

統計物理学 II 講義ノート
(2025 年度版)

那須 讓治

2025 年 10 月 1 日

目次

第 0 章	講義について	5
0.1	講義内容	5
0.2	このテキストについて	5
0.3	参考書	5
第 1 章	はじめに	7
1.1	統計物理学 II と概要	7
1.2	古典統計力学の復習	8
1.2.1	熱力学関数	8
1.2.2	熱力学ポテンシャル	9
1.2.3	統計集団	10
1.2.4	期待値と揺らぎ	15
第 2 章	理想量子系の統計力学	21
2.1	量子力学の復習	21
2.1.1	1 粒子問題	21
2.1.2	多粒子系とその統計性	24
2.2	量子統計力学の定式化	29
2.2.1	古典統計から量子統計へ	29
2.2.2	密度行列の性質 ★	31
2.3	調和振動子集団の性質	32
2.3.1	調和振動子	32
2.3.2	格子振動	35
2.3.3	電磁波の放射	41
2.4	自由粒子集団の性質	46
2.4.1	粒子密度	46
2.4.2	粒子数表示	49

2.4.3	分布関数	50
2.4.4	量子気体の熱力学量	53
2.4.5	量子気体の熱力学量を計算する際の注意点	55
2.5	理想 Fermi-Dirac 気体	57
2.5.1	フェルミエネルギー	57
2.5.2	状態密度	57
2.5.3	Sommerfeld 展開	61
2.5.4	自由 Fermi 粒子系の化学ポテンシャル	63
2.5.5	自由 Fermi 粒子系のエネルギーと熱容量	64
2.5.6	自由 Fermi 粒子系の磁性	66
2.6	理想 Bose-Einstein 凝縮	72
2.6.1	Bose-Einstein 凝縮	72
2.6.2	相転移温度以下での性質	76
2.6.3	相転移温度以上での性質 ★	76
2.6.4	状態密度と Bose-Einstein 凝縮	78
第 3 章	相互作用のある多体系の協力現象	83
3.1	相転移の熱力学の復習	84
3.2	秩序・無秩序転移	86
3.2.1	Ising 模型	86
3.2.2	1 次元 Ising 模型の性質	87
3.2.3	Peierls の議論 ★	90
3.2.4	Ising 模型の磁化	91
3.3	平均場理論	92
3.3.1	Bragg-Williams 近似	92
3.3.2	分子場近似	95
3.3.3	平均場近似における熱力学量の振る舞い	97
3.3.4	転移点近傍の性質	100
付録 A	凸関数と Legendre 変換	103
A.1	凸関数	103
A.2	Legendre 変換	105

第0章

講義について

0.1 講義内容

本講義では、量子統計物理学および相転移の統計力学の基礎を扱う。統計物理学 I で学んだ概念をもとに、量子系を対象とした量子統計力学と相互作用のある系の相転移現象の統計力学の基礎について解説する。具体例として、理想量子気体、フェルミ統計とボーズ統計、格子振動と電磁場の統計力学、相互作用系の共同現象と相転移などについて、それらの性質と取り扱いについて学ぶ。

0.2 このテキストについて

このテキストは、統計物理学 II の講義のために作成されたノートであり、著者の同意を得ずに、受講者以外に一部もしくは全部を配布、公開することを禁止とします。一般公開だけでなく、SNS やメール等などによっても配布しないでください。

本文中で★をつけた節は発展的な内容を含んでおり、授業では扱わないかもしれません。

0.3 参考書

- 統計物理学 (川勝年洋 著・朝倉書店)
- 統計力学 (長岡洋介 著・岩波書店)
- 統計力学 1,2 (田崎晴明 著・培風館)
- 統計物理学 (ランダウ、リフシッツ 著・岩波書店)
- 大学 演習熱学・統計力学 (久保亮五 著・裳華房)
- ファインマン統計力学 (R.P. ファインマン 著・シュプリンガー)
- 熱力学・統計力学 (W. グライナー 著・シュプリンガー)
- 量子統計物理学 (藤田重次 著・裳華房)
- 相転移・臨界現象とくりこみ群 (高橋 和孝, 西森 秀稔 著・丸善)

第 1 章

はじめに

1.1 統計物理学 II と概要

身の回りの物質は、それを構成する粒子がたくさん集まってできており、それぞれ粒子は、古典力学では運動方程式に、量子力学では波動方程式に従って運動する。そのため、その時間発展を追うためには、非常に多くの力学変数が必要である。一方で、熱力学においては、物質の性質は内部エネルギーやエントロピー、圧力など数少ない巨視的変数によって記述される。統計力学は、物理現象を巨視的に捉える熱力学と微視的に捉える古典 (量子) 力学をつなぐ学問体系である。統計物理学 I では、主に古典力学から出発した古典統計力学について学んできた。それを踏まえて、統計物理学 II では、量子力学を基礎とした量子統計力学を学んでいく。量子力学においては、通常、1 粒子の Schrödinger 方程式や Heisenberg 方程式などを出発点として、その固有状態や固有エネルギー、そして時間発展をどのように計算するかを学んできたが、統計力学で用いるためには、多粒子系の量子力学を理解していることが必須である。特に、互いに区別できない粒子が 2 つ以上ある場合には、それらを交換したときの性質の違いによって Fermi-Dirac 粒子と Bose-Einstein 粒子の 2 種類に分けることができる。これらの違いが、本質的に熱力学的性質の違いを生み出すことを理解することが、量子統計力学の最も重要な目標である。さらに、粒子間に相互作用が存在する場合には、それらが協力的に働くことによって、相転移が生ずる。相転移現象を微視的模型を出発点として理解することも、統計物理学 II の内容である。

そのため、本講義では、まず、統計物理学 I の内容である古典統計力学の復習から始めて、量子力学に従う相互作用のない粒子集団の性質を調べていく。

1.2 古典統計力学の復習

古典力学では、ある粒子の運動は Newton の運動方程式と呼ばれる粒子位置 \mathbf{r} に対する 2 階の微分方程式 $F = m\ddot{\mathbf{r}}$ に従う。すなわち、粒子の位置の時間発展は、位置 \mathbf{r} とその時間微分である速度 $\dot{\mathbf{r}}$ を初期値として与えれば、決定することになる。もし、粒子が複数ある場合には、 j 番目の粒子の位置 \mathbf{r}_j 、速度 $\dot{\mathbf{r}}_j$ としたときに、これらが特定の時刻ですべてわかっていれば、その後の時間発展は運動方程式によって決定される。これは、解析力学の言葉で言えば、ラグランジアン L が位置 $\{\mathbf{r}_j\}$ と速度 $\{\dot{\mathbf{r}}_j\}$ の関数であることや、ハミルトニアン H が位置 $\{\mathbf{r}_j\}$ とその共役運動量 $\{\mathbf{p}_j\}$ の関数であることに対応している。

