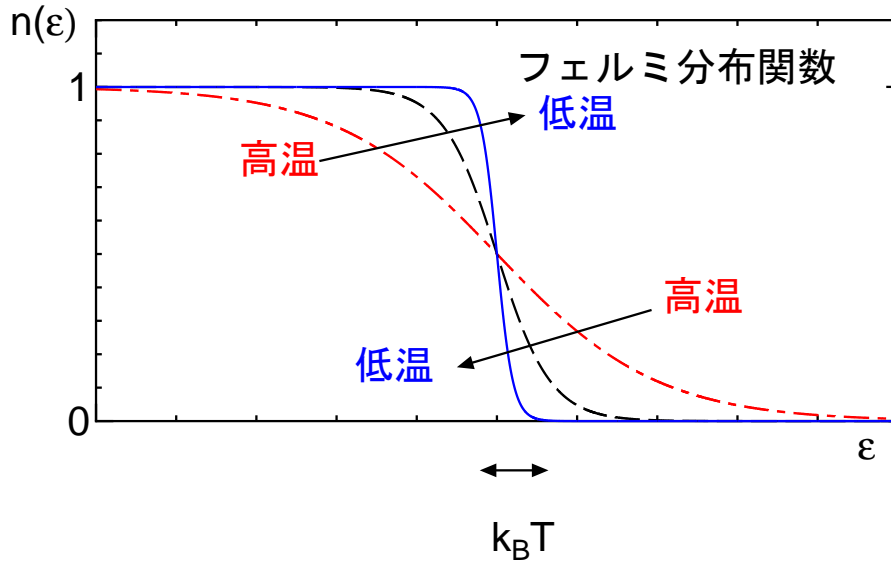
わずかな磁場ではフェルミ面近傍しか変化しない



帯磁率はフェルミ面での状態密度だけで定まる

5.2 縮退フェルミ気体の低温比熱 ($T \ll T_F$)

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad \text{フェルミ分布関数}$$



$\epsilon \simeq \mu$ で1から0にジャンプする

$k_B T (\ll \mu \sim \epsilon_F)$ 程度にぼけた階段関数もどき

[縮退フェルミ気体についてよく使う公式]

$$\int_0^{\infty} f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \simeq \int_0^{\mu} f(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 f'(\epsilon_F)$$

証明：

$$\int_0^{\infty} f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon = I(\epsilon)n(\epsilon)|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} I(\epsilon)\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \quad \text{部分積分}$$

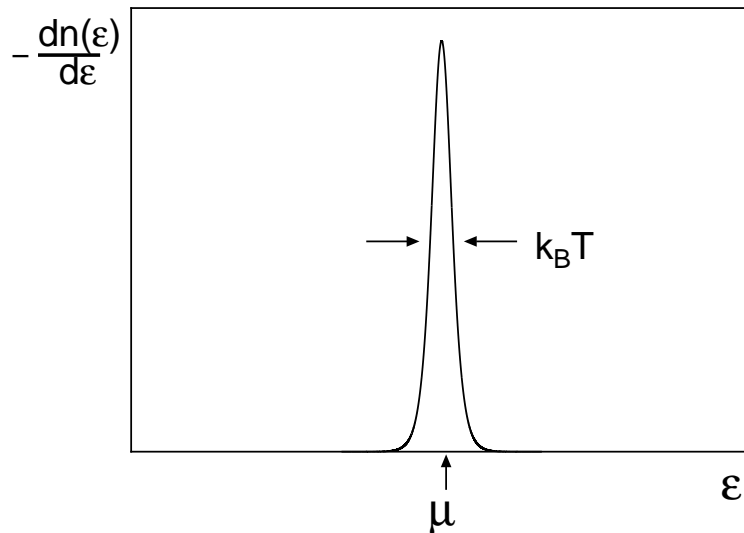
$$\text{ただし } I(\epsilon) \equiv \int_0^{\epsilon} f(\epsilon)d\epsilon$$

ここで $I(0) = 0, n(\infty) = 0$ より $I(\epsilon)n(\epsilon)|_0^{\infty} = 0$

$$\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{\beta e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} = -\frac{\beta}{4\cosh^2\left(\frac{\beta(\epsilon-\mu)}{2}\right)}$$

$\epsilon \simeq \mu$ に幅 $k_B T (\ll \mu \sim \epsilon_F)$ 位のピークを持つ

δ関数もどき



$I(\epsilon)$ は $\epsilon \simeq \mu$ としてテーラー展開してよい
 積分区間は \int_0^{∞} の代わりに $\int_{-\infty}^{\infty}$ としてよい

$$\begin{aligned}
I(\epsilon) &\simeq I(\mu) + I'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{I''(\mu)}{2}(\epsilon - \mu)^2 + \dots \\
\int_0^\infty f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon &= - \int_0^\infty I(\epsilon)\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \\
&\simeq - \int_{-\infty}^\infty \left(I(\mu) + I'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{I''(\mu)}{2}(\epsilon - \mu)^2 \right) \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \\
&= - \left\{ I(\mu) \int_{-\infty}^\infty \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon + I'(\mu) \int_{-\infty}^\infty (\epsilon - \mu) \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \right. \\
&\quad \left. + \frac{I''(\mu)}{2} \int_{-\infty}^\infty (\epsilon - \mu)^2 \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}d\epsilon \right\} \\
&= - \left\{ I(\mu)A_0 + I'(\mu)A_1 + \frac{I''(\mu)}{2}A_2 \right\}
\end{aligned}$$

各項の積分の計算

$$\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} = - \frac{\beta e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} = - \frac{\beta}{4 \cosh^2 \left(\frac{\beta(\epsilon-\mu)}{2} \right)}$$

$$A_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon = n(\infty) - n(-\infty) = 0 - 1 = -1$$

$$A_1 = \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu) \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon = 0 \quad \left(\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} \text{ は } \epsilon - \mu \text{ の偶関数} \right)$$

$$\begin{aligned} A_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu)^2 \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta(\epsilon - \mu)^2 e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2} d\epsilon \\ &= -2 \int_{\mu}^{\infty} \frac{\beta(\epsilon - \mu)^2 e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2} d\epsilon \end{aligned}$$

$\beta(\epsilon - \mu) = x$ とおくと

$$= -2 \int_0^{\infty} \left(\frac{x}{\beta} \right)^2 \frac{\beta e^x}{(e^x + 1)^2} d\frac{x}{\beta}$$

$$= -2(k_B T)^2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

$$= -2(k_B T)^2 \zeta(2) = -2 \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 = -\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3}$$

$$A_0 = -1, \quad A_1 = 0, \quad A_2 = -\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3}$$

$$\int_0^{\infty} f(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \simeq - \left(I(\mu) A_0 + I'(\mu) A_1 + \frac{I''(\mu)}{2} A_2 \right)$$

$$= I(\mu) + \frac{I''(\mu) \pi^2 (k_B T)^2}{2 \cdot 3}$$

$$= \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + f'(\mu) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6}$$

$$\simeq \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + f'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6}, \quad \mu \simeq \epsilon_F \quad (T \ll T_F)$$

$$\int_0^{\infty} f(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \simeq \int_0^{\mu} f(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 f'(\epsilon_F)$$

[化学ポテンシャル μ の決定]

粒子数の式から μ を温度の関数として定める。

N は温度が変わっても変わらないので

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2V \int_0^{\infty} D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \quad \text{有限温度}$$

$$= 2V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \quad \text{絶対零度}$$

$$\int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \quad (f(\epsilon) = D(\epsilon))$$

$$= \int_0^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon + D'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6}$$

$$\int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon = D'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6}$$

$$\int_{\mu}^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = D'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6}$$

左辺の積分区間では $\epsilon \simeq \epsilon_F$ なので $D(\epsilon) \simeq D(\epsilon_F)$

$$(\epsilon_F - \mu) D(\epsilon_F) = D'(\epsilon_F) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6}$$

$$\epsilon_F - \mu = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)}$$

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)}$$

[内部エネルギー]

$$\begin{aligned}
 U(T) &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2V \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \\
 &\quad (f(\epsilon) = \epsilon D(\epsilon)) \\
 &= 2V \left\{ \int_0^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\partial(\epsilon D(\epsilon))}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=\epsilon_F} \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \right\} \\
 &= 2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + 2V \left\{ \int_{\epsilon_F}^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon \right. \\
 &\quad \left. + (\epsilon_F D'(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \right\}
 \end{aligned}$$

左辺の積分 $\int_{\epsilon_F}^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon$ では $\epsilon \simeq \epsilon_F$ なので $\epsilon D(\epsilon) \simeq \epsilon_F D(\epsilon_F)$

基底状態のエネルギー : $E_0 = 2V \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon$

$$\begin{aligned}
 U(T) &= E_0 + 2V \left\{ (\mu - \epsilon_F) \epsilon_F D(\epsilon_F) \right. \\
 &\quad \left. + (\epsilon_F D'(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \right\} \\
 &= E_0 + 2V \left\{ -\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \epsilon_F D'(\epsilon_F) \right. \\
 &\quad \left. + (\epsilon_F D'(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)) \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \right\}
 \end{aligned}$$

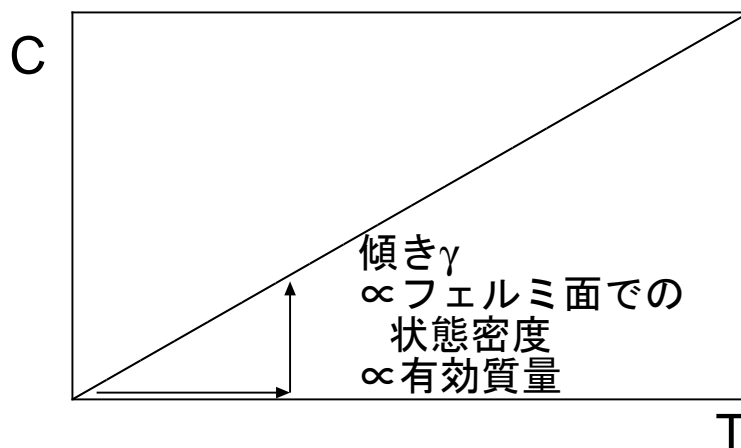
$$U(T) = E_0 + V \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3} D(\epsilon_F)$$

[熱容量]

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} V D(\epsilon_F) \cdot T \equiv \gamma T$$

- 熱容量は温度に比例する
- 比例係数はフェルミ面での状態密度で定まる

$$\gamma = \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} V D(\epsilon_F)$$



$$\begin{aligned} VD(\epsilon_F) &= V \sqrt{\frac{m^3 \epsilon_F}{2\pi^4 \hbar^6}} = N \frac{V}{N} \sqrt{\frac{m^3 \epsilon_F}{2\pi^4 \hbar^6}} \\ &\left(\frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right) \\ &= N \frac{3\pi^2}{k_F^3} \sqrt{\frac{m^3}{2\pi^4 \hbar^6} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}} = N \frac{3\pi^2}{k_F^3} \sqrt{\frac{m^2 k_F^2}{4\pi^4 \hbar^4}} \\ &= N \frac{3\pi^2}{k_F^3} \frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2} = N \frac{3m}{2\hbar^2 k_F^2} \quad \text{質量に比例} \\ &= N \frac{3}{4} \frac{2m}{\hbar^2 k_F^2} = N \frac{3}{4\epsilon_F} \quad \text{1粒子あたり} \sim \frac{1}{\epsilon_F} \end{aligned}$$

[典型的な金属 1 モルあたりの値]

(普通 γ は 1 モルあたりで定義する)

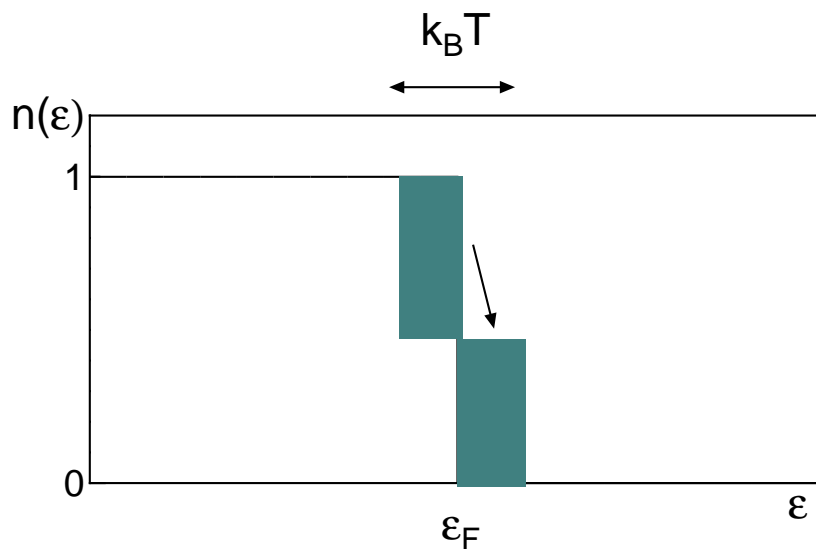
$$\begin{aligned}\gamma &\sim k_B^2 V D(\epsilon_F) \sim k_B \frac{N k_B}{\epsilon_F} \sim \frac{R}{T_F} \\ &\sim \frac{8.3 \text{ J/K mol}}{10^4 \text{ K}} \sim 10^{-3} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \\ &\sim \mathbf{1 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}}\end{aligned}$$

[帯磁率と熱容量の比]

$$\frac{k_B T \chi}{(g\mu_B)^2 (C/k_B)} = \frac{k_B T V \frac{(g\mu_B)^2}{2} D(\epsilon_F)}{(g\mu_B)^2 V \frac{2\pi^2 k_B^2 T}{3k_B} D(\epsilon_F)} = \frac{3}{4\pi^2}$$

⇒ 実際の物質でのずれ：理想フェルミ気体からのずれ
の目安

[低温での熱容量の振る舞いの物理的説明]



温度 T で励起される粒子数 $\Delta N \sim V D(\epsilon_F) \cdot k_B T$

温度 T で 1 個の粒子が得る熱エネルギー

$$\Delta E \sim k_B T \text{ (等分配則)}$$

⇓

温度 T でのエネルギーの期待値：

$$U(T) = U(T = 0) + \Delta U$$

$$\Delta U \sim \Delta N \times \Delta E \sim V D(\epsilon_F) \cdot (k_B T)^2$$

⇓

$$\text{熱容量} : C = \frac{\partial U(T)}{\partial T} \sim V D(\epsilon_F) \cdot k_B^2 T$$

[古典的な系との比較]

- 古典理想気体の比熱との比較

$$C_{Fermi} \sim V D(\epsilon_F) \cdot k_B^2 T \sim \frac{N k_B^2 T}{\epsilon_F} \sim C_{\text{古典}} \frac{k_B T}{\epsilon_F}$$

$$\text{1 粒子あたりの状態密度} \frac{V D(\epsilon_F)}{N} \sim \frac{1}{\epsilon_F}$$

- 常磁性体の帯磁率 (Curie 則 $\chi \sim 1/T$) との比較

$$\begin{aligned} \chi_{Pauli} &\sim V D(\epsilon_F) (g\mu_B)^2 \sim \frac{N (g\mu_B)^2}{\epsilon_F} \\ &\sim \frac{N (g\mu_B)^2 k_B T}{k_B T \epsilon_F} \sim \chi_{Curie} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \end{aligned}$$