一方で、身の回りの現象に目を移すと、物質を構成する粒子が大量に集まって存在している。その性質を理解しようと思うと、すべての粒子が従う運動方程式は既にわかっているのに、Newton 運動方程式やそれと等価な方程式を与えるようなラグランジアンやハミルトニアンを書き下すこと自体はもちろん可能である。しかしながら、物質中にはアボガドロ数 ($\sim 10^{23}$) と同程度の数である N 個の粒子が含まれている。そのような 3 次元系の時間発展を記述する運動方程式を解くことは原理的に不可能だし、運動は $6N$ 個の力学変数によって決定されるので、その初期条件を同時刻に測定することも実質上できない。

このように物質中では、各粒子の運動の時間発展を追跡しようとするとなかなか複雑な問題となる。では、その方程式を解かないと、身の回りの現象である気体や液体、固体といった状態変化や化学平衡、磁性や誘電性、電気伝導、熱伝導、光学的性質などを理解することができないのだろうか。実際のところ、身の回りで起こる自然現象においては、粒子が巨視的な数だけ集まっていることが本質的であり、温度や圧力、エントロピーといった少数のパラメータ (熱力学変数) が、物理現象の熱力学的性質を記述する。統計力学は、微視的な (ミクロな) 粒子の運動を記述する古典力学や量子力学と、巨視的な (マクロな) 現象を記述する熱力学を結びつける学問体系である。すなわち、大量の力学変数で記述される個別の粒子の運動がどのように少数の熱力学変数と対応するか、を理解したいというのが統計力学の目的である。

1.2.1 熱力学関数

微視的な物理法則を記述する (量子) 力学と、巨視的な熱力学に共通する概念は、エネルギーである。周囲と仕事や熱のやり取りをしない孤立系では、その中の粒子に対する古典力学における全エネルギーと、熱力学における内部エネルギーは等価であるので、内部エネルギーから話を始める。

熱力学第一法則より、内部エネルギー U の変化分は外部から受ける仕事 δW と外部から吸収する熱 δQ の和で与えられる。可逆変化においては、全微分形式で、内部エネルギーの変化分 dU は

$$dU = TdS - pdV \quad (1.1)$$

と書かれる。ここで、 T 、 S 、 p 、 V はそれぞれ温度、エントロピー、圧力、体積である。系が 1 種類の粒子からなり、その粒子数 N を系の変数と見なした場合には、化学ポテンシャル μ を用いて

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.2)$$

と書かれる。この式から内部エネルギーの変化を決定するのは、 (S, V, N) であり、これらを内部エネルギーの自然な変数と呼ぶ。さらに、 $U = U(S, V, N)$ の関数形が与えられれば、式 (1.2) より

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (1.3)$$

がわかる^{*1}。このように、 U を (S, V, N) の関数として表した時、温度など他の全ての熱力学量を決定できるので、 $U = U(S, V, N)$ を基本関係式と呼ぶ。

また、エントロピーを中心に考えると、

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (1.4)$$

であり、エントロピーの自然な変数は、 (U, V, N) である。ここから

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \quad (1.5)$$

によって温度などが決定できる。

ところで、 U や S 、 V 、 N のような系のサイズに比例するような量を**示量変数**とよび、 p や T 、 μ のようにサイズによらない変数を**示強変数**と呼ぶ。 $U = U(S, V, N)$ なので、系を α 倍すれば、内部エネルギーは αU となるが、これは、この引数である S, V, N をすべて α 倍したものと等しい。すなわち、 $\alpha U = U(\alpha S, \alpha V, \alpha N)$ である。微小量 ϵ を用いて、 $\alpha = 1 + \epsilon$ とした場合を考えると、

$$\begin{aligned} (1 + \epsilon)U &= U(S + \epsilon S, V + \epsilon V, N + \epsilon N) = U + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \epsilon S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \epsilon V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \epsilon N \\ &= U + \epsilon (TS - pV + \mu N) \end{aligned} \quad (1.6)$$

が得られる。よって、

$$U = TS - pV + \mu N \quad (1.7)$$

である。これを **Euler 方程式**と呼ぶ。この式の全微分を考えると、

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu = dU + SdT - Vdp + Nd\mu \quad (1.8)$$

となるので、

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (1.9)$$

が得られる。これを **Gibbs-Duhem の関係式**と呼ぶ。この式から、示強変数 (T, p, μ) は独立ではないことがわかる。

1.2.2 熱力学ポテンシャル

内部エネルギー U の自然な変数は (S, V, N) であり、エントロピーの自然な変数は (U, V, N) であった。しかしながら、 S や U は変数として扱いづらいので、その代わりに温度などの示強変数を用いたい。たと

^{*1} U は (S, V, N) を変数としてみたときに任意の点で解析的であるとは限らない。特に相転移がある場合にはその点で非解析的になる。相転移点では示強変数は一致するので $U(S, V, N)$ は少なくとも一回は微分可能とみるのが自然である。

例えば温度は、式 (1.3) より $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$ と与えられるので、内部エネルギーを変数 S から T へ Legendre 変換することを考える。それを F と書くと、

$$F = U - TS = -pV + \mu N \quad (1.10)$$

である。これを **Helmholtz の自由エネルギー** (混乱がなければ単に自由エネルギー) と呼ぶ。実際に全微分を計算してみると、式 (1.2) より

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \quad (1.11)$$

となることから F の自然な変数は (T, V, N) であることがわかる。この式から、

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (1.12)$$

が得られる^{*2}。

さらに、粒子数 N を化学ポテンシャル μ へと Legendre 変換したものを J として導入する。すなわち、 J を

$$J = F - \mu N = U - TS - \mu N \quad (1.13)$$

によって導入する。全微分は、

$$dJ = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (1.14)$$

なので、 J の自然な変数は、 (T, V, μ) である。これを**グランドポテンシャル**と呼ぶ。この式から、

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad p = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (1.15)$$

であることがわかる。さらに、式 (1.7) より、

$$J = -pV \quad (1.16)$$

であることがわかる。

1.2.3 統計集団

1.2.3.1 ミクロカノニカル集団

^{*2} S に対して下に凸な関数である $U(S, V, N)$ から $S \rightarrow T$ の Legendre 変換は、 $F(T, V, N) = \min_S \{U(S, V, N) - TS\}$ によって与えられる。 $U(S, V, N)$ が S で一回微分可能であれば $F = U - TS$ と書ける。この $F(T, V, N)$ は、 T について上に凸の関数であって連続であるが、任意の点で一回微分可能であるとは限らない。例えば、相転移温度を T_c としたときに、その温度上では微分できないが、左右の微係数 $-S_{\pm} = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \Big|_{T \rightarrow T_c \pm 0}$ は定義可能であり、異なっても良い。これらの差 $S_+ - S_-$ に T_c をかけたものが潜熱に対応する。微分が不連続であったとしても $F(T, V, N)$ から $U(S, V, N)$ への変換は Legendre 変換によって与えられる。すなわち、 $S_- \leq S \leq S_+$ を満たす T を $T^*(S)$ と書いたとき、内部エネルギーは $U(S, V, N) = T^*(S)S + F(T^*(S), V, N)$ で定まる。もしくは同値な表現として、 $U(S, V, N) = \max_T \{TS + F(T, V, N)\}$ である。