全体 (N 個) の粒子の内、フェルミ面近傍の $N \frac{k_B T}{\epsilon_F}$ 個だけが熱的に励起されて「生き返って」いる

縮退フェルミ気体の弱い摂動 ($\ll \epsilon_F$) に対する振る舞いはフェルミ面近傍の状態ですべて決まっている。

[現実の物質の $D(\epsilon_F)$]

自由フェルミ気体と異なる: $m \rightarrow$ 有効質量 m_{eff}

$$D(\epsilon_F) = \frac{m_{\text{eff}} k_F}{2\pi^2 \hbar^2}$$

原因

- 結晶格子による周期ポテンシャル
 - すべての物質 (バンド質量)
- 電子格子相互作用・格子のひずみ
 - 化合物半導体など (ポーラロン)
- 電子間クーロン相互作用
 - 高温超伝導体
 - 重い電子系 ($m_{\text{eff}} \sim 1000m_e$ の場合まである)

$D(\epsilon_F)$ と γ の関係は変わらない



γ の測定から有効質量が分かる

[フェルミ気体の不安定性]

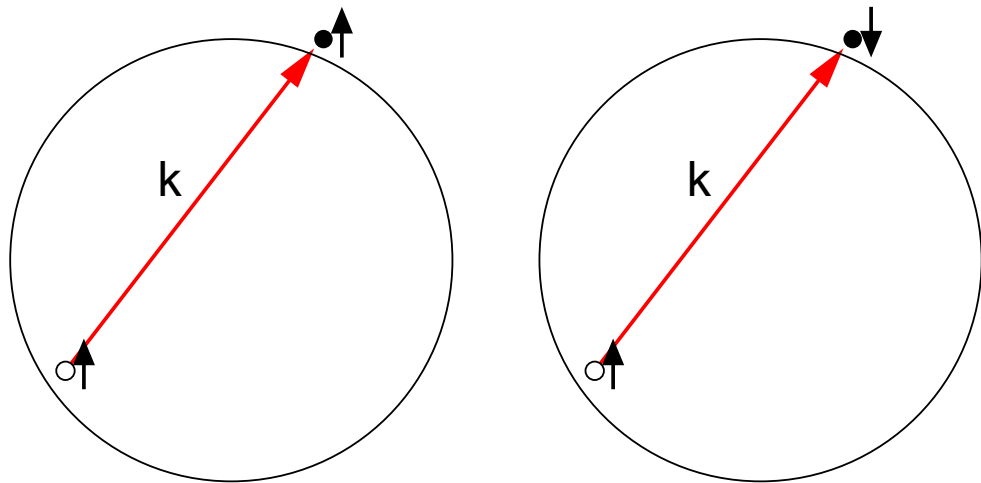
- 自由フェルミ気体のフェルミ面付近には

- 多数の

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 : $VD(\epsilon_F)\Delta\epsilon \propto \Delta\epsilon$

- 多様な



低エネルギーの励起状態がある。

cf. ボーズ粒子の場合

- 励起状態の数 :

$$\int_0^{\Delta\epsilon} VD(\epsilon)d\epsilon \propto \int_0^{\Delta\epsilon} \sqrt{\epsilon}d\epsilon \propto (\Delta\epsilon)^{\frac{3}{2}} \ll \Delta\epsilon$$

- $k = \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} < \frac{\sqrt{2m\Delta\epsilon}}{\hbar} \sim 0$

- 現実のフェルミ粒子系では、様々な相互作用がある
 - 電子格子相互作用
 - 電子間クーロン相互作用
 - 不純物との相互作用
 - 電子格子相互作用を媒介とした電子間相互作用 (BCS相互作用)
 - 磁性相互作用



様々なタイプの摂動に対し不安定化する

摂動論

● ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}_1 \quad |\lambda| \ll 1$$

\mathcal{H}_0 : 自由フェルミ気体のハミルトニアン

$\lambda\mathcal{H}_1$: 摂動ハミルトニアン

— 摂動による基底状態の変化

$$|G\rangle = |G_0\rangle + \lambda \sum_{\alpha \neq G} \frac{\langle \alpha | \mathcal{H}_1 | G_0 \rangle}{E_G^0 - E_\alpha^0}$$

$|G_0\rangle$: \mathcal{H}_0 の基底状態 (フェルミの海)

E_G^0 : \mathcal{H}_0 の基底状態のエネルギー

E_α^0 : \mathcal{H}_0 の励起状態 $|\alpha\rangle$ のエネルギー

$|G\rangle$: \mathcal{H} の基底状態

第2項の分母が大きい項がたくさんある

⇓

弱くても摂動項が重要

⇓

低温で様々な異なった状態に
相転移・クロスオーバー
を起こす

具体例：

- 超伝導（電子・格子、電子・電子相互作用（？））
- 電荷密度波（電子・格子相互作用）
- スピン密度波（電子・電子相互作用）
- 金属・絶縁体転移
（電子・電子、電子・不純物相互作用）
- 強磁性・反強磁性（スピン・スピン相互作用）
- スピンパイエルス状態（スピン・格子相互作用）
- 近藤効果、重い電子状態（電子・電子相互作用）

物性物理学の多様性

6 相転移

熱平衡状態：自由エネルギー $F = U - TS$ 最小

- 高温：無秩序な状態（エントロピー S 大）
- 低温：秩序がある状態（エネルギー U 小）

この過程で不連続な変化 = 相転移

6.1 相転移の種類

[相転移の次数]

1. 一次相転移

潜熱 L を伴う相転移

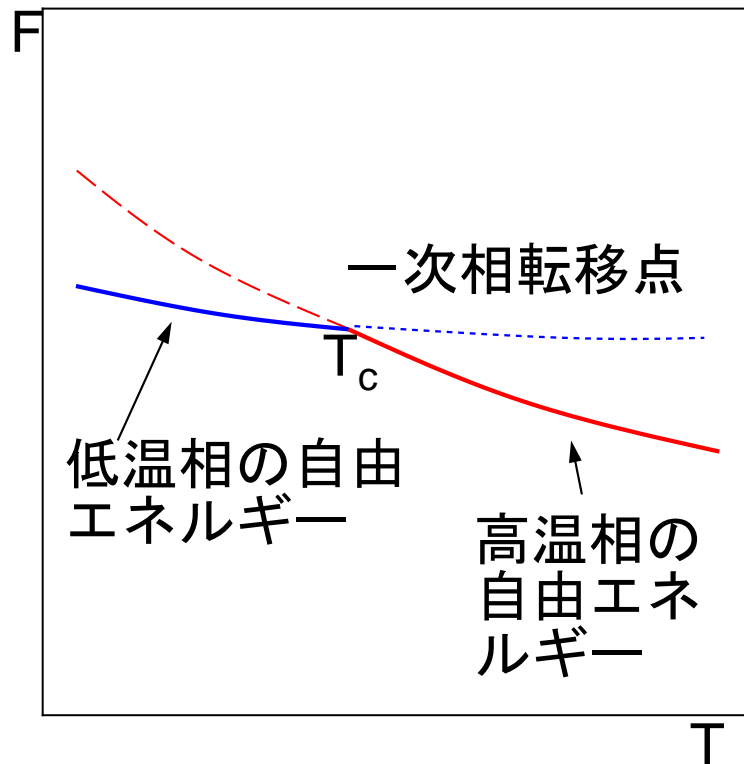
⇕

エントロピーが不連続 ($L = T\Delta S$)

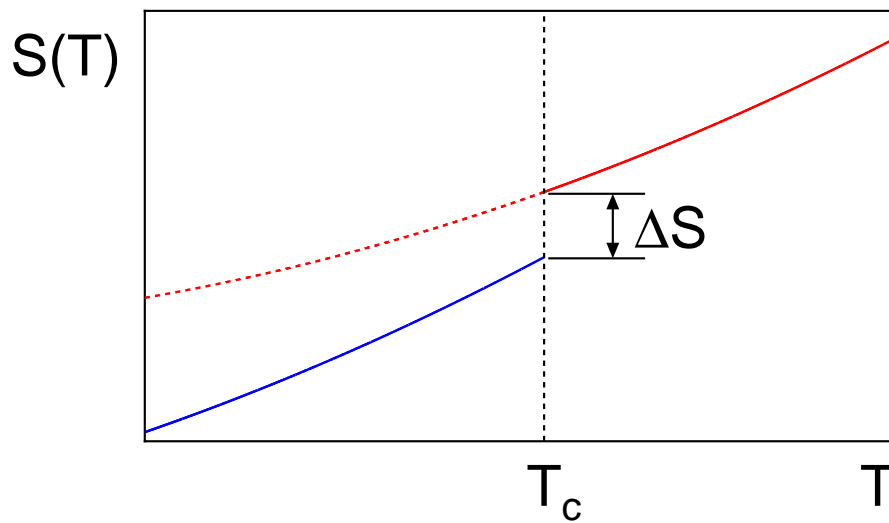
⇕

自由エネルギーの一階微分が不連続 $\left(S = -\frac{\partial F}{\partial T} \right)$

自由エネルギー



エントロピー



例

気相・液相相転移、固相・液相相転移

液晶状態への相転移 (ネマティック・等方相転移)

2. 二次相転移：

潜熱を伴わない(エントロピーは連続 $\Delta S = 0$))



自由エネルギーの一階微分は連続

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

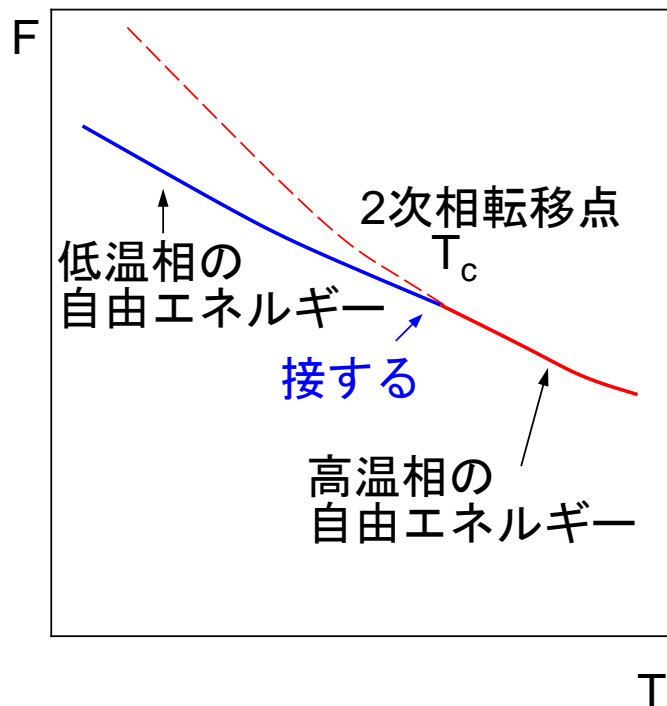
比熱が不連続または発散



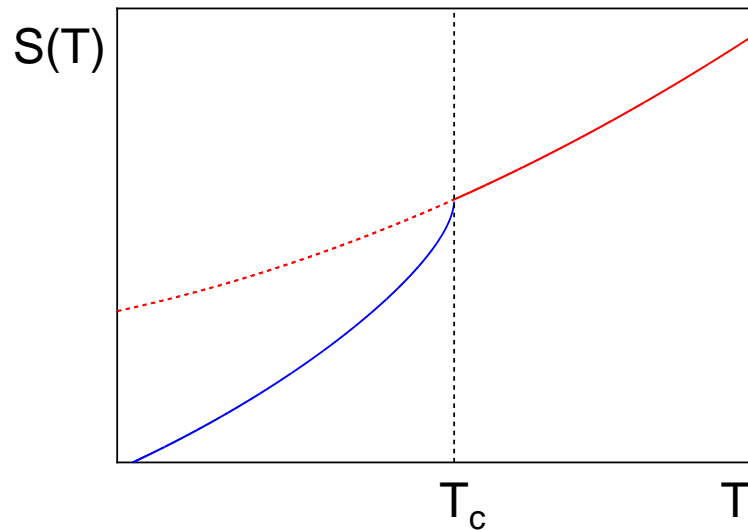
自由エネルギーの二階微分が不連続または発散

$$C \left(= T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)$$

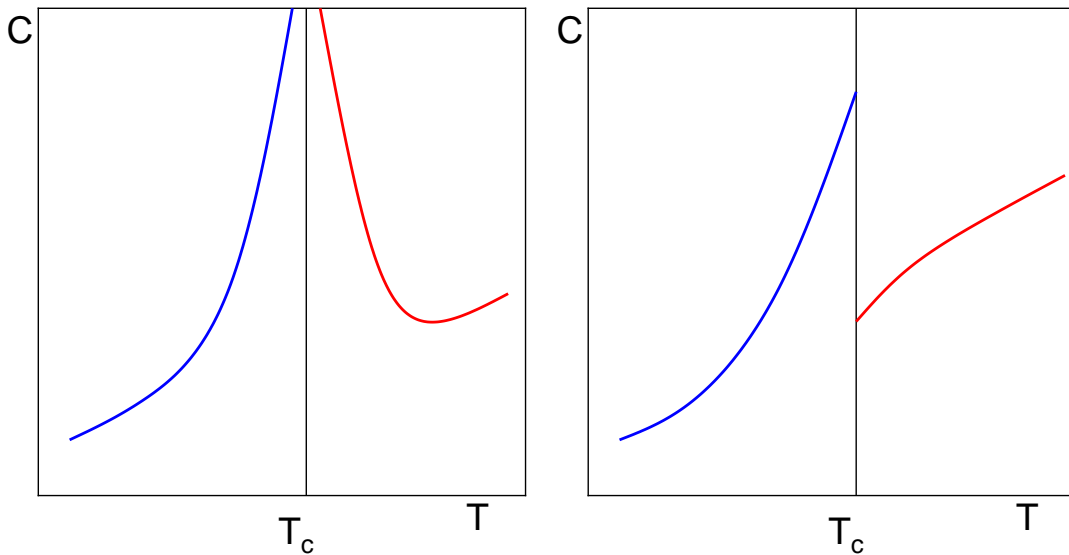
自由エネルギー



エントロピー



比熱



磁性相転移、超流動

超伝導

3. ∞ 次相転移 = 自由エネルギーの真性特異点

例：二次元融解、薄膜超伝導・超流動

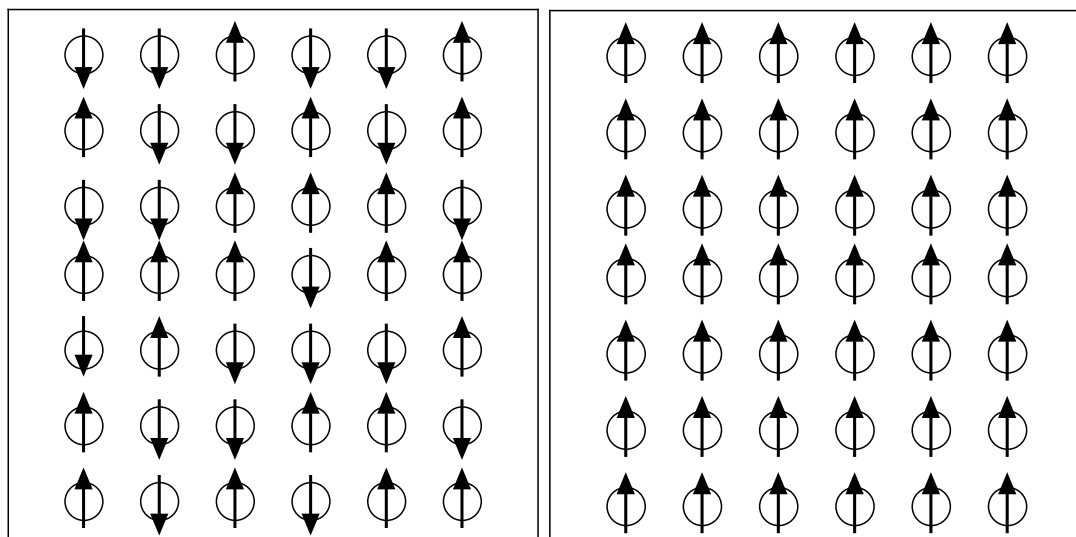
一次元系の量子相転移など

[相転移と対称性]