孤立系においては、熱力学第二法則より、エントロピーが最大の状態が平衡状態として実現する。統計力学ではこれを基礎として、学問体系を構築していく。まずは、孤立系として、壁など内部構造がなく、 N 個の粒子が体積 V の容器に封入された系 (単純系) を考えてみよう (図 1.1)。この系において、気体を構成する粒子のエネルギーの和 E は保存量であり、内部エネルギーと等しい。すべての粒子は運動方程式に従って運動している。Hamilton 形式で言えば、 $6N$ 個の力学変数 $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$ によって微視的状态が決定されることを意味する。これらの変数は時間の関数として変化しているが、全エネルギーは E は変化しない。このとき、全エネルギーが E となる微視的状态 (ある時刻のスナップショット) をすべて集めた集合を、**ミクロカノニカル集団** (microcanonical ensemble) とよび、その微視的状态の数を $W(E)$ と書くことにする^{*3}。内部エネルギー U の巨視的な平衡状態は、エネルギー $E (= U)$ で指定されるミクロカノニカル集団に属するすべての状態が等しい確率で実現すると仮定した確率分布によって再現できる、というのが**等重率の原理**である。このような確率分布をミクロカノニカル分布とよぶ。すなわち、 l 番目の微視的状态を見出す確率は、ミクロカノニカル分布では、

$$P_l = \frac{1}{W(E)} \quad (1.17)$$

である。

ここで、孤立系を仮想的に 2 つの部分系 I, II に分けて考えてみよう (図 1.2)。全系の状態数を $W_t(E)$ とし、部分系 I, II を孤立系と見なしたときの状態数をそれぞれ $W_I(E)$ 、 $W_{II}(E)$ と書くことにする。系全体のエネルギー E_t は部分系のエネルギー E_I と E_{II} の和で与えられる。このとき、系全体の状態数 $W_t(E_t)$ が $W_I(E_I)$ と $W_{II}(E_{II})$ の積として

$$W_t(E_t) = \sum_{E_I} W_I(E_I) W_{II}(E_t - E_I) \quad (1.18)$$

のようになると期待される^{*4}。ここで、 \sum_{E_I} は、部分系 I でエネルギーが E_I となるすべての状態で和を取ることを意味する。この式から、部分系 I が微視的エネルギー E_I を取る確率は

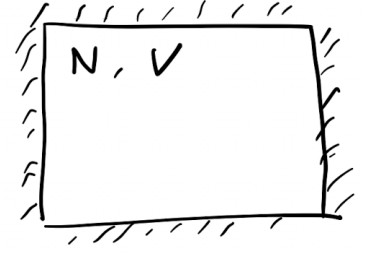


図 1.1 粒子数 N 、体積 V の単純系。

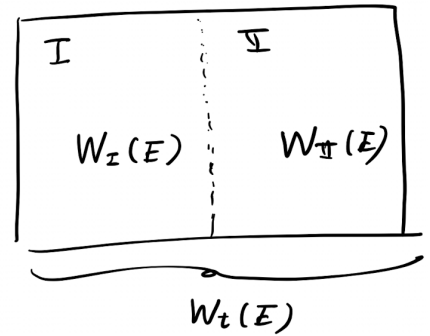


図 1.2 孤立系を仮想的に 2 つの部分系 I, II に分けた模式図。全系の状態数を $W_t(E)$ とし、部分系 I, II を孤立系と見なしたときの状態数をそれぞれ $W_I(E)$ 、 $W_{II}(E)$ と書いている。

^{*3}古典力学では微視的変数は連続量なので、 h^{3N} などで離散化する手続きが必要となる。

^{*4}ここでは簡単化のためエネルギーのみ引数にしたが、実際は粒子数も I と II の間で変わりうるので、 $W_t(E_t, N_t) = \sum_{E_I, N_I} W_I(E_I, N_I) W_{II}(E_t - E_I, N_t - N_I)$ とすべきである。このとき、部分系 I が微視的エネルギー E_I 、粒子数 N_I を取る確率は、 $P(E_I, N_I) = \frac{W_I(E_I, N_I) W_{II}(E_t - E_I, N_t - N_I)}{W_t(E_t, N_t)}$ となつて、これが最大値となるような E_I^* 、 N_I^* が部分系 I の平衡状態となる。粒子数に対してピークを取る条件は、 $\frac{\partial \ln W_I(E_I, N_I)}{\partial N_I} = \frac{\partial \ln W_{II}(E_{II}, N_{II})}{\partial N_{II}}$ を与えるが、これは、 μ/T が系 I と II で等しいことに対応する。

$\sum_{E_I} P(E_I) = 1$ となるように

$$P(E_I) = \frac{W_I(E_I)W_{II}(E_t - E_I)}{W_t(E_t)} \quad (1.19)$$

で与えられる。

一般に系の状態数はその系のエネルギーの上昇に伴って急激に増加するので^{*5}、 $W_I(E_I)$ は E_I の増加に伴って急激に増加し、 $W_{II}(E_t - E_I)$ は E_I の増加に伴って急激に減少する (図 1.3)。よって、 $W_I(E_I)W_{II}(E_t - E_I)$ は E_I の関数として、ある E_I^* で鋭いピークを持つ。これが部分系 I の平衡状態における内部エネルギー U_I と解釈できる。エネルギーなどの示量変数の密度を一定として系の体積が大きい極限をとる熱力学極限を考えると、状態数 $W(E)$ のエネルギー依存性はより急峻になるので、最大値周りのピーク幅はゼロに向かう (ほぼ単一のエネルギー E_I^* を取っていると解釈でき、孤立系のようにみなせる)。ピークを与える条件は、 $W_I(E_I)W_{II}(E_t - E_I)$ が最大値を取るすなわち、

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_I} \ln(W_I(E_I)W_{II}(E_t - E_I)) = \frac{\partial}{\partial E_I} (\ln W_I(E_I) + \ln W_{II}(E_t - E_I)) \quad (1.20)$$