1. 対称性の自発的破れを伴う相転移

低温相は低い対称性を持つ

例：常磁性（高温） \Leftrightarrow 強磁性（自発磁化有り：低温）



磁化 $M = 0$

スピン反転してもマクロに見れば同じ状態

反転対称性あり

磁化 $M > 0$

スピンを反転するとマクロに見ても別の状態になる

反転対称性なし

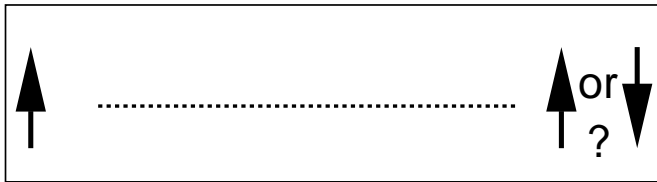
他にも 液体 \Leftrightarrow 固体 常伝導 \Leftrightarrow 超伝導

等方的液体 \Leftrightarrow 液晶

対称性の破れを伴う相転移では、どうしても低温相と高温相を連続的に変化させることはできない

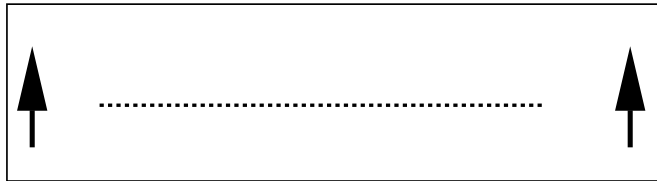
対称性の破れ \Rightarrow 長距離秩序の存在

常磁性体



長距離秩序がない

強磁性体



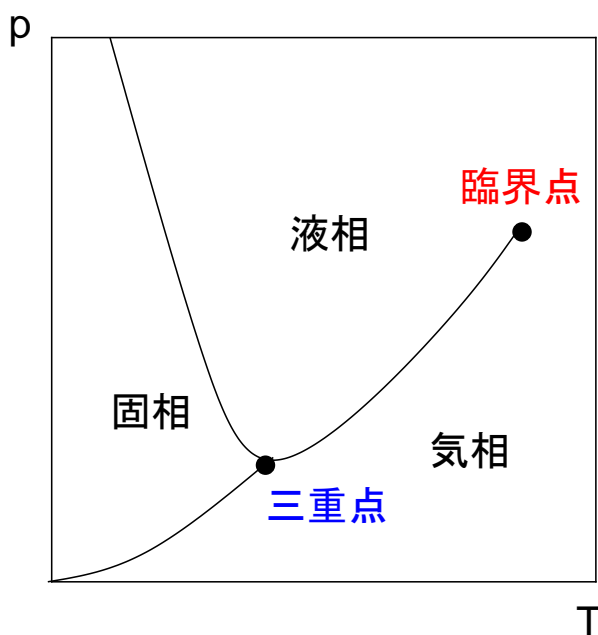
長距離秩序がある

2. 対称性の破れを伴わない相転移

例：気相・液相相転移

うまくやれば低温相と高温相を連続的に変化させる

ことができる（臨界点が存在）



一般に二つの相を区別するには

オーダーパラメータ O (秩序変数)

$$\begin{cases} \text{高温相 (無秩序相)} & O = 0 \\ \text{低温相 (秩序相)} & O \neq 0 \end{cases}$$

を定義すると便利

オーダーパラメータの例：

[対称性の破れを伴う相転移]

1. 強磁性体：磁化

2. ボーズ凝縮相

凝縮粒子数 N_0 (波動関数 $\Phi = \sqrt{N_0}e^{i\theta}$)

3. 超伝導相

凝縮電子対の波動関数

両端で波動関数の位相がそろおう

4. 液晶：分子の配向度

5. 結晶 (固体) : Bragg peak の強さ

[対称性の破れを伴わない相転移]

1. 気相・液相相転移：気液の密度差

2. トポロジカル秩序、隠れた秩序

6.2 磁性体の相転移

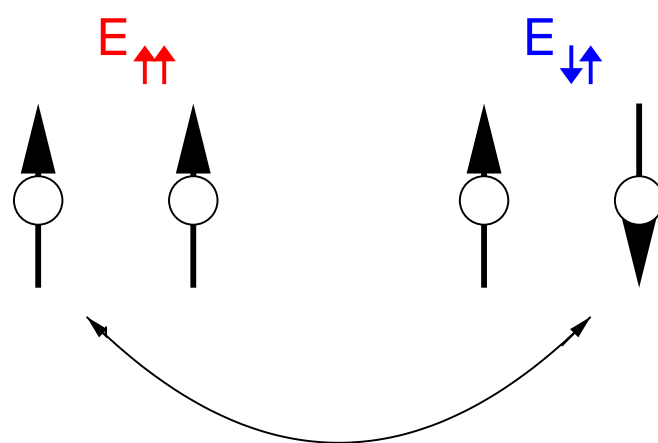
6.2.1 磁性体の種類

- 局在磁性体：磁性を担う電子が各磁性原子上に局在（絶縁体磁性、酸化物・フェライトなど）
- 遍歴磁性体：磁性を担う電子が結晶全体に広がっている（金属磁性、鉄・ニッケルなど）

簡単のため、以下は局在磁性体を扱う。

6.2.2 磁性原子間の相互作用

スピン対のエネルギー

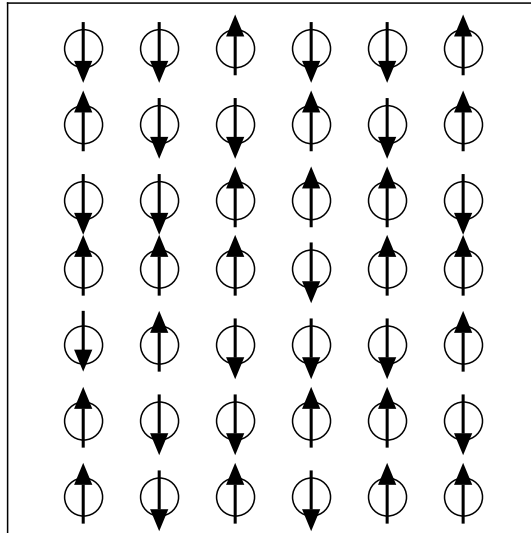


エネルギーが異なる

$$E_{\uparrow\uparrow} = E_{\downarrow\downarrow}$$

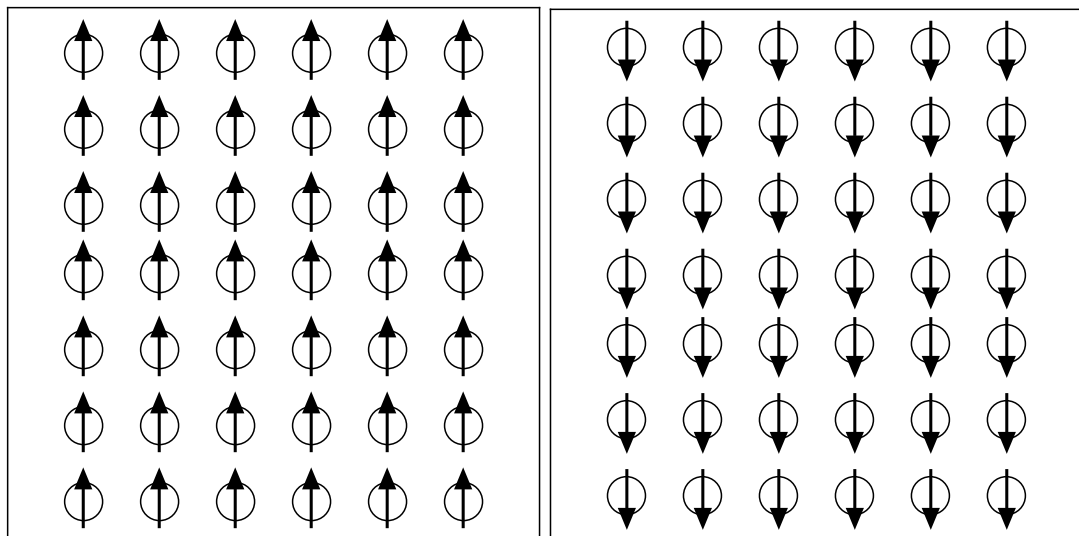
$$E_{\uparrow\downarrow} = E_{\downarrow\uparrow}$$

- $k_B T \gg |E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow}|$: 常磁性状態



- $k_B T \ll |E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow}|$: 秩序状態

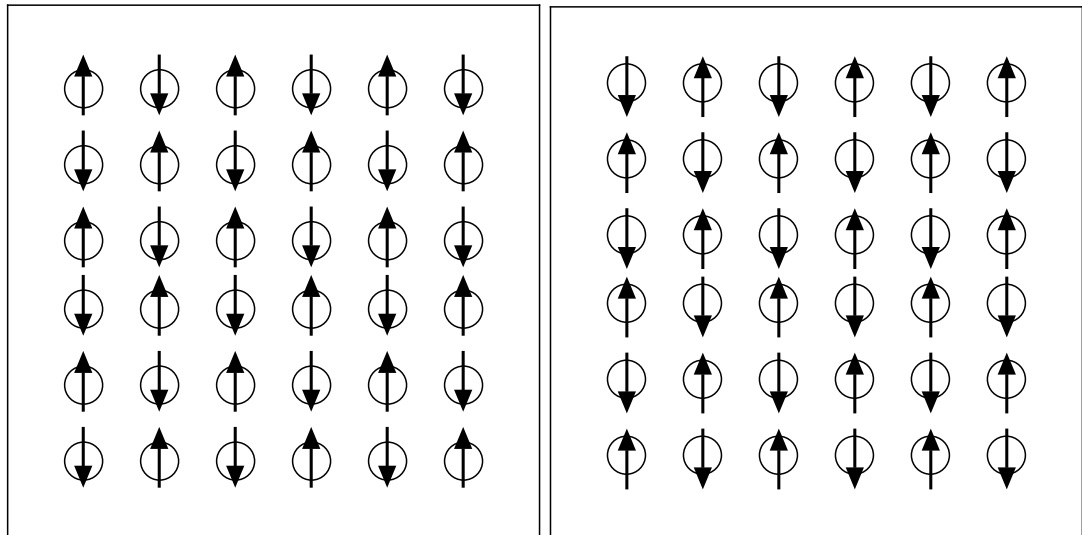
1. $E_{\uparrow\uparrow} < E_{\uparrow\downarrow}$: 強磁性秩序



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。

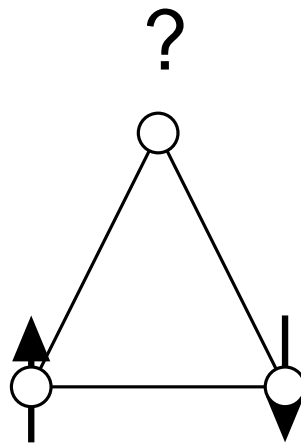
自発的対称性の破れ

2. $E_{\uparrow\uparrow} > E_{\uparrow\downarrow}$: 反強磁性秩序



この場合も自発的対称性の破れがおきている

[三角格子の場合]



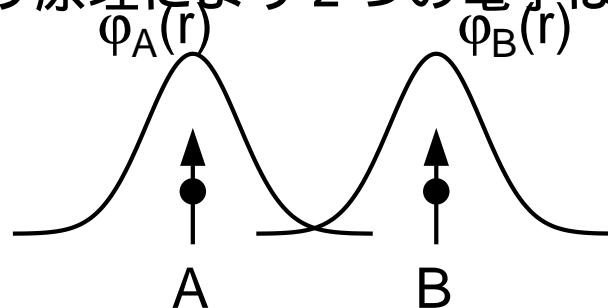
フラストレーション

[$\uparrow\uparrow$ と $\uparrow\downarrow$ でエネルギーが違う原因]

- 電磁気学的相互作用 \Rightarrow 非常に弱い
- 量子力学的効果 : 重要

1. 交換相互作用 (Exchange interaction)

- $|\uparrow\uparrow\rangle$: パウリ原理により 2つの電子は近づけない



$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_A(\mathbf{r}_1)\varphi_B(\mathbf{r}_2) - \varphi_A(\mathbf{r}_2)\varphi_B(\mathbf{r}_1))$$

波動関数は粒子の入れ替えで符号を変える

\Rightarrow 同じ位置に来る確率は0

- $|\uparrow\downarrow\rangle$: パウリ原理は働かない

\Rightarrow 2つの電子が有限の確率で近づける

\Downarrow

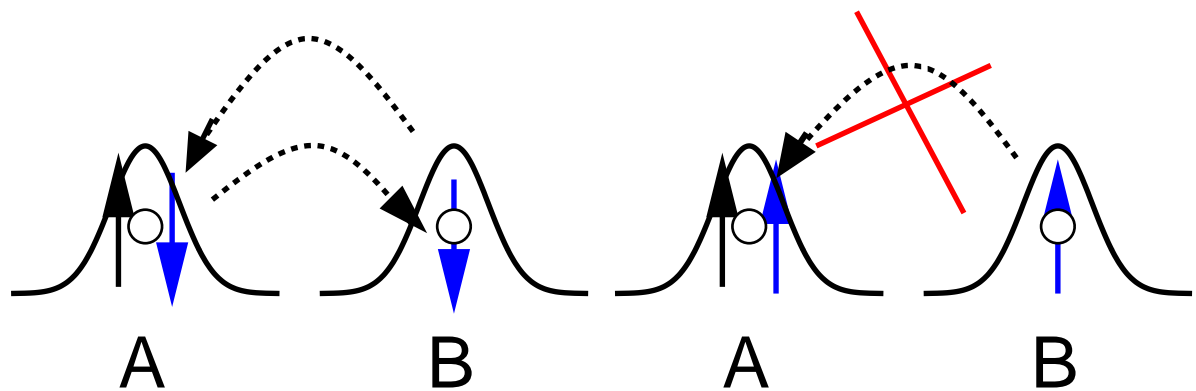
$|\uparrow\downarrow\rangle$ の方が電子間のクーロン相互作用が大きい

\Downarrow

$$E_{\uparrow\downarrow} > E_{\uparrow\uparrow} \Rightarrow \text{強磁性的}$$

2. 超交換相互作用 (Superexchange interaction, kinetic exchange interaction)

- $|\uparrow\uparrow\rangle$: パウリ原理により隣の原子の軌道に移ることができない
- $|\uparrow\downarrow\rangle$: 互いに隣の原子の軌道に移ることが可能



$|\uparrow\downarrow\rangle$ の方が位置の不確定が大きい

$$E_{\uparrow\downarrow} < E_{\uparrow\uparrow} \Rightarrow \text{反強磁性的}$$

[どちらが本当？]