であり、このときの $E_I = E_I^*$ は部分系 I を孤立系としたときの内部エネルギーに等しい。ここで、 $E_I = E_t - E_{II}$ を用いれば、

$$\frac{\partial \ln W_I(E_I)}{\partial E_I} = \frac{\partial \ln W_{II}(E_{II})}{\partial E_{II}} \quad (1.21)$$

を得る。2つの部分系が平衡状態にあるとき、示強変数が等しいはずである。今、エネルギーでの微分が等しいとしているので、この等式が温度を等しくするものと解釈すれば、 $\frac{\partial S_I(E_I)}{\partial E_I} = \frac{1}{T}$ と見ることができ。よって、 $\ln W_I(E_I)$ はエントロピー $S_I(E_I)$ に比例するはずである。その比例定数を k_B として、

$$S = k_B \ln W(E) \quad (1.22)$$

となる。これを **Boltzmann の関係式** と呼び、 k_B を **Boltzmann 定数** という。

式 (1.17) にある通り、ミクロカノニカル分布は、微視的状态によらず一様で、今注目するエネルギー E を取る微視的状态は $W(E)$ 個あるので、

$$S = k_B \sum_l \frac{1}{W(E)} \ln W(E) = -k_B \sum_l P_l \ln P_l \quad (1.23)$$

となる。すなわち、エントロピーは $-k_B \ln P_l$ の期待値として与えられる。

^{*5}系の中にある粒子の数が増えれば、エネルギーが高いほど、そのエネルギーを与える運動の組み合わせ (位相空間の広さ) が増える。例えば、自由粒子であれば、 $E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ を与えるような $\{p_i\}$ の組み合わせは、 $E = 0$ では $\{p_i\}$ がすべてゼロだけであるが、 E が増えれば、それに伴って組み合わせも増えていく。

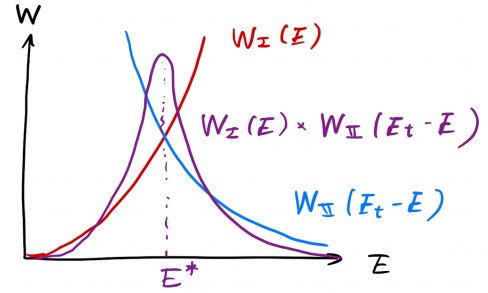


図 1.3 $W_I(E)$ と $W_{II}(E_t - E)$ およびそれらの積のエネルギー依存性。

1.2.3.2 カノニカル集団

次に、外界から遮断された孤立系ではなく、熱浴と呼ばれる巨大な系とエネルギーのやり取りができる小さな系を考える。すなわち、今注目している小さな系と熱浴の2つの合成系を孤立系と考える (図 1.4)。熱浴とのエネルギーのやり取りがあるために、注目する小さな系における微視的状态 l のエネルギー E_l は一定にはならない。このように、注目する系において熱浴とエネルギーを自由にやりとりをできる微視的状态の集合を**カノニカル集団** (canonical ensemble) とよぶ。ここで、全系の状態数を $W_t(E)$ とし、注目する系と熱浴の状態数をそれぞれ $W(E)$ 、 $W_b(E)$ と書くことにすると、注目する系がエネルギー E をとる確率は、式 (1.19) と同様に

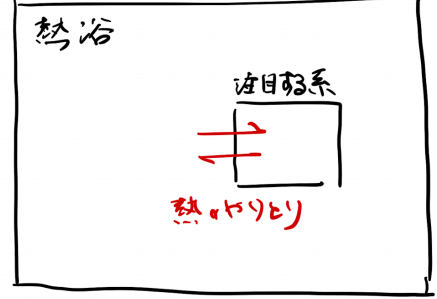


図 1.4 今注目している小さな系と熱浴の2つからなる孤立系。

$$P(E) = \frac{W(E)W_b(E_t - E)}{W_t(E_t)} \quad (1.24)$$

となるだろう。この $P(E)$ は注目する系でエネルギー E を取る確率であるが、その中には $W(E)$ の微視的状态が含まれるので、これらが等確率で実現すると仮定すれば、状態 l がエネルギー $E_l = E$ となる確率 P_l は、

$$P_l = \frac{P(E_l)}{W(E_l)} = \frac{W_b(E_t - E_l)}{W_t(E_t)} = \frac{W_b(E_t - E_l)}{\sum_{l'} W_b(E_t - E_{l'})} \quad (1.25)$$

となる。この式の分母は E_l に依存しないので、 $\sum_{l'} W_b(E_t - E_{l'}) = W_b(E_t) \sum_{l'} \frac{W_b(E_t - E_{l'})}{W_b(E_t)} \propto W_b(E_t)$ と書ける。ここで、熱浴は、注目する系より十分大きく、 $E_t \sim E_b \gg E$ であるとする、

$$\begin{aligned} P_l &\propto \frac{W_b(E_t - E_l)}{W_b(E_t)} = \exp [\ln W_b(E_t - E_l) - \ln W_b(E_t)] = \exp [\{S_b(E_t - E_l) - S_b(E_t)\}/k_B] \\ &\simeq \exp \left[-\frac{E_l}{k_B} \frac{\partial S_b(E)}{\partial E} \right]_{E=E_t} \end{aligned} \quad (1.26)$$

となる。ここで注目する系の温度と熱浴の温度は等しく、 $\frac{\partial S_b(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E_t} \simeq \frac{\partial S_b(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E_b} = \frac{1}{T}$ であるから、 $P_l \propto e^{-\beta E_l}$ となる。規格化因子を Z として、

$$P_l = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_l}, \quad Z = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad (1.27)$$

が得られる。 $\beta = 1/(k_B T)$ である。この確率分布 P_l をカノニカル分布と呼び、 Z は状態和もしくは分配関数と呼ばれる。

分配関数 Z はあるエネルギー E をとる状態の数を $W(E)$ 、その状態の集合を Λ_E としたとき

$$Z = \sum_E \sum_{l \in \Lambda_E} e^{-\beta E_l} = \sum_E W(E) e^{-\beta E} \quad (1.28)$$

とかける。ここで、集合 Λ_E に対してミクロカノニカル集団を考えると、そこでのエントロピーは $S(E) = k_B \ln W(E)$ で与えられるので、

$$Z = \sum_E e^{-\beta(E-TS(E))} \quad (1.29)$$

とかける。ここで、示量変数である E と $S(E)$ は体積に比例して大きくなるが、 $V \rightarrow \infty$ の熱力学極限を考えると、 $\beta > 0$ なので、 $E - TS(E)$ が最小値を取るエネルギー E^* を除いて、エネルギーの和に寄与しなくなる。これは、熱力学極限における平衡状態のエネルギーすなわち内部エネルギー U と解釈することができる^{*6}。また、 $U - TS$ は自由エネルギー $F(T, V, N)$ に等しいので、熱力学極限では $Z = e^{-\beta F}$ となる。ここから、