- この2つは全く異なる機構



物質によって強磁性になったり反強磁性になったりする

- 一般には超交換相互作用の方が大きい



絶縁体では反強磁性体が多い

- 隣り合う原子の軌道が直交していると超交換相互作用は働かない（隣へ動けない）



強磁性的な交換相互作用が重要になる。

[スピン対の有効ハミルトニアン]

$|\uparrow\uparrow\rangle$ と $|\uparrow\downarrow\rangle$ のエネルギー差をスピン変数を用いて表現

$$\mathcal{H} = E_0 - JS_A S_B \quad \left(S_A = \pm\frac{1}{2} \quad S_B = \pm\frac{1}{2} \right)$$
$$E_0 = \frac{1}{2}(E_{\uparrow\uparrow} + E_{\uparrow\downarrow}), \quad J = 2(E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow})$$

∴

$$\begin{aligned} \mathcal{H} |\uparrow\uparrow\rangle &= \left(E_0 - J \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) |\uparrow\uparrow\rangle \\ &= \left(\frac{1}{2}(E_{\uparrow\uparrow} + E_{\uparrow\downarrow}) - \frac{1}{4} 2(E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow}) \right) |\uparrow\uparrow\rangle \\ &= E_{\uparrow\uparrow} |\uparrow\uparrow\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} |\uparrow\downarrow\rangle &= \left(E_0 - J \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \right) |\uparrow\downarrow\rangle \\ &= \left(\frac{1}{2}(E_{\uparrow\uparrow} + E_{\uparrow\downarrow}) + \frac{1}{4} 2(E_{\uparrow\downarrow} + E_{\uparrow\uparrow}) \right) |\uparrow\downarrow\rangle \\ &= E_{\uparrow\downarrow} |\uparrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

エネルギーの原点をずらして $E_0 = 0$ とおくと

$$\mathcal{H}_{Ising} = -JS_A S_B \quad (\text{Ising 的相互作用})$$

実際のスピンはベクトル（角運動量）なので

$$\mathcal{H}_{Heisenberg} = -J \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (\text{Heisenberg 的相互作用})$$

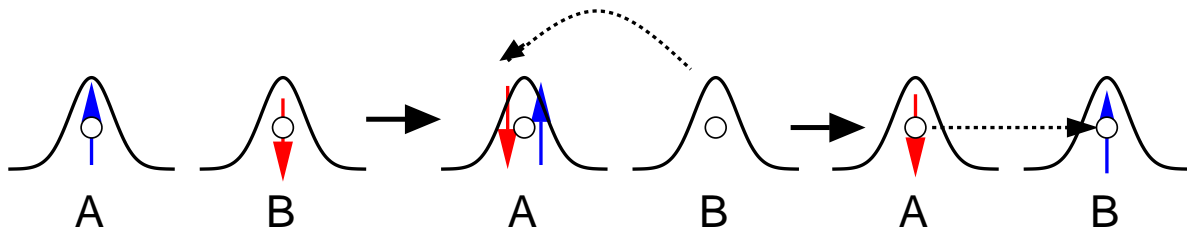
$$\mathcal{H}_{Heisenberg} = -J(S_A^x S_B^x + S_A^y S_B^y + S_A^z S_B^z)$$

$$S_{A,B}^\pm = S_{A,B}^x \pm i S_{A,B}^y, \quad (S^+ |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \quad S^- |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle)$$

$$S_{A,B}^x = \frac{1}{2} (S_{A,B}^+ + S_{A,B}^-), \quad S_{A,B}^y = \frac{1}{2i} (S_{A,B}^+ - S_{A,B}^-)$$

$$\begin{aligned} S_A^x S_B^x + S_A^y S_B^y &= \frac{1}{2} (S_A^+ + S_A^-) \frac{1}{2} (S_B^+ + S_B^-) \\ &+ \frac{1}{2i} (S_A^+ - S_A^-) \frac{1}{2i} (S_B^+ - S_B^-) \\ &= \frac{1}{4} (S_A^+ S_B^+ + S_A^+ S_B^- + S_A^- S_B^+ + S_A^- S_B^-) \\ &- \frac{1}{4} (S_A^+ S_B^+ + S_A^+ S_B^- - S_A^- S_B^+ - S_A^- S_B^-) \\ &= \frac{1}{2} (S_A^+ S_B^- + S_A^- S_B^+) \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{Heisenberg} = -J \left(S_A^z S_B^z + \frac{1}{2} (S_A^+ S_B^- + S_A^- S_B^+) \right)$$



[磁性体のモデル]

1. イジングモデル (Ising model)

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j$$

($\sum_{\langle i,j \rangle}$: スピン対に関する和)

- 容易軸型異方的磁性体のモデル
- 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 etc.)

2. ハイゼンベルグモデル (Heisenberg model)

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

(a) S_i を長さ S の古典的なベクトルと見なす :

古典ハイゼンベルグモデル

(b) S_i を量子的なスピン演算子として扱う :

量子ハイゼンベルグモデル \Rightarrow 量子揺らぎが重要

(秩序化と量子揺らぎの競合)

Ising モデルは Heisenberg モデルの Z 成分の部分だけをとったもの。

3. XY 成分だけをとると

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \quad (\text{XY モデル})$$

- 容易面型異方的磁性体のモデル
- 2次元XYモデル：
 - 超伝導薄膜やジョセフソン接合系のモデル
 - 1次元量子多体系との対応も重要
 - 無限次相転移 (Kosterlitz Thouless 転移、低温相でも長距離秩序を持たない)

この講義では最も簡単なイジングモデルを中心に扱う。

最も簡単とはいうものの

- 1次元：簡単に厳密に解ける。
 - 分配関数その他の物理量が求められる。
 - 有限温度では相転移を示さない
- 2次元：ちょっと難しいが厳密に解ける
- 3次元：厳密には(たぶん)解けない⇒近似的解法。

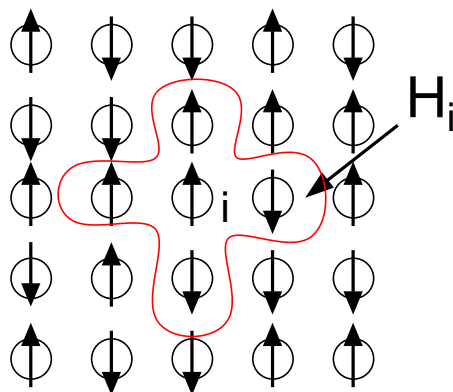
6.3 イジングモデルの平均場理論

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad \langle i,j \rangle \text{ 最近接格子点の対}$$

i 番目のスピンの関与する部分 \mathcal{H}_i を取り出して考える

$$\mathcal{H}_i = -J \sum_{j=\text{n.n.of } i} S_i S_j = -J S_i \sum_{j=\text{n.n.of } i} S_j$$

$\sum_{j=\text{n.n.of } i}$: i の最近接格子点についての和



隣のスピンの期待値 $\langle S_j \rangle \equiv m$ で近似する

平均場近似 : mean field approximation

分子場近似 : molecular field approximation

$$\mathcal{H}_i^{\text{MF}} = -J S_i \sum_{j=\text{n.n.of } i} m = -z J S_i m$$

z : 最近接格子点の数

$z = 4$: 正方格子 $z = 6$: 単純立方格子

平均場近似のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_i^{\text{MF}} = -zJmS_i$$

を使って $\langle S_i \rangle$ を計算 \Leftrightarrow 磁場中の磁性原子の計算

$H_{\text{MF}} \equiv -zJm/g\mu_B$ が磁場に相当：平均場 (分子場)

$$\begin{aligned}\langle S_i \rangle &= \frac{\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\beta z J m}{2}\right) - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-\beta z J m}{2}\right)}{\exp\left(\frac{\beta z J m}{2}\right) + \exp\left(\frac{-\beta z J m}{2}\right)} \\ &= \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta z J m}{2}\right)\end{aligned}$$

$\langle S_i \rangle = \langle S_j \rangle = m$ のはず (すべてのスピンは同等)

↓

m は「自己無撞着方程式」(self-consistent equation)

$$m = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta z J m}{2}\right)$$

を満たさなくてはならない

$$\text{磁化} : M = -g\mu_B \sum_i \langle S_i \rangle = -g\mu_B N m$$

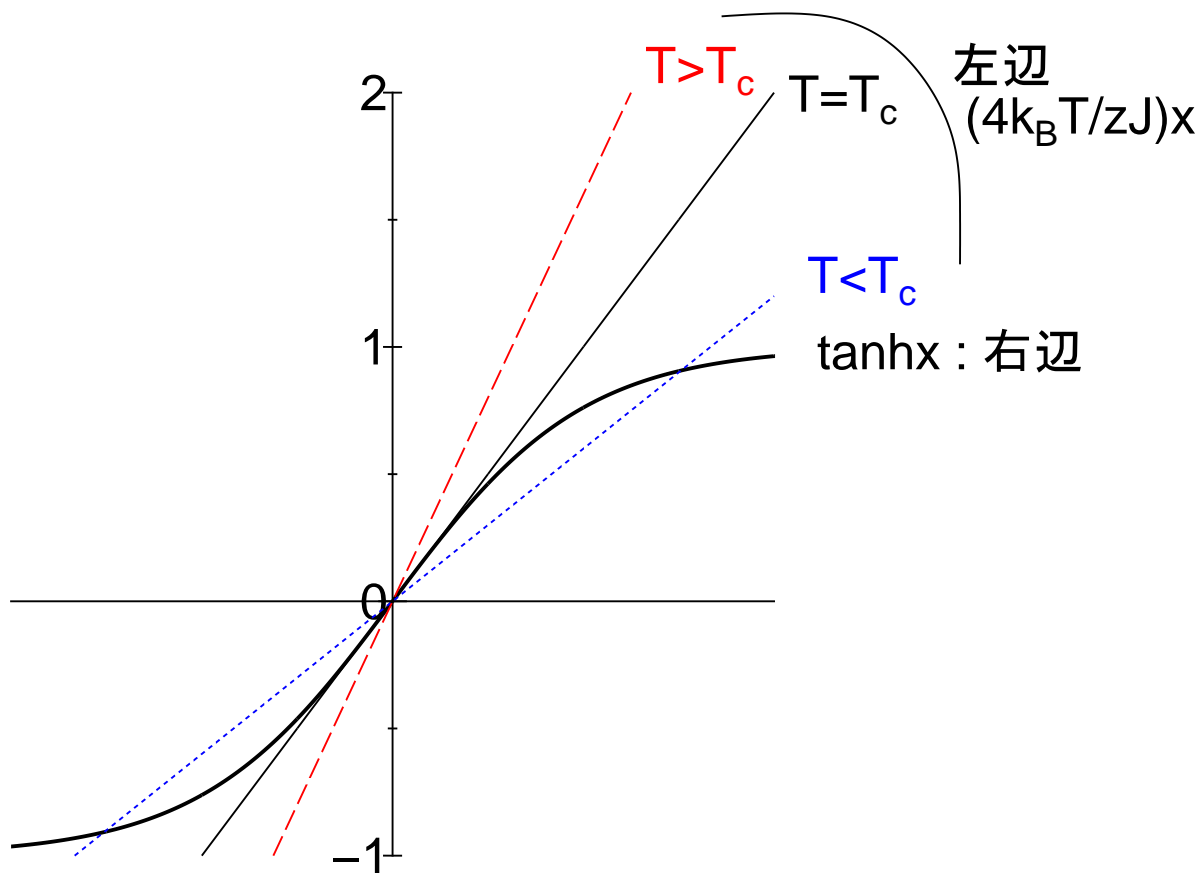
- $m \neq 0$: 強磁性状態 (秩序状態) $\Leftrightarrow M \neq 0$

(磁場は0でも有限の磁化が存在：自発磁化)

- $m = 0$: 常磁性状態 (無秩序状態)

[自己無撞着方程式のグラフによる解]

$$x = \frac{\beta z J m}{2} \text{とおくと } \frac{4x}{\beta z J} = \frac{4k_B T}{zJ} x = \tanh x$$



原点での右辺の傾き : 1 ($\tanh x \simeq x \quad |x| \ll 1$)

原点での左辺の傾き : $\frac{4k_B T}{zJ} \equiv \frac{T}{T_c}$, $\left(T_c \equiv \frac{zJ}{4k_B} \right)$

● $0 < T < T_c$: $m \neq 0$ の解がある : **強磁性状態**

必ず m と $-m$ の解があるが、実際に実現するのはどちらか一方 (自発的対称性の破れ)。

● $T > T_c$: $m = 0$ の解しかない : **常磁性状態**

● $T = T_c$: 転移温度、(Curie 温度 : 強磁性転移)

6.4 変分法としての平均場理論

秩序パラメータ m を固定したときの自由エネルギー :

$$F(m) = E(m) - TS(m)$$

実際に実現するのは F を最小にする m

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 0$$

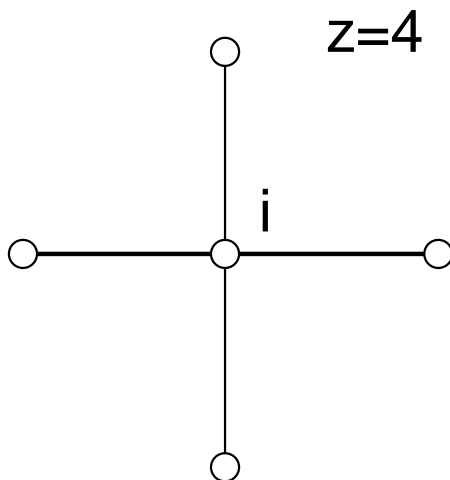
1. エネルギー E

$$E = \langle H \rangle = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle S_i S_j \rangle$$

$$= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle, \text{ 平均場近似}$$

$$= -J \sum_{\langle i,j \rangle} m^2 = -Jm^2 \times \text{全ボンド数},$$

- i 番目の格子点から出ているボンドの数は z
- 格子点の数は N





全ボンド数は Nz のように思えるが ...