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z \quad (1.30)$$

が得られる。この式を用いて全ての熱力学量が得られる。

さらに、カノニカル分布関数の対数は $\ln P_l = \ln \frac{e^{\beta E_l}}{Z} = -\beta E_l - \ln Z$ なので、この期待値は、

$$\sum_l P_l \ln P_l = -\beta \sum_l P_l E_l - \ln Z = -\beta U + \beta F = -S/k_B \quad (1.31)$$

となる。よって、カノニカル分布においても、ミクロカノニカル分布の式 (1.23) と全く同じエントロピーの表式

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l \quad (1.32)$$

が得られる。

1.2.3.3 グランドカノニカル集団

カノニカル集団は、外界とエネルギーのやりとりを許す状態を集めたものであるが、加えて粒子のやりとりをも許すのが**グランドカノニカル集団** (grandcanonical ensemble) である。この集団における確率分布は、グランドカノニカル分布と呼ばれ、

$$P_l = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}, \quad \Xi = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (1.33)$$

で与えられる。ここで、 Ξ は大分配関数である。大分配関数は、グランドポテンシャル $J(T, V, \mu)$ と

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi \quad (1.34)$$

の関係にある。また、グランドカノニカル分布に対しても、エントロピーは $S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l$ で与えられる。

^{*6}最小値を取るという条件は、 $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ を与える。

1.2.4 期待値と揺らぎ

以下では、カノニカル分布とグランドカノニカル分布における期待値と揺らぎがどのように物理量と対応するかを見ていくことにする。

1.2.4.1 カノニカル分布

まず、カノニカル分布を考える。分布関数は、式 (1.27) によって与えられる。このとき、内部エネルギー U は微視的エネルギーの期待値と考えられるので、

$$U = \langle E \rangle = \sum_l P_l E_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \sum_l \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (1.35)$$

だから、

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1.36)$$

と計算できる。さらに、 $\ln Z$ を β で2回偏微分してみると、

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} + \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (1.37)$$

となる。ここで、 $\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \sum_l \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_l} = \langle E^2 \rangle$ であり、 $\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\langle E \rangle$ なので、

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \equiv \sigma_{C;E}^2 \quad (1.38)$$

のように、カノニカル分布におけるエネルギーの分散 $\sigma_{C;E}^2$ を与えることがわかる。一方、

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{dT}{d\beta} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 C_V \quad (1.39)$$

となる。ここで、 C_V は定積熱容量である。この式から、定積熱容量は、カノニカル分布におけるエネルギーの分散と比例することがわかる。さらに、これらの式から、カノニカル分布におけるエネルギー分布の幅は、内部エネルギーに対して、

$$\frac{\sigma_{C;E}}{U} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{U} \quad (1.40)$$

と振る舞う。 U と C_V は体積に比例する $O(V)$ の量であるため、エネルギーあたりのエネルギー分布の幅は $O(1/\sqrt{V})$ の量になるので、熱力学極限でゼロに向かう。すなわち、カノニカル分布は $E = U$ のところで鋭いピークを持ち、その幅は熱力学極限でゼロに向かうことがわかる。

1.2.4.2 グランドカノニカル分布

グランドカノニカル分布の確率分布関数は、式 (1.33) で与えられる。この分布では、粒子数が揺らぐので、平均粒子数 $\langle N \rangle$ とその揺らぎ $\sigma_{GC;N}$ を求めてみよう。これは、カノニカル分布の場合と全く同じや

り方で、

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_l N_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} = \frac{1}{\beta \Xi} \sum_l \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi, \quad (1.41)$$

$$\sigma_{\text{GC};N}^2 \equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = (k_B T)^2 \left[\frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2 \right] = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \Xi \quad (1.42)$$

と求めることができる。ここで、式 (1.15) と式 (1.34) より、 $N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{V,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T}$ なので、上の結果を再現する。これより、粒子数の揺らぎは

$$\sigma_{\text{GC};N}^2 = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (1.43)$$

とかける。

1.2.4.3 圧縮率との関係 ★

ここで、等温圧縮率 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$ を導入してみよう。粒子数密度 $\rho = N/V$ を定義すると、

$$\kappa = -\rho \left(\frac{\partial (1/\rho)}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (1.44)$$

とも書ける (後で示すように、 ρ は示強変数であり p, T は示強変数であるため、 N を独立変数に持ち得ず $\rho = \rho(p, T)$ なので、添え字の N を落とした)。次に、Gibbs-Duhem の関係式 (1.9) より

$$d\mu = \frac{1}{\rho} dp - \frac{S}{N} dT \quad (1.45)$$

なので、 μ, p, T は互いに独立ではなく、例えば μ は (T, p) の関数であることがわかる。 T を一定とすると、 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho}$ が得られる。ここで、状態を指定する変数として、 (T, V, N) を選んだとすると、 p は示強変数なので、 V と N を独立変数として持たずに、 $\rho = N/V$ の関数となり^{*7}、温度と粒子数密度の関数として $p = p(T, \rho)$ となる。これより μ は p を通じて (ρ, T) の関数とみることもできる。よって、

$$\left(\frac{\partial \mu(T, \rho)}{\partial \rho} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p(T, \rho)}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p(T, \rho)}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho^2 \kappa} \quad (1.46)$$

となる。ところで、状態を (T, V, N) で指定するとき、 μ の N 依存性は ρ を通じてのみ現れるので、

$$\left(\frac{\partial \mu(T, \rho)}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu(T, \rho)}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mu(T, \rho)}{\partial \rho} \right)_T \quad (1.47)$$

^{*7} p は示強変数なので、 p は示強変数の関数でなくてはならない。別の言い方をすれば、 p は示強変数で、示量変数を定数倍しても変わらないため、適当な α に対して $p(T, V, N) = p(T, \alpha V, \alpha N)$ なので、 N/V が同じであれば圧力も同じとなる。つまり p は V と N を独立変数としてもつのではなく、 N/V によって決定される。 N/V は粒子数密度であり示強変数と捉えることができる。

である。これらを合わせれば、

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (1.48)$$

と書けることになる。よって、粒子数の揺らぎは

$$\frac{\sigma_{\text{GC};N}^2}{N^2} = \frac{k_B T \kappa}{V} \quad (1.49)$$

となる。圧縮率は示強的な量であり、 κ が発散的に増大しなければ、 $\sigma_{\text{GC};N}/N$ は $O(1/\sqrt{V})$ と振る舞う。よって、グランドカノニカル分布における粒子数の揺らぎ幅は、熱力学極限でゼロに向かうことがわかる。

変数 μ の代わりに、フガシティー $\lambda = e^{\beta\mu}$ を変数として用いることがある。その場合は、

$$P_l = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_l} \lambda^{N_l} \quad (1.50)$$

とかける。エネルギーの揺らぎ $\sigma_{\text{GC};E}^2$ は

$$\sigma_{\text{GC};E}^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{T,V,\lambda} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{T,V,\lambda} \quad (1.51)$$

と計算することができる。さらに、エネルギーの相対揺らぎは、

$$\frac{\sigma_{\text{GC};E}^2}{U^2} = \frac{\sigma_{\text{C};E}^2}{U^2} + \frac{\sigma_{\text{GC};N}^2}{U^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2 \quad (1.52)$$

のように計算できる。ここで、 $\sigma_{\text{C};E}$ は式 (1.38) で定義されるカノニカル分布のエネルギーの揺らぎである。この式から、グランドカノニカル分布のエネルギーの揺らぎはカノニカル分布のエネルギーの揺らぎより大きいことがわかる。

問題 1.1

van der Waals 気体の状態方程式

van der Waals 気体の状態方程式

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (1.53)$$

に関して以下の問に答えよ。ただし、 a, b は正の実数である。 $(a = b = 0)$ なら理想気体の状態方程式になることに注意する)

1. 式 (1.53) の状態方程式に適当に近似すると、不完全気体の状態を表すビリアル展開の式

$$pV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} B(T) + \cdots \right), \quad B(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

に帰着することを示せ。

2. 等温圧縮率 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$ を求めよ。

3. $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,N} = 0$ となる点 (T_c, p_c, V_c) を求めよ。
4. 温度 T を固定したときの圧力 p を体積 V の関数として図に表せ。 $T < T_c, T = T_c, T > T_c$ のそれぞれの場合について概形をプロットせよ。

問題 1.2

液相気相共存曲線

1 成分系において、液相と気相の境界を考える。気体は理想気体として扱い、以下の問いに答えよ。

1. $p - T$ 面上で、共存曲線での微係数は Clapeyron-Clausius の式

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{lg} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{s_l - s_g}{v_l - v_g} \quad (1.54)$$

を用いて与えられる。気体の 1 粒子あたりの潜熱を q とし、温度に依存しないとしたときに、共存曲線を求めよ。気相の 1 粒子あたりの体積 v_g は、液相の 1 粒子あたりの体積 v_l と比較して十分大きいとする。

2. 共存曲線上での気体の比熱 $C_{lg} = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{lg}$ を求めよ。微分は共存曲線に沿って行う。但し等圧比熱 C_p を用いて表してよい。
3. 前問の結果を用いて、十分低温の領域で 2 相共存の条件を保ちながら熱を取り去ると、何が起きるかのべよ。
4. 共存曲線上での気体の体積膨張率 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_{lg}$ を求めよ。

問題 1.3

キュムラント

確率変数 x とその分布関数 $P(x)$ が定義されている。 n 次のモーメントの平均は

$$\langle x^n \rangle = \sum_x x^n P(x) \quad (1.55)$$

と書くことができる。このとき、 n 次のキュムラント (cumulant) $\langle x^n \rangle_c$ を

$$\langle e^{ax} \rangle = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \right] \quad (1.56)$$

によって定義する。 a は定数である。

1. $n = 1, 2, 3$ のとき、キュムラント $\langle x^n \rangle_c$ は $\langle x \rangle_c = \langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle_c = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$, $\langle x^3 \rangle_c = \langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle$ と書けることを示せ。 $n = 4$ のときはどのように書けるか。
2. キュムラントの公式を用いて、

$$\langle x^n \rangle_c = \frac{\partial^n}{\partial a^n} \ln \langle e^{ax} \rangle \Big|_{a=0} \quad (1.57)$$

を示せ。これを用いて、カノニカル分布において、エネルギーの揺らぎが

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad \sigma_{\text{CE}}^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \quad (1.58)$$

と与えられることを示せ。さらにこの式から、 $\sigma_{\text{CE}}^2 = k_{\text{B}} T^2 C_v$ を導け。

3. キュムラントの公式を用いて、グランドカノニカル分布において

$$\langle N \rangle = k_{\text{B}} T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi, \quad \sigma_N^2 \equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = (k_{\text{B}} T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \Xi \quad (1.59)$$

となることを示せ。ここで、 $\langle \dots \rangle$ はグランドカノニカル分布の平均である。

問題 1.4

グランドカノニカル集団の性質

1. グランドカノニカル集団に対して、式 (1.33) 及び式 (1.34) を示せ。また、グランドカノニカル分布の確率分布 P_l に対して、エントロピーが $S = -k_{\text{B}} \sum_l P_l \ln P_l$ と与えられることを示せ。
2. 式 (1.51) を示せ。
3. 式 (1.52) を示せ。

第2章

理想量子系の統計力学

2.1 量子力学の復習

2.1.1 1 粒子問題

まずは、 $V(\mathbf{r})$ のポテンシャルの中に質量 m の粒子が 1 つだけある系を量子力学によって議論してみよう。量子力学では、この粒子の波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ は Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

に従うとされる。ここで、 $\hat{\mathcal{H}}$ は、古典力学におけるハミルトニアン $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$ の力学変数である座標 \mathbf{r} と運動量 $\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}}$ を演算子と見なしたものである。ハミルトニアンはラグランジアン $L = \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} - V(\mathbf{r})$ から Legendre 変換 $H = \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{r}} - L$ によって得られる。量子力学では、(一般化) 座標とそれと共役な (一般化) 運動量の間に交換関係 (正準交換関係)

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar, \quad [\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{x}, \hat{p}_y] = \cdots = 0 \quad (2.2)$$

を課して演算子とみなす。これを正準量子化とよぶ。これを満たす運動量演算子は、座標表示で $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ なので、ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}$ は

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

と書くことができる。 $\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ と書いた^{*1}。

^{*1}より一般的にブラケット表示を用いれば、状態 $|\psi(t)\rangle$ に対する Schrödinger 方程式は $i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}|\psi(t)\rangle$ である。位置演算子 $\hat{\mathbf{r}}$ の固有状態として $|\mathbf{r}\rangle$ を導入すると、これは、固有値方程式 $\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle$ 、直交性 $\langle \mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z')$ 、及び完全性 $\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = 1$ を満たす状態である。座標表示の Schrödinger 方程式は $|\mathbf{r}\rangle$ と内積をとることで

式 (2.3) のようにハミルトニアンが陽に時間依存性を持たないのであれば、1 粒子の Schrödinger 方程式である式 (2.1) は変数分離によって、固有方程式 (時間に依存しない Schrödinger 方程式)

$$\hat{H}\varphi_l(\mathbf{r}) = E_l\varphi_l(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