1つのボンドを2回数えている



実際のボンド数は $\frac{Nz}{2}$

$$E = -\frac{Nz}{2} Jm^2$$

2. エントロピー S

↑スピン数 : N_{\uparrow} ↓スピン数 : N_{\downarrow}

m を決めたときの状態数

$$W(m) = {}_N C_{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$$

$$\frac{S(m)}{k_B} = \ln W(m) = N \ln N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \ln N_{\downarrow}$$

$$\begin{aligned} \text{全スピン} \langle \sum_i S_i \rangle &= \sum_i \langle S_i \rangle = \sum_i m = Nm \\ \langle \sum_i S_i \rangle &= \frac{1}{2} N_{\uparrow} - \frac{1}{2} N_{\downarrow} \end{aligned}$$

$$\text{全粒子数 } N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$$

$$N_{\uparrow} = \frac{N}{2} + Nm = N \left(\frac{1}{2} + m \right)$$

$$N_{\downarrow} = \frac{N}{2} - Nm = N \left(\frac{1}{2} - m \right)$$

$$\begin{aligned}
\frac{S(m)}{k_B} &= N \ln N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \ln N_{\downarrow} \\
&= N \ln N - N \left(\frac{1}{2} + m \right) \ln N \left(\frac{1}{2} + m \right) \\
&\quad - N \left(\frac{1}{2} - m \right) \ln N \left(\frac{1}{2} - m \right) \\
&= -N \left[\left(\frac{1}{2} + m \right) \ln \left(\frac{1}{2} + m \right) + \left(\frac{1}{2} - m \right) \ln \left(\frac{1}{2} - m \right) \right]
\end{aligned}$$

3. 自由エネルギー F

$$\begin{aligned}
F &= E - TS \\
&= -\frac{JNz}{2} m^2 \\
&\quad + Nk_B T \left[\left(\frac{1}{2} + m \right) \ln \left(\frac{1}{2} + m \right) + \left(\frac{1}{2} - m \right) \ln \left(\frac{1}{2} - m \right) \right]
\end{aligned}$$

自由エネルギー極小の条件

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial F}{\partial m} = -JNzm + Nk_B T \left[\ln \left(\frac{1}{2} + m \right) - \ln \left(\frac{1}{2} - m \right) \right] \\
&\quad + Nk_B T \left[\left(\frac{1}{2} + m \right) \frac{1}{\left(\frac{1}{2} + m \right)} + \left(\frac{1}{2} - m \right) \frac{-1}{\frac{1}{2} - m} \right] \\
&= -JNzm + Nk_B T \ln \frac{\frac{1}{2} + m}{\frac{1}{2} - m}
\end{aligned}$$

従って

$$Jzm = k_B T \ln \frac{\frac{1}{2} + m}{\frac{1}{2} - m}$$

$$\exp\left(\frac{Jzm}{k_B T}\right) = \frac{\frac{1}{2} + m}{\frac{1}{2} - m}$$

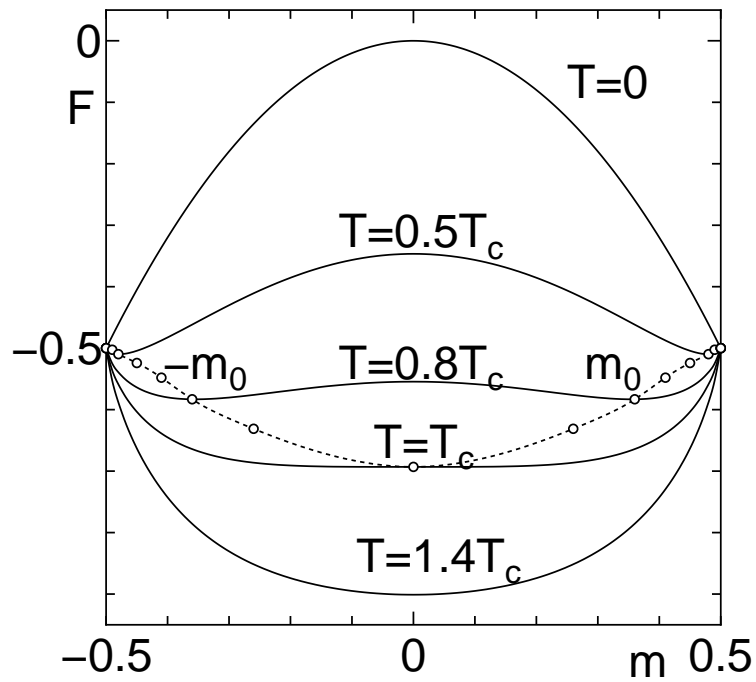
$$\left(\frac{1}{2} - m\right) \exp\left(\frac{Jzm}{k_B T}\right) = \left(\frac{1}{2} + m\right)$$

$$\frac{1}{2} \left(\exp\left(\frac{Jzm}{k_B T}\right) - 1 \right) = m \left(1 + \exp\left(\frac{Jzm}{k_B T}\right) \right)$$

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{2} \frac{\exp\left(\frac{Jzm}{k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Jzm}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{2} \frac{\exp\left(\frac{Jzm}{2k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-Jzm}{2k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{Jzm}{2k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-Jzm}{2k_B T}\right)} \\ &= \frac{1}{2} \tanh \frac{Jzm}{2k_B T} \end{aligned}$$

自己無撞着方程式と一致

[$F(m)$ の m 依存性]



F を最小とする m は 2 つある (m_0 と $-m_0$)

どちらが実現するかは F の形からは決められない

$$\because F(m) = F(-m)$$

しかし、実際にはどちらか一つが実現する

基本法則 (F, \mathcal{H}) の持っている対称性が

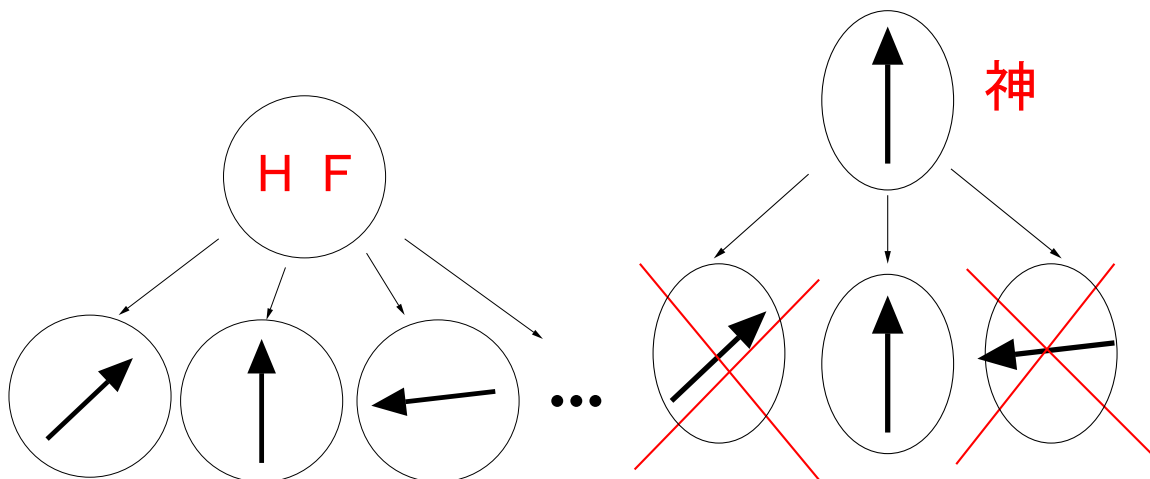
現実にも実現する状態では破れる

自発的対称性の破れ

自然界における構造形成の基本的メカニズム

- 基本法則：できるだけ簡単（対称性が高い）
- 現実の世界：複雑・多様な構造（対称性が低い）

現実の世界の構造を「支配」する「神」はいらない



常磁性体 \Rightarrow 強磁性体：回転対称性

等方的液体 \Rightarrow 液晶：回転対称性

液体 \Rightarrow 固体：並進対称性

常伝導、常流動 \Rightarrow 超伝導、超流動：波動関数の位相
(ゲージ不変性)

6.5 物理量の温度依存性

1. オーダーパラメータ $m \left(= \frac{1}{(-g\mu_B)N} M \right)$

$m > 0$ とする。 ($-m$ も解)

(a) $T \rightarrow T_c - 0$

$$m \ll 1, \quad \tanh x \simeq x - \frac{1}{3}x^3 \quad (|x| \ll 1)$$

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\beta z J m}{2} \right) \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\beta z J m}{2} - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta z J m}{2} \right)^3 \right)$$

$$1 \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\beta z J}{2} - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta z J}{2} \right)^3 m^2 \right) = \frac{\beta z J}{4} - \frac{(\beta z J)^3}{48} m^2$$

$$m^2 \simeq \frac{48}{(\beta z J)^3} \left(\frac{\beta z J}{4} - 1 \right)$$

$$= \frac{48}{(4k_B T_c \beta)^3} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \quad (zJ = 4k_B T_c)$$

$$\simeq \frac{48}{4^3} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \quad (T \simeq T_c)$$

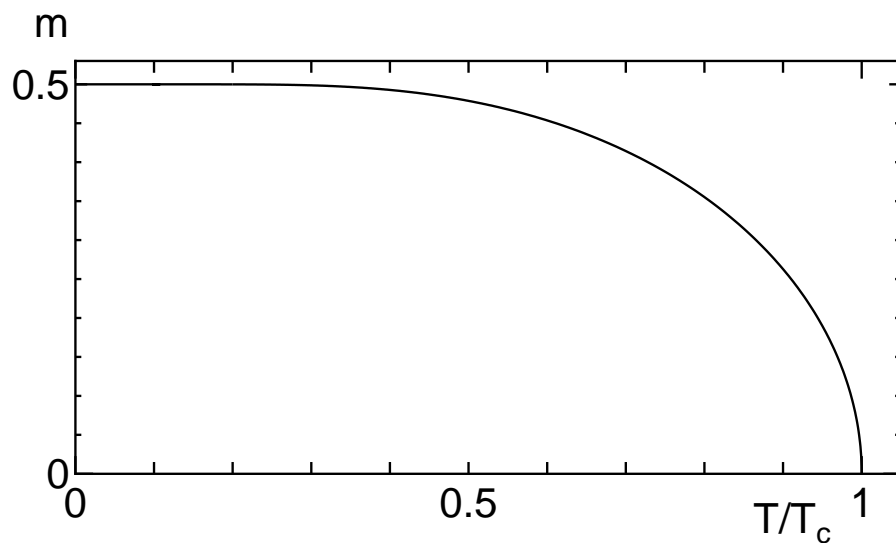
$$= \frac{3}{4} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)$$

$$m \simeq \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)}$$

(b) $T \rightarrow 0$

$$m \simeq \frac{1}{2}, \quad \tanh x = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \simeq 1 - 2e^{-2x} \quad (x \gg 1)$$

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\beta z J m}{2} \right) \simeq \frac{1}{2} (1 - 2 \exp(-\beta z J m))$$
$$\simeq \frac{1}{2} \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{z J}{2 k_B T} \right) \right)$$



2. エントロピー S

$$S = -Nk_B \left[\left(\frac{1}{2} + m \right) \ln \left(\frac{1}{2} + m \right) + \left(\frac{1}{2} - m \right) \ln \left(\frac{1}{2} - m \right) \right]$$

- S は m だけの連続的な関数。
- m は $T \rightarrow T_c - 0$ で 0 に近づく
- $T > T_c$ では $m = 0$

↓

S は T_c で不連続ではない。

⇔ 潜熱は存在しない。

(a) $T \geq T_c$ ($m = 0$)

$$\begin{aligned} S &= -Nk_B \left[\left(\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{1}{2}\right) \right] \\ &= Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N, \end{aligned}$$

2^N 通りの状態に等確率で分布

(b) $T \rightarrow 0$ ($m \rightarrow \frac{1}{2}$)

$$S = -Nk_B(1\ln 1 + 0\ln 0) = 0$$

1つの状態 $|\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$ だけが実現

3. 熱容量 C

$$U = -\frac{JNz}{2}m^2 = -2Nk_B T_c m^2,$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -2Nk_B T_c \frac{\partial m^2}{\partial T},$$

(a) $T \rightarrow T_c - 0$

$$m^2 = \frac{3}{4} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)$$

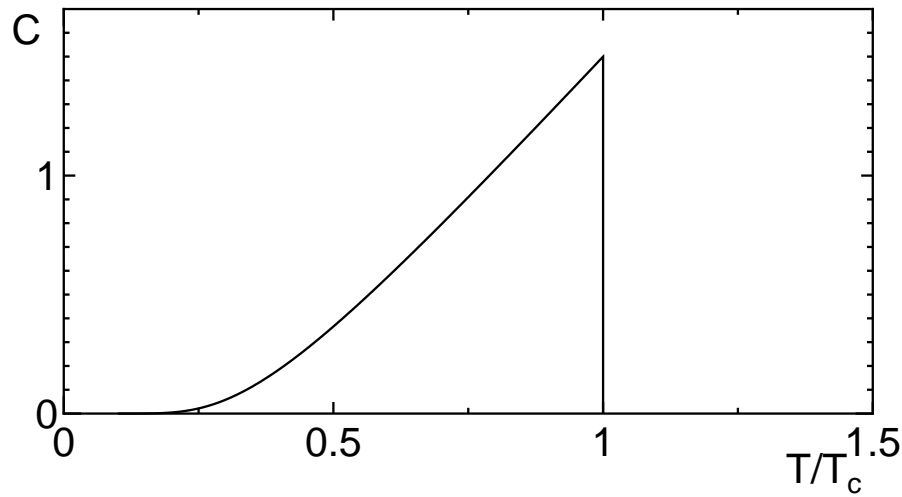
$$\frac{\partial m^2}{\partial T} = -\frac{3}{4T_c}$$

$$C = 2Nk_B T_c \frac{3}{4T_c} = \frac{3Nk_B}{2},$$

(b) $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} m^2 &\simeq \frac{1}{4} \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{zJ}{2k_B T} \right) \right)^2 \\ &\simeq \frac{1}{4} \left(1 - 4 \exp \left(-\frac{zJ}{2k_B T} \right) \right), \quad (1+x)^2 \simeq 1+2x \\ &= \frac{1}{4} - \exp \left(-\frac{zJ}{2k_B T} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C &= -2Nk_B T_c \frac{\partial m^2}{\partial T} \simeq -2Nk_B T_c \frac{\partial}{\partial T} \exp \left(-\frac{zJ}{2k_B T} \right) \\ &= 2Nk_B T_c \frac{zJ}{2k_B T^2} \exp \left(-\frac{zJ}{2k_B T} \right), \\ &= 4Nk_B \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{zJ}{2k_B T} \right), \quad (zJ = 4k_B T_c) \end{aligned}$$



4. $T > T_c$ での帯磁率

$T > T_c$: 常磁性状態 (磁場 $H = 0 \Rightarrow$ 磁化 $M = 0$)

i 番目のスピンの平均場近似ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_i^{\text{MF}} = (-zJm + g\mu_B H)S_i$$

$$m = \langle S_i \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \frac{\exp\left(\frac{zJm - g\mu_B H}{2k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-(zJm - g\mu_B H)}{2k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{zJm - g\mu_B H}{2k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-(zJm - g\mu_B H)}{2k_B T}\right)} \\ &= \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta(zJm - g\mu_B H)}{2}\right) : \text{自己無撞着方程式} \end{aligned}$$

$H \rightarrow 0$ なら $m \rightarrow 0$, ($T > T_c$) なので、右辺を

$\tanh x \simeq x$ と近似できる

$$m = \frac{\beta(zJm - g\mu_B H)}{4}$$

$$m\left(1 - \frac{\beta z J}{4}\right) = -\frac{\beta g\mu_B}{4} H$$

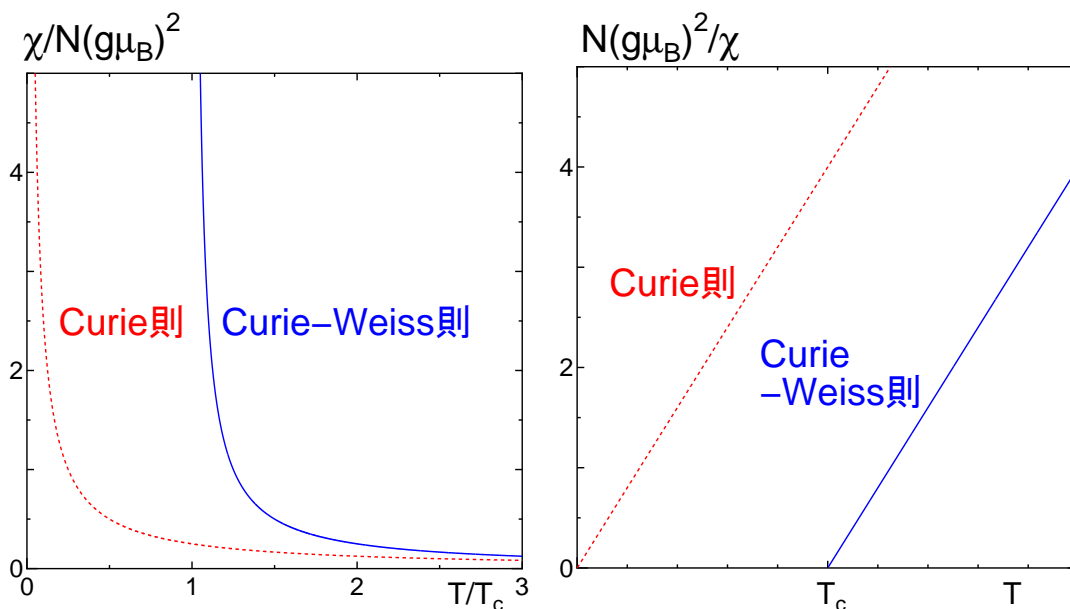
$$m\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) = -\frac{g\mu_B}{4k_B T} H$$

$$m = -\frac{g\mu_B}{4k_B(T - T_c)} H$$

$$M = -N g\mu_B m = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B(T - T_c)} H$$