に従う関数 $\varphi_l(\mathbf{r})$ (固有波動関数) を用いて、 $\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_l c_l \varphi_l(\mathbf{r}) e^{-iE_l t/\hbar}$ と書くことができる。ここで、 E_l は固有方程式の固有値 (固有エネルギー) であり、 l はそのラベル、 c_l は初期条件によって決まる定数である。すなわち、Schrödinger 方程式 (2.1) を解くことは、固有方程式 (2.4) を解くことに帰着される。

以降では、具体的に自由粒子、井戸型ポテンシャルおよび調和振動子における固有波動関数と固有エネルギーについて復習していこう。

2.1.1.1 自由粒子

まずは、粒子に働くポテンシャル $V(\mathbf{r})$ がゼロの自由粒子が周期境界条件をもつ体積 $V = L^3$ の立方体に入っている場合を考える。時間に依存しない Schrödinger 方程式は、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2}$ として

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

で与えられる。この方程式の解は、ラベルとして波数 \mathbf{k} で指定することができ、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.6)$$

である。

ここで、Dirac のブラケット表示による表現を見てみよう。波数 \mathbf{k} で指定される状態を $|\mathbf{k}\rangle$ と書くことにする。これは、波数演算子 $\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{p}}/\hbar$ の固有値 \mathbf{k} の固有状態であり、 $\hat{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle = \mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle$ を満たす。波動関数 $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は $|\mathbf{k}\rangle$ を位置 \mathbf{r} に見いだす確率と関係するので、 $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$ と書くことができる。 $|\mathbf{r}\rangle$ は位置演算子 $\hat{\mathbf{r}}$ の固有値 \mathbf{r} の固有状態である (固有値方程式が $\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle$ と与えられる)。上記の Schrödinger 方程式は、ブラケット表示では、 $|\mathbf{k}\rangle$ がハミルトニアンの固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ の固有状態でもあり、

$$\hat{H}|\mathbf{k}\rangle = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}|\mathbf{k}\rangle = \frac{\hbar^2 \hat{\mathbf{k}}^2}{2m}|\mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle \quad (2.7)$$

と書くことができる。

$i\hbar \frac{\partial \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle}{\partial t} = \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi(t) \rangle$ より、 $i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}', t)$ となる。ここで、正準交換関係から、 $\langle \mathbf{r} | [\hat{x}, \hat{p}_x] | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{x} \hat{p}_x | \mathbf{r}' \rangle - \langle \mathbf{r} | \hat{p}_x \hat{x} | \mathbf{r}' \rangle = (x - x') \langle \mathbf{r} | \hat{p}_x | \mathbf{r}' \rangle = i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ より、 $\langle \mathbf{r} | \hat{p}_x | \mathbf{r}' \rangle = \frac{i\hbar}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ となる。部分積分を使えば $\mathbf{r} \cdot \nabla \delta(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r})$ がわかるので、 $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle = -i\hbar \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ が得られるので、 $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') = -i\hbar \int d\mathbf{r}' [\nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \psi(\mathbf{r}') = i\hbar \int d\mathbf{r}' [\nabla' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \psi(\mathbf{r}') = -i\hbar \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla' \psi(\mathbf{r}') = -i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r})$ となる。同様にして $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}}^2 | \psi \rangle = -\hbar^2 \nabla^2 \psi(\mathbf{r})$ が示される。よって、正準交換関係を用いると、 $i\hbar \frac{\partial \langle \psi(t) |}{\partial t} = \hat{H} | \psi(t) \rangle$ から $i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t)$ が示される。

周期境界条件を課しているので、 $\varphi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \varphi_{\mathbf{k}}(x + L, y, z)$ などを満たしていなければならない。たとえば、この条件から、 $1 = e^{ik_x L}$ が得られるので、一般には、周期境界条件によって、波数は $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x などは整数) の離散値をとり、固有エネルギーは

$$\varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (n_x, n_y, n_z) = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.8)$$

となる。

2.1.1.2 井戸型ポテンシャル

次に、粒子に働くポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が、 $x, y, z = 0$ と L で無限大となる壁に囲まれた体積 $V = L^3$ の立方体に入っている場合を考える。このとき、立方体の中の Schrödinger 方程式は、自由粒子と同様に

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

で与えられるが、 $x, y, z = 0$ と L の壁で波動関数がゼロになる境界条件がつく。これを満たすためには、たとえば、 x 方向の波動関数に注目すると、 $k_x = \frac{n_x \pi}{L}$ で $\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n_x}{L} x$ (n_x は自然数) となる。よって、 $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x などは自然数) の離散値をとり、

$$\varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin \frac{\pi n_x x}{L} \sin \frac{\pi n_y y}{L} \sin \frac{\pi n_z z}{L} \quad (2.10)$$

となる。

2.1.1.3 調和振動子

ここでは、調和ポテンシャル $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 中にある質量 m の粒子を考える。このときハミルトニアンは、

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad (2.11)$$

と書くことができる。 ω は調和振動子の固有角振動数である。ここで、生成消滅演算子として、

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p}, \quad \hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \hat{p} \quad (2.12)$$

なる演算子を導入すると、交換関係 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ から

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0 \quad (2.13)$$

を満たすことがわかる。これを用いると、ハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.14)$$

と書くことができる。

さらに、個数演算子 $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ を導入すると、交換関係として $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$ 、 $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ を満たすことがわかる。 $|\varphi_n\rangle$ を \hat{N} の固有値 n の固有状態とすると、 \hat{N} と生成消滅演算子の交換関係から、 n は 0 以上の整数をとることを示すことができる。個数演算子の規格化された固有状態は

$$|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |\varphi_0\rangle \quad (2.15)$$

となるのが計算によって得られる。調和振動子のハミルトニアンは $\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right)$ であるから、この状態は、ハミルトニアンの固有状態であり、その固有エネルギーは、

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.16)$$

である。

2.1.2 多粒子系とその統計性

ここまでは、系に粒子がひとつだけ存在する場合を考えてきた。この節では、粒子が 2 つある場合を考えてみる。質量などの粒子が持つ性質のすべてが同じ粒子を同種粒子と呼ぶ。量子力学においては、同種粒子が 2 つある場合には、それらは原理的に区別することはできないし、識別する必要もない。以下ではそれを確認していくことにする。

2.1.2.1 2 粒子系

系に 2 つ粒子が存在し、それぞれの粒子の座標を $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とする。このときハミルトニアンは一般に

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.17)$$

と書くことができるだろう。ここで、 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は粒子に働く一体のポテンシャルや粒子間の相互作用を含むものであり、粒子の座標を入れ替えても関数の形は変化せず、 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ とする。