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

Curie-Weiss 則



T_c より少し上では、ほとんどスピン同士がそろいか

けている。



少しの磁場をかけるだけで、大きな磁化が生じる。

$$\lim_{T \rightarrow T_c + 0} \chi \rightarrow \infty$$

臨界発散

$$\frac{\langle M^2 \rangle_{H=0}}{T} = \chi$$

帯磁率の発散 ⇔ 揺らぎの発散

6.6 相転移のギンツブルグ・ランダウ理論

相転移の現象論

- ミクロな相転移のメカニズムには立ち入らない。
- 一般的な**対称性**と秩序パラメータ m を固定したときの自由エネルギー $F(m, T)$ の**解析性**のみを仮定

秩序パラメータ m を固定したときの分配関数

$$Z(m, T) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \delta_{m_i m}$$

秩序パラメータ m を固定したときの自由エネルギー

$$F(m, T) = -k_B T \ln Z(m, T)$$

真の熱平衡状態での分配関数 $Z(T)$ ・ 自由エネルギー

$F(T)$ との関係

$$\begin{aligned} \sum_m Z(m, T) &= \sum_m \sum_i \exp(-\beta E_i) \delta_{m_i m} \\ &= \sum_i \exp(-\beta E_i) \sum_m \delta_{m_i m} \\ &= \sum_i \exp(-\beta E_i) = Z(T) \end{aligned}$$

$$Z(T) = \sum_m Z(m, T) = \sum_m \exp(-\beta F(m, T))$$

重要なのは $F(m, T)$ を最小にする $m (= m_{min})$ の項

$$Z(T) = \exp(-\beta F(m_{min}, T))$$

$$F(T) = -k_B T \ln Z(T) = F(m_{min}, T)$$

実際に実現するのは $F(m, T)$ を最小にする m

$$\frac{\partial F(m, T)}{\partial m} = 0 \text{ を満たすように } m \text{ が定まる}$$

$F(m, T)$ の具体的な形：ミクロなハミルトニアンによって決まるのだが ...

相転移点 $T = T_c$ 近傍に限れば一般的な議論ができる

- $T \simeq T_c \Rightarrow |m| \ll 1 \Rightarrow F(m, T)$ を m で展開することができる**と仮定**
- $F(m, T) = F(-m, T)$ とする。**($F(m, T)$ は対称性がある)** \Rightarrow 展開式には偶数次項のみ

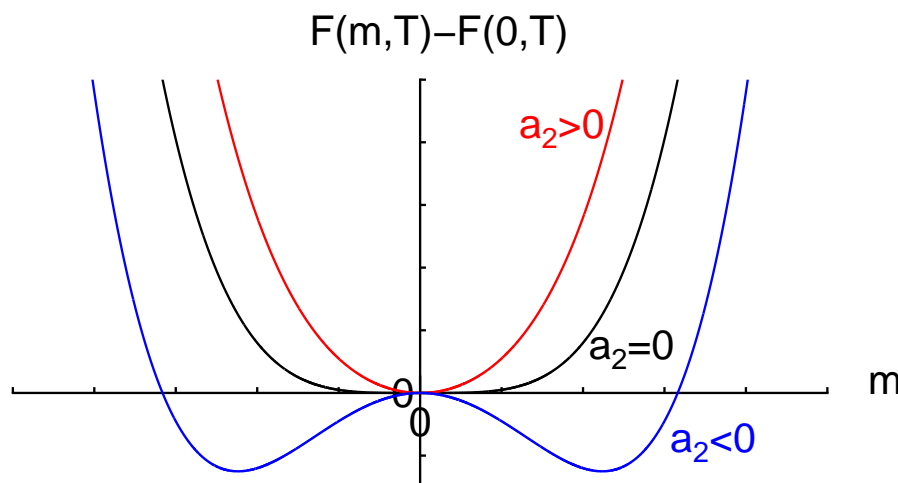
$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a_2(T)m^2 + \frac{1}{4}a_4(T)m^4 + \frac{1}{6}a_6(T)m^6 + \dots$$

1. $a_4 > 0$ の場合

4次までで止める

$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a_2(T)m^2 + \frac{1}{4}a_4(T)m^4$$

$a_4 = \text{const} > 0$ と**仮定**



- $a_2 > 0$ なら最小値は $m = 0$ のみ
- $a_2 < 0$ なら最小値は $m \neq 0$ に 2 つある

$\Rightarrow T = T_c$ で $a_2(T_c) = 0$

$T \simeq T_c$: 近傍に限れば $a_2(T)$ を $T - T_c$ で展開することができると**仮定**

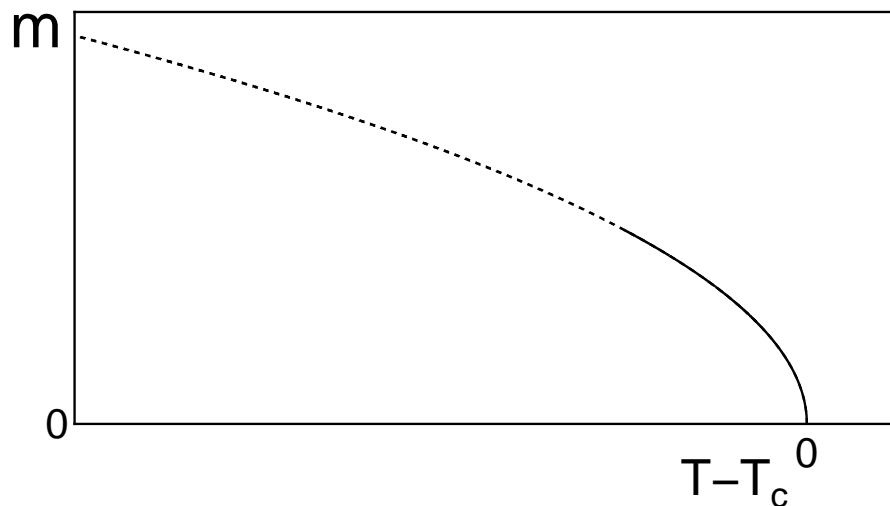
$$a_2(T) \simeq \alpha(T - T_c), \quad a_2(T_c) = 0, \quad \alpha > 0$$

$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)m^2 + \frac{1}{4}a_4m^4$$

(a) オーダーパラメータ m

$$\frac{\partial F(m, T)}{\partial m} = \alpha(T - T_c)m + a_4 m^3 = 0$$

$$m = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{a_4}(T_c - T)}$$



(b) 実際に実現する状態での自由エネルギー F

● $T > T_c$ $F(T) = F(0, T)$

● $T < T_c$ $F(T) = \text{Min}\{F(m, T)\}$

$$= F(0, T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)m^2 + \frac{1}{4}a_4 m^4$$

m は実際に実現する値 $= \pm \sqrt{\frac{\alpha}{a_4}(T_c - T)}$

$$= F(0, T) - \frac{\alpha^2}{2a_4}(T - T_c)^2 + \frac{\alpha^2}{4a_4}(T - T_c)^2$$

$$= F(0, T) - \frac{1}{4a_4}\alpha^2(T - T_c)^2$$

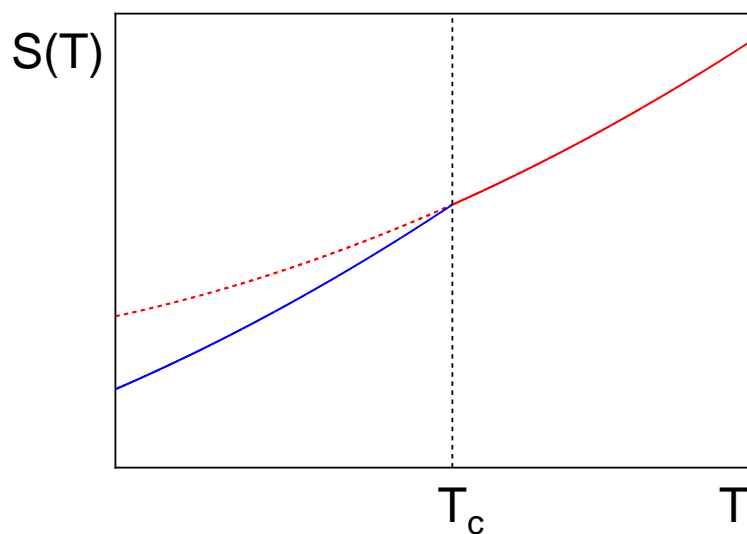
(c) エントロピー S

- $T > T_c$

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{\partial F(T)}{\partial T} \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} F(0, T) = S_0(T) : T \text{ の解析的な関数} \end{aligned}$$

- $T < T_c$

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{\partial F(T)}{\partial T} \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} \left\{ F(0, T) - \frac{1}{4a_4} \alpha^2 (T - T_c)^2 \right\} \\ &= -\frac{\partial F(0, T)}{\partial T} + \frac{\alpha^2}{2a_4} (T - T_c) \\ &= S_0(T) + \frac{\alpha^2}{2a_4} (T - T_c), \end{aligned}$$



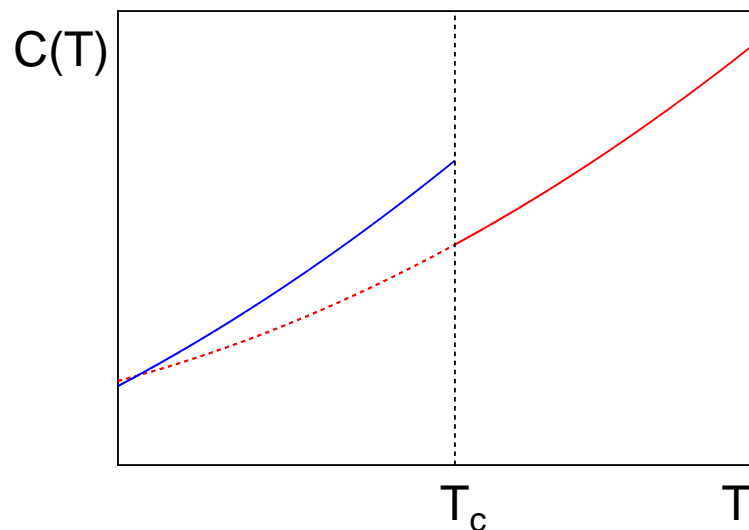
(d) 熱容量 C

- $T > T_c$

$$C(T) = T \frac{\partial S_0(T)}{\partial T} = C_0(T) : T \text{ の解析的な関数}$$

- $T < T_c$

$$C(T) = T \frac{\partial S(T)}{\partial T} = C_0(T) + T \frac{\alpha^2}{2a_4}$$
$$\simeq C_0(T) + T_c \frac{\alpha^2}{2a_4}$$



2. $a_4 < 0$ の場合

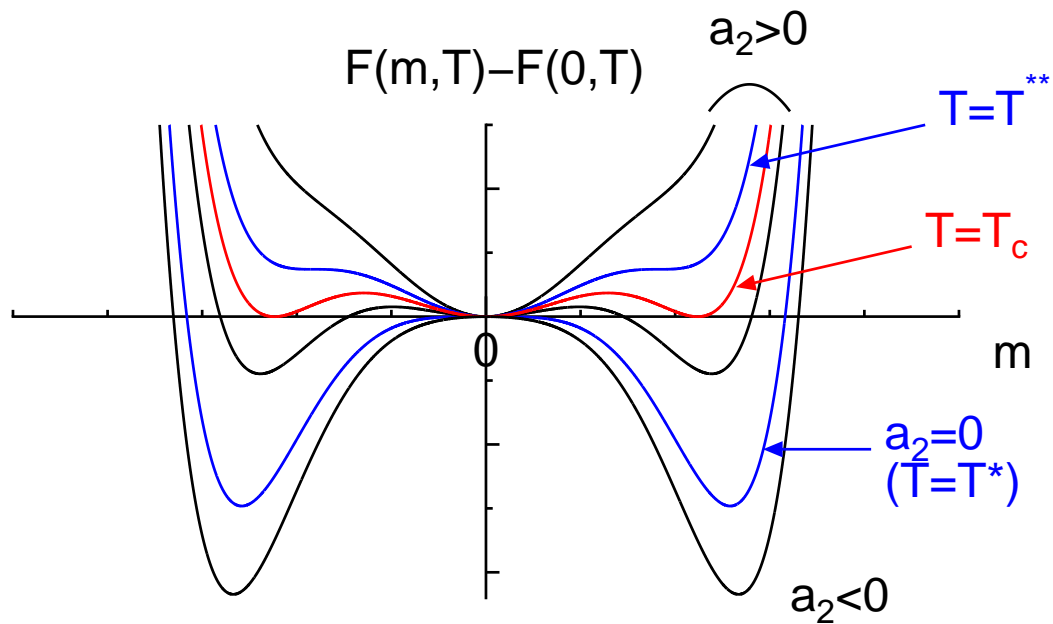
4次までしかとらないと $m \rightarrow \pm\infty$ で $F \rightarrow -\infty$

\Rightarrow 6次までとる

$$F(m, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a_2(T)m^2 + \frac{1}{4}a_4(T)m^4 + \frac{1}{6}a_6(T)m^6$$

$a_2 = \alpha(T - T^*)$ 、 $a_4 = \text{const} < 0$ 、 $a_6 = \text{const} > 0$

と仮定



複数の極小点が生じる

\Rightarrow 最小の $F(m, T)$ を与える m が実現

自由エネルギー極小の条件

$$\frac{\partial F(m, T)}{\partial m} = \alpha(T - T^*)m + a_4m^3 + a_6m^5 = 0$$

(a) 相転移点 T_c

● 自由エネルギー極小条件

$$\frac{\partial F(m, T_c)}{\partial m} = \alpha(T_c - T^*)m + a_4m^3 + a_6m^5 = 0$$

$$\alpha(T_c - T^*) + a_4m^2 + a_6m^4 = 0 \quad (A)$$

● 2相の自由エネルギーが等しい

$$F(0, T_c) = F(m, T_c)$$

$$= F(0, T_c) + \frac{\alpha}{2}(T_c - T^*)m^2 + \frac{a_4}{4}m^4 + \frac{a_6}{6}m^6$$

$$\frac{\alpha}{2}(T_c - T^*) + \frac{a_4}{4}m^2 + \frac{a_6}{6}m^4 = 0 \quad (B)$$

$$(A) - 2 \times (B)$$

$$\frac{a_4}{2}m^2 + \frac{2a_6}{3}m^4 = 0 \Rightarrow m(T = T_c)^2 = -\frac{3a_4}{4a_6}$$

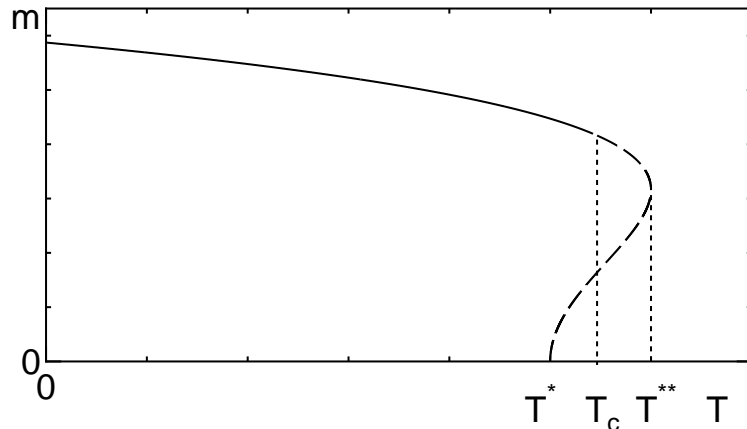
$$\begin{aligned} T_c &= T^* - \frac{1}{\alpha}(a_4m^2 + a_6m^4) \\ &= T^* - \frac{1}{\alpha} \left(-a_4 \frac{3a_4}{4a_6} + a_6 \left(\frac{3a_4}{4a_6} \right)^2 \right) \end{aligned}$$

$$T_c = T^* + \frac{3a_4^2}{16\alpha a_6} > T^*$$

(b) オーダーパラメータ m

$$\frac{\partial F(m, T)}{\partial m} = \alpha(T - T^*)m + a_4 m^3 + a_6 m^5 = 0$$

$$T = T^* + \frac{1}{\alpha}(|a_4|m^2 - a_6 m^4)$$



過冷却の限界 : T^* 過熱の限界 : T^{**}

$T^{**} > T > T_c$: 低温相は準安定な過熱状態

$T_c > T > T^*$: 高温相は準安定過冷却状態

履歴現象 (hysteresis) が現れる

(c) エントロピー S

● $T > T_c$

$$S(T) = -\frac{\partial F(T)}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} F(0, T) = S_0(T)$$

$S_0(T)$: T の解析的な関数

- $T < T_c$

$$\begin{aligned}
 S(T) &= -\frac{\partial F(T)}{\partial T} \\
 &= -\frac{\partial F(m, T)}{\partial T} \Big|_m - \frac{\partial m(T)}{\partial T} \frac{\partial F(m, T)}{\partial m} \Big|_T \\
 &= -\frac{\partial F(m, T)}{\partial T} \Big|_m, \quad \left(\frac{\partial F(m, T)}{\partial m} \Big|_T = 0 \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F(m, T) &= F(0, T) + \frac{\alpha}{2}(T - T^*)m^2 \\
 &\quad + \frac{a_4}{4}m^4 + \frac{a_6}{6}m^6 \\
 S(T) &= S_0(T) - \frac{\alpha}{2}m(T)^2
 \end{aligned}$$

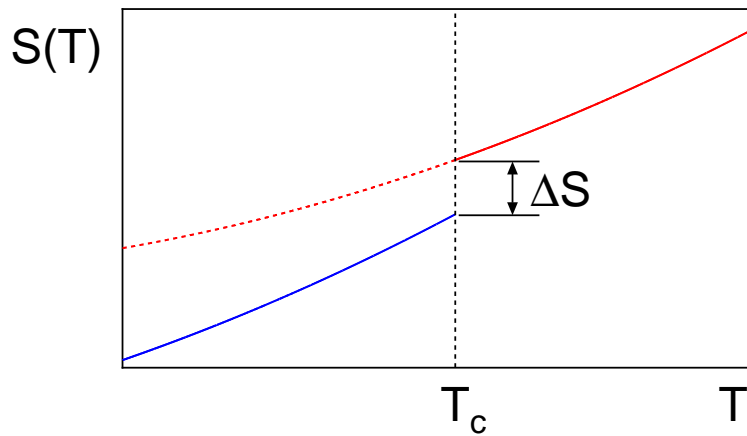
- $T = T_c \pm 0$

$$S(T_c + 0) = S_0(T_c)$$

$$S(T_c - 0) = S_0(T_c) - \frac{\alpha}{2}m(T_c)^2 = S_0(T_c) - \Delta S$$

$$\Delta S = \frac{\alpha}{2}m(T_c)^2 = -\frac{3\alpha a_4}{8a_6} = \frac{3\alpha|a_4|}{8a_6}$$

潜熱 $L = T_c \Delta S$ が存在：1次相転移になる



[ギンツブルグ・ランダウ理論の特徴]

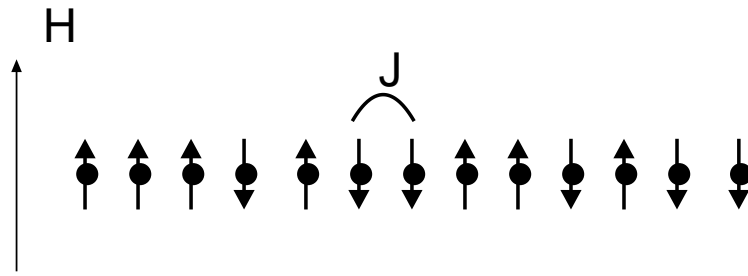
- 系の対称性だけを仮定した現象論である



ミクロな機構によらず、新しい現象・対象への適用性が広い。

- 異方性超伝導（超流動³He、重い電子系の超伝導、高温超伝導）
- クォーク物質（カラー超伝導）
- 摂動論的に揺らぎを取り入れていくことができる。

6.7 1次元イジングモデルの厳密解



$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N JS_i S_{i+1} - \sum_{i=1}^N h S_i$$

$$S_i = \pm \frac{1}{2}, \quad h = -g\mu_B H \quad S_{N+1} = S_1 \text{ (周期境界条件)}$$

分配関数

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \exp \left(\sum_{i=1}^N \beta (JS_i S_{i+1} + h S_i) \right) \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \exp \left(\sum_{i=1}^N \beta \left(JS_i S_{i+1} + \frac{1}{2} h (S_i + S_{i+1}) \right) \right) \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \prod_{i=1}^N \exp \left(\beta \left(JS_i S_{i+1} + \frac{1}{2} h (S_i + S_{i+1}) \right) \right) \end{aligned}$$

ここで、 $S (= \pm \frac{1}{2})$ を添え字とする行列

$$\hat{T}_{SS'} = \exp \left(\beta \left(JS S' + \frac{1}{2} h (S + S') \right) \right)$$

を考える。

具体的に成分で書くと

$$S' = \frac{1}{2} \quad S' = -\frac{1}{2}$$

$$S = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{\beta J}{4} + \frac{\beta h}{2}\right) & \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) \\ \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) & \exp\left(\frac{\beta J}{4} - \frac{\beta h}{2}\right) \end{pmatrix}$$

これを**転送行列**と呼ぶ。これを使うと

$$Z = \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \prod_{i=1}^N \hat{T}_{S_i S_{i+1}}$$

$$= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_3=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \hat{T}_{S_1 S_2} \hat{T}_{S_2 S_3} \dots \hat{T}_{S_{N-1} S_N} \hat{T}_{S_N S_1}$$

(周期境界条件 $S_{N+1} = S_1$)

$$= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_3=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} (\hat{T}^2)_{S_1 S_3} \hat{T}_{S_3 S_4} \dots \hat{T}_{S_{N-1} S_N} \hat{T}_{S_N S_1}$$

$$= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_4=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} (\hat{T}^3)_{S_1 S_4} \hat{T}_{S_4 S_5} \dots \hat{T}_{S_{N-1} S_N} \hat{T}_{S_N S_1}$$

$$= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} (\hat{T}^N)_{S_1 S_1} = \text{Tr} \hat{T}^N$$

T をユニタリ変換で対角化

$$\hat{U}^{-1} \hat{T} \hat{U} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \equiv \hat{\Lambda}$$

(λ_1, λ_2 は T の固有値、 $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ とする)

$$\hat{U}^{-1}\hat{T}\hat{U} = \hat{\Lambda} \Leftrightarrow \hat{T} = \hat{U}\hat{\Lambda}\hat{U}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr}\hat{T}^N = \text{Tr}(\hat{U}\hat{\Lambda}\hat{U}^{-1})^N \\ &= \text{Tr}\hat{U}\hat{\Lambda}\hat{U}^{-1}\hat{U}\hat{\Lambda}\hat{U}^{-1}\hat{U}\hat{\Lambda}\hat{U}^{-1}\dots\hat{U}\hat{\Lambda}\hat{U}^{-1} \\ &= \text{Tr}\hat{U}\hat{\Lambda}\hat{\Lambda}\hat{\Lambda}\dots\hat{\Lambda}\hat{U}^{-1} \\ &= \text{Tr}\hat{U}\hat{\Lambda}^N\hat{U}^{-1} = \text{Tr}\hat{\Lambda}^N\hat{U}^{-1}\hat{U} \quad (\text{Tr}AB = \text{Tr}BA) \\ &= \text{Tr}\hat{\Lambda}^N = \text{Tr} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N \\ &= \text{Tr} \begin{pmatrix} \lambda_1^N & 0 \\ 0 & \lambda_2^N \end{pmatrix} = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \end{aligned}$$

$\left| \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right| < 1$ なので、熱力学的極限 $N \gg 1$ では () 内第 2 項は無視できる。

$$Z = \lambda_1^N$$

$$F = -Nk_B T \ln \lambda_1$$

分配関数 \Leftrightarrow 転送行列の最大固有値

[転送行列の固有値の計算]

$$\begin{aligned} 0 &= \det(\hat{T} - \lambda I) \\ &= \det \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{\beta J}{4} + \frac{\beta h}{2}\right) - \lambda & \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) \\ \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) & \exp\left(\frac{\beta J}{4} - \frac{\beta h}{2}\right) - \lambda \end{pmatrix} \\ &= \left(e^{\left(\frac{\beta J}{4} + \frac{\beta h}{2}\right)} - \lambda\right) \left(e^{\left(\frac{\beta J}{4} - \frac{\beta h}{2}\right)} - \lambda\right) - e^{-\frac{\beta J}{2}} \\ &= \lambda^2 - \lambda e^{\frac{\beta J}{4}} \left(e^{\frac{\beta h}{2}} + e^{-\frac{\beta h}{2}}\right) + e^{\frac{\beta J}{2}} - e^{-\frac{\beta J}{2}} \\ &= \lambda^2 - 2\lambda e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh\frac{\beta h}{2} + 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right) \end{aligned}$$

固有値

$$\lambda_{1,2} = e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh\frac{\beta h}{2} \pm \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2\frac{\beta h}{2} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)}$$

分配関数 自由エネルギー

$$\begin{aligned} Z &= \lambda_1^N = \left\{ e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh\frac{\beta h}{2} + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2\frac{\beta h}{2} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \right\}^N \\ F &= -Nk_B T \ln \left\{ e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh\frac{\beta h}{2} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2\frac{\beta h}{2} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \right\} \end{aligned}$$

[磁場のない時 ($h = 0$)]

$$\begin{aligned} Z &= \left\{ e^{\frac{\beta J}{4}} + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} \right\}^N \\ &= \left(e^{\frac{\beta J}{4}} + e^{-\frac{\beta J}{4}} \right)^N = \left(2\cosh\frac{\beta J}{4} \right)^N \\ F &= -Nk_B T \ln \left(2\cosh\frac{\beta J}{4} \right) \end{aligned}$$

F は温度の関数として有限の温度で特異性を持たない (相転移が存在しない)

内部エネルギー

$$\begin{aligned} \hat{U} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(2\cosh\frac{\beta J}{4} \right) \\ &= -\frac{NJ \sinh\frac{\beta J}{4}}{4 \cosh\frac{\beta J}{4}} = -\frac{NJ}{4} \tanh\frac{\beta J}{4} \end{aligned}$$

熱容量

$$C = \frac{\partial \hat{U}}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{NJ}{4} \tanh\frac{\beta J}{4} = \frac{NJ^2}{16k_B T^2 \cosh^2\frac{J}{4k_B T}}$$

1. 低温極限

$$C \simeq \frac{NJ^2}{4k_B T^2 \exp\frac{J}{2k_B T}} = \frac{NJ^2}{4k_B T^2} e^{-\frac{J}{2k_B T}}$$

2. 高温極限

$$C \simeq \frac{NJ^2}{16k_B T^2}$$

带磁率

$$\text{磁化 } M = -\frac{\partial F}{\partial H} = g\mu_B \frac{\partial F}{\partial h}$$

$$\begin{aligned} \frac{M}{g\mu_B} &= -Nk_B T \\ &\times \frac{\partial}{\partial h} \ln \left\{ e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh \frac{\beta h}{2} + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2 \frac{\beta h}{2} - 2 \sinh \left(\frac{\beta J}{2} \right)} \right\} \\ &= -Nk_B T \frac{\beta}{2} \sinh \frac{\beta h}{2} \\ &\times \left\{ \frac{e^{\frac{\beta J}{4}} + \frac{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh \frac{\beta h}{2}}{\sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2 \frac{\beta h}{2} - 2 \sinh \left(\frac{\beta J}{2} \right)}}}{e^{\frac{\beta J}{4}} \cosh \frac{\beta h}{2} + \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2 \frac{\beta h}{2} - 2 \sinh \left(\frac{\beta J}{2} \right)}} \right\} \\ &= -\frac{N}{2} \sinh \frac{\beta h}{2} \frac{e^{\frac{\beta J}{4}}}{\sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} \cosh^2 \frac{\beta h}{2} - 2 \sinh \left(\frac{\beta J}{2} \right)}} \end{aligned}$$

$h \rightarrow 0$ の極限では

$$\frac{M}{g\mu_B} = \frac{N\beta h}{2} \frac{e^{\frac{\beta J}{4}}}{\sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)}}$$

$$e^{\frac{\beta J}{2}} - 2\sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right) = e^{\frac{\beta J}{2}} - (e^{\frac{\beta J}{2}} - e^{-\frac{\beta J}{2}}) = e^{-\frac{\beta J}{2}} \text{ を使い}$$

$$M = -Ng\mu_B \frac{\beta h}{4} e^{\frac{\beta J}{2}} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B T} e^{\frac{J}{2k_B T}} H \quad (h = -g\mu_B H)$$

帯磁率 : $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B T} \exp\left(\frac{J}{2k_B T}\right)$

$T \rightarrow 0$ でCurie則 ($\chi \propto 1/T$) より強く発散

↓

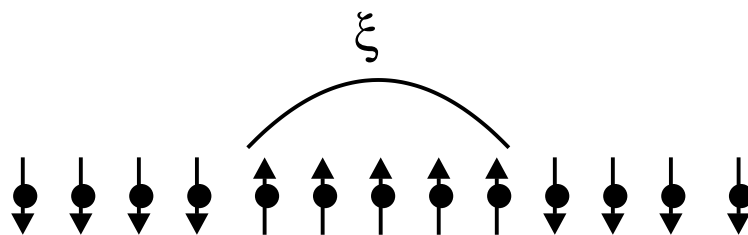
秩序化

[物理的解釈]

一般の大きさ S のスピンに対する Curie 則 (演習問題)

$$\chi_{Curie}^S = \frac{N(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B T}$$

低温では **相関距離** $\xi \gg 1$ 程度にわたってスピンの向きが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 $\frac{N}{\xi}$ 個あると考えられる

$$\chi = \frac{N}{\xi} \frac{(g\mu_B)^2 \left(\frac{\xi}{2}\right)^2}{4k_B T} \sim \frac{N(g\mu_B)^2 \xi}{k_B T}$$

$\xi \sim e^{\frac{J}{2k_B T}}$: **低温で相関距離が指数関数的に発散**

実際に $h = 0$ での相関関数を計算すると

$$\langle S_m S_n \rangle \sim \exp\left(-\frac{|m-n|}{\xi}\right)$$

$h = 0$ での相関関数

$$\begin{aligned}
 \langle S_m S_n \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{S_1 = \pm \frac{1}{2}} \cdots \sum_{S_N = \pm \frac{1}{2}} S_m S_n \exp \left(\sum_{i=1}^N \beta J S_i S_{i+1} \right) \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{\alpha_1=1}^2 \cdots \sum_{\alpha_N=1}^2 S_{\alpha_m} S_{\alpha_n} \prod_{i=1}^N \exp(\beta J S_{\alpha_i} S_{\alpha_{i+1}}) \\
 &\quad n > m \text{ としても一般性を失わない } (\langle S_m S_n \rangle = \langle S_n S_m \rangle) \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{\alpha_1=1}^2 \cdots \sum_{\alpha_N=1}^2 \prod_{i=1}^{m-1} \exp(\beta J S_{\alpha_i} S_{\alpha_{i+1}}) S_{\alpha_m} \\
 &\quad \times \left(\prod_{i=m}^{n-1} \exp(\beta J S_{\alpha_i} S_{\alpha_{i+1}}) \right) S_n \prod_{i=n}^N \exp(\beta J S_{\alpha_i} S_{\alpha_{i+1}}) \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{\alpha_1=1}^2 \cdots \sum_{\alpha_N=1}^2 \left(\prod_{i=1}^{m-1} \hat{T}_{\alpha_i \alpha_{i+1}} \right) \sum_{\alpha'_m=1}^2 \hat{S}_{\alpha_m \alpha'_m}^z \hat{T}_{\alpha'_m \alpha_{m+1}} \\
 &\quad \times \left(\prod_{i=m+1}^{n-1} \hat{T}_{\alpha_i \alpha_{i+1}} \right) \sum_{\alpha'_n=1}^2 \hat{S}_{\alpha_n \alpha'_n}^z \hat{T}_{\alpha'_n \alpha_{n+1}} \left(\prod_{i=n+1}^N \hat{T}_{\alpha_i \alpha_{i+1}} \right) \\
 \\
 \hat{S}^z &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_{SS'}^z = S \quad (S = S'), \quad \hat{S}_{SS'}^z = 0 \quad (S \neq S')
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_m S_n \rangle &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \hat{T}^{m-1} \hat{S}^z \hat{T}^{n-m} \hat{S}^z \hat{T}^{N-n+1} \\
&= \frac{1}{Z} \text{Tr} (\hat{U} \hat{\Lambda} \hat{U}^{-1})^{m-1} \hat{S}^z (\hat{U} \hat{\Lambda} \hat{U}^{-1})^{n-m} \hat{S}^z (\hat{U} \hat{\Lambda} \hat{U}^{-1})^{N-n+1} \\
&= \frac{1}{Z} \text{Tr} \hat{U} \hat{\Lambda}^{m-1} \hat{U}^{-1} \hat{S}^z \hat{U} \hat{\Lambda}^{n-m} \hat{U}^{-1} \hat{S}^z \hat{U} \hat{\Lambda}^{N-n+1} \hat{U}^{-1} \\
&= \frac{1}{Z} \text{Tr} \hat{\Lambda}^{m-1} \hat{U}^{-1} \hat{S}^z \hat{U} \hat{\Lambda}^{n-m} \hat{U}^{-1} \hat{S}^z \hat{U} \hat{\Lambda}^{N-n+1}
\end{aligned}$$

[\hat{U} の計算]

$$\hat{T} \hat{U} = \hat{U} \hat{\Lambda}$$

$$\begin{pmatrix} e^{\frac{\beta J}{4}} & e^{-\frac{\beta J}{4}} \\ e^{-\frac{\beta J}{4}} & e^{\frac{\beta J}{4}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_{1,2} = e^{\frac{\beta J}{4}} \pm \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} - 2 \sinh\left(\frac{\beta J}{2}\right)} = e^{\frac{\beta J}{4}} \pm e^{-\frac{\beta J}{4}}$$

$$\left. \begin{aligned} e^{\frac{\beta J}{4}} u_{11} + e^{-\frac{\beta J}{4}} u_{21} &= (e^{\frac{\beta J}{4}} + e^{-\frac{\beta J}{4}}) u_{11} \\ e^{-\frac{\beta J}{4}} u_{11} + e^{\frac{\beta J}{4}} u_{21} &= (e^{\frac{\beta J}{4}} + e^{-\frac{\beta J}{4}}) u_{21} \end{aligned} \right\} \Rightarrow u_{11} = u_{21}$$

$$\left. \begin{aligned} e^{-\frac{\beta J}{4}} u_{12} + e^{\frac{\beta J}{4}} u_{22} &= (e^{\frac{\beta J}{4}} - e^{-\frac{\beta J}{4}}) u_{22} \\ e^{\frac{\beta J}{4}} u_{12} + e^{-\frac{\beta J}{4}} u_{22} &= (e^{\frac{\beta J}{4}} - e^{-\frac{\beta J}{4}}) u_{12} \end{aligned} \right\} \Rightarrow u_{12} = -u_{22}$$

$$u_{11}^2 + u_{21}^2 = u_{12}^2 + u_{22}^2 = 1 \text{ 規格化}$$

$$\hat{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{U}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{U}^{-1} \hat{S}^z \hat{U} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \hat{S}^x$$

$$\begin{aligned} \langle S_m S_n \rangle &= \frac{1}{4Z} \text{Tr} \hat{\Lambda}^{N-n+m} \hat{S}^x \hat{\Lambda}^{n-m} \hat{S}^x \\ &= \frac{1}{4Z} \text{Tr} \begin{pmatrix} \lambda_1^{N-n+m} & 0 \\ 0 & \lambda_2^{N-n+m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \lambda_1^{n-m} & 0 \\ 0 & \lambda_2^{n-m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{4Z} \text{Tr} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_1^{N-n+m} \\ \lambda_2^{N-n+m} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_1^{n-m} \\ \lambda_2^{n-m} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{4Z} \text{Tr} \begin{pmatrix} \lambda_1^{N-n+m} \lambda_2^{n-m} & 0 \\ 0 & \lambda_1^{n-m} \lambda_2^{N-n+m} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{4\lambda_1^N} (\lambda_1^{N-n+m} \lambda_2^{n-m} + \lambda_1^{n-m} \lambda_2^{N-n+m}) \\ &= \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{n-m} + \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{n-m} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right\} \\ &\simeq \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{n-m} \quad (N \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

一般に

$$\begin{aligned}\langle S_m S_n \rangle &= \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{|n-m|} \\ &= \frac{1}{4} \exp \left(\ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) |n-m| \right) = \frac{1}{4} \exp (-|n-m|/\xi)\end{aligned}$$

$$\xi = 1/\ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) : \text{相関距離}$$

$$\begin{aligned}\lambda_{1,2} &= e^{\frac{\beta J}{4}} \pm \sqrt{e^{\frac{\beta J}{2}} - 2 \sinh \left(\frac{\beta J}{2} \right)} \\ &= e^{\frac{\beta J}{4}} \pm e^{-\frac{\beta J}{4}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1/\xi &= \ln \left(\frac{e^{\frac{\beta J}{4}} + e^{-\frac{\beta J}{4}}}{e^{\frac{\beta J}{4}} - e^{-\frac{\beta J}{4}}} \right) \simeq \ln \left(\frac{1 + e^{-\frac{\beta J}{2}}}{1 - e^{-\frac{\beta J}{2}}} \right) \\ &\simeq \ln \left(1 + 2e^{-\frac{\beta J}{2}} \right) \simeq 2e^{-\frac{\beta J}{2}}\end{aligned}$$

$$\xi \simeq \frac{e^{\frac{\beta J}{2}}}{2}$$

スピン間の相関距離は有限温度では有限 \Rightarrow 長距離秩序は生じない

[転送行列法の意義]

$$Z = \text{Tr} \hat{T}^N$$

$$\hat{T} = \exp(-\mathcal{H}_Q) \Leftrightarrow \mathcal{H}_Q = -\ln \hat{T} \text{ とおく}$$

$$Z = \text{Tr} \exp(-N\mathcal{H}_Q)$$

(\mathcal{H}_Q : "ハミルトニアン")

\mathcal{H}_Q : イジングモデルのハミルトニアンとは異なる

$N(= \beta_Q)$: \mathcal{H}_Q にとっての" β " に相当 $\rightarrow \infty$

Z はハミルトニアン \mathcal{H}_Q の絶対零度での分配関数

1次元イジングモデル (古典スピン系) $\mathcal{H}_{\text{Ising}}$
の有限温度の統計力学



0次元量子系 \mathcal{H}_Q の基底状態

[\mathcal{H}_Q の具体的な形]

$$\begin{aligned}
 \hat{T} &= \begin{pmatrix} e^{\frac{\beta J}{4}} & e^{-\frac{\beta J}{4}} \\ e^{-\frac{\beta J}{4}} & e^{\frac{\beta J}{4}} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} e^{\frac{\beta J}{4}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{\beta J}{4}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & e^{-\frac{\beta J}{4}} \\ e^{-\frac{\beta J}{4}} & 0 \end{pmatrix} \\
 &= e^{\frac{\beta J}{4}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + e^{-\frac{\beta J}{4}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= e^{\frac{\beta J}{4}} I + e^{-\frac{\beta J}{4}} \sigma_x
 \end{aligned}$$

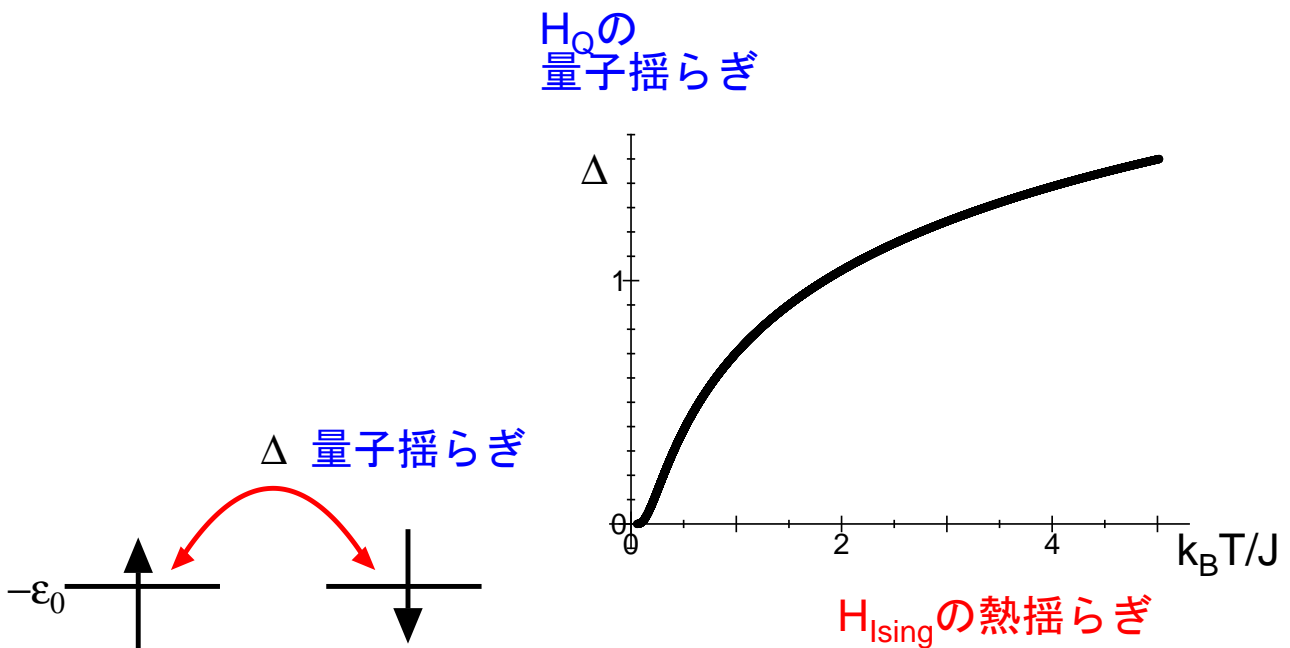
$$\mathcal{H}_Q = -\epsilon_0 I - \Delta \sigma_x = \begin{pmatrix} -\epsilon_0 & -\Delta \\ -\Delta & -\epsilon_0 \end{pmatrix}$$

とおくと

$$\begin{aligned}
 \hat{T} &= e^{-H_Q} = e^{\epsilon_0} e^{\Delta \sigma_x} = e^{\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta^n}{n!} \sigma_x^n \\
 &= e^{-\epsilon_0} \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m}}{(2m)!} \sigma_x^{2m} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m+1}}{(2m+1)!} \sigma_x^{2m+1} \right) \\
 &\quad \sigma_x^2 = I \text{ を使うと } \sigma_x^{2m} = I, \quad \sigma_x^{2m+1} = \sigma_x^{2m} \sigma_x = \sigma_x \\
 &= e^{\epsilon_0} \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m}}{(2m)!} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta^{2m+1}}{(2m+1)!} \sigma_x \right) \\
 &= e^{-\epsilon_0} (\cosh \Delta + \sigma_x \sinh \Delta)
 \end{aligned}$$

$$e^{\epsilon_0} \cosh \Delta = e^{\frac{\beta J}{4}} \quad e^{\epsilon_0} \sinh \Delta = e^{-\frac{\beta J}{4}}$$

\mathcal{H}_Q の量子揺らぎ : $\tanh\Delta = e^{-\frac{\beta J}{2}}$: $\mathcal{H}_{\text{Ising}}$ の熱揺らぎ



	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
$-\ln\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$	励起エネルギー	(相関距離) $^{-1}$
	量子揺らぎ	熱揺らぎ

一般に転送行列法を用いると

$(d + 1)$ 次元古典系の有限温度の統計力学



d 次元量子系の基底状態

- 量子相転移：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

$(d + 1)$ 次元古典系の有限温度の相転移
⇕
 d 次元量子系の基底状態の量子相転移

例：

1. 酸化物高温超伝導体、有機超伝導体など：

電子濃度・圧力の変化により

反強磁性絶縁相 \Leftrightarrow 超伝導相

2. 量子反強磁性体

磁場・圧力などにより

量子無秩序相 \Leftrightarrow 反強磁性相

- シミュレーション法・数値計算法

量子モンテカルロ法：量子系を古典系に変換してシミュレーションする

量子転送行列法：古典系を量子系に変換して転送行列を数値的に対角化する