ここで、波動関数の粒子の座標を入れ替える演算子 \hat{P} を導入する。すなわち、系の波動関数を $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ としたとき $\hat{P}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ である。ハミルトニアンの形から $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ であるから、

$$\hat{P}\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\hat{P}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.18)$$

よって、 $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}] = 0$ である^{*2}。また、 $\hat{P}^2 = 1$ なので \hat{P} の固有値は ± 1 であることがわかる。このことか

^{*2} $\hat{\mathcal{H}}$ がエルミート演算子 $\hat{\mathcal{A}}$ と交換するとき、 $\hat{\mathcal{H}}$ の固有値 E の固有状態 φ は $\hat{\mathcal{A}}$ の固有状態にもなるように選ぶことができる。これは以下のように示すことができる。注目する固有値に縮退がない場合、 $0 = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{A}}]|\varphi\rangle = \hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{A}}|\varphi\rangle - \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{H}}|\varphi\rangle$ であるが、 $\hat{\mathcal{H}}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$ なので、 $\hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{A}}|\varphi\rangle = E\hat{\mathcal{A}}|\varphi\rangle$ となる。これより、 $\hat{\mathcal{A}}|\varphi\rangle$ は $\hat{\mathcal{H}}$ の固有値 E の固有状態であるが、これは 1 個しかない¹と仮定したので、 $\hat{\mathcal{A}}|\varphi\rangle \propto |\varphi\rangle$ である。比例定数を a とすれば $\hat{\mathcal{A}}|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$ となるので、これは $\hat{\mathcal{A}}$ の固有方程式に他ならない。すなわち、 $\hat{\mathcal{H}}$ の固有状態は $\hat{\mathcal{A}}$ の固有状態でもある。縮退している場合、例えば 2 重縮退しているとして、 $\hat{\mathcal{H}}$ の固有値 E の固有状態を φ_1 と φ_2 と書く。同様な議論により、 $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{A}}]|\varphi_1\rangle = 0$ から $\hat{\mathcal{A}}|\varphi_1\rangle$ が $\hat{\mathcal{H}}$ の固有値 E の固有状態となるため、2 重縮退の場合には一般に $\hat{\mathcal{A}}|\varphi_1\rangle = A_{11}|\varphi_1\rangle + A_{12}|\varphi_2\rangle$ と書ける。同様に $\hat{\mathcal{A}}|\varphi_2\rangle = A_{21}|\varphi_1\rangle + A_{22}|\varphi_2\rangle$ と書くことができる。 $\hat{\mathcal{A}}$ が

エルミート演算子なので行列 $\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$ もエルミート行列となっており、これを対角化したとき固有値を a_1, a_2 とすれば、結局、

$\hat{\mathcal{A}}|\tilde{\varphi}_1\rangle = a_1|\tilde{\varphi}_1\rangle, \hat{\mathcal{A}}|\tilde{\varphi}_2\rangle = a_2|\tilde{\varphi}_2\rangle$ となる²ことがわかる。 $|\tilde{\varphi}_1\rangle$ と $|\tilde{\varphi}_2\rangle$ は $|\varphi_1\rangle$ と $|\varphi_2\rangle$ の線形結合で書けるので、固有値 E の固有状態となる。よって縮退していたとしても、うまく線形結合を取り直せば $\hat{\mathcal{A}}$ の同時固有状態を見つけることができる。

ら、粒子を入れ替える演算子 \hat{P} は保存量であり^{*3}、 \hat{P} の固有値が +1 の状態はずっと +1 のまま、-1 の状態はずっと -1 のままである。つまり、粒子は、その交換による性質で特徴づけられる。 \hat{P} の固有値が +1 のものと -1 のものはそれぞれ

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.19)$$

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.20)$$

を満たす。粒子の入れ替えに対して偶の (対称な) 性質を持つ粒子を **Bose-Einstein 粒子** (Bose 粒子、boson)、奇の (反対称な) 性質を持つ粒子を **Fermi-Dirac 粒子** (Fermi 粒子、fermion) と呼ぶ。

具体的に、 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)$ がゼロとして、周期境界条件をもつ体積 $V = L^3$ の立方体に自由粒子が 2 つ入っている場合を考えてみよう。そのハミルトニアンは

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} \quad (2.21)$$

と書かれる。このハミルトニアンは 1 粒子のハミルトニアンの和で書かれているので、変数分離法によって波動関数は $\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1}$ と $\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2}$ の積として与えられ、そのエネルギーは

$$E_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2} \quad (2.22)$$

のように $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ でラベル付けできる。しかしながら単純な波動関数の積である $\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2)$ は粒子を交換する演算子 \hat{P} の固有状態ではない。この固有状態を作るには粒子を入れ替えた状態 $\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1)$ と線形結合をとれば良い。 \hat{P} の固有値が +1 と -1 の場合、それぞれ

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1) \quad (2.23)$$

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1) \quad (2.24)$$

となる。前者を対称化された、後者を反対称化された波動関数と呼ぶことにする。第 1 式で記述される粒子が Bose 粒子、第 2 式で記述される粒子が Fermi 粒子である。式 (2.24) から、Fermi 粒子は同一の量子状態 $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ にすると波動関数 (確率振幅) がゼロになることが分かる。これは、Fermi 粒子が同一の量子状態をとることができないことを意味する (**Pauli の排他律**)。一方で、Bose 粒子の場合には、 $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$ とすると、式 (2.23) の第 1 項と第 2 項が一致するので、規格化の際に注意が必要となる。規格化因子まで考慮すれば、それぞれの波動関数は、

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) & \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1)) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.25)$$

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1)) \quad (2.26)$$

となる。

^{*3}ハミルトニアンと可換であれば、 \hat{P} の固有値は時間変化しないので保存量である。Heisenberg 描像では運動方程式は $i\hbar \dot{\hat{P}} = [\hat{P}, \hat{H}]$ と与えられるので、ハミルトニアンと可換であれば保存量であることは自明である。

ここで、粒子の確率振幅を求めてみることにしよう。 $|\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ は2つの粒子を \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 に同時に観測する確率と解釈される。もし粒子に番号付けができて、 \mathbf{r}_1 を粒子1の座標、 \mathbf{r}_2 を粒子2の座標とみなすことができるとして仮定する。このとき、粒子1を位置 \mathbf{r} に見出す確率は $p_1(\mathbf{r}) = \int |\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2$ 、粒子2を位置 \mathbf{r} に見出す確率は $p_2(\mathbf{r}) = \int |\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}_1$ によって計算できるだろう。対称化 (反対称化) せずに $\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2)$ とした場合には $p_1 = |\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})|^2$ と $p_2 = |\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r})|^2$ のようになり、粒子1は状態 \mathbf{k}_1 を、粒子2は状態 \mathbf{k}_2 をとっているのが粒子は区別できてしまう。一方で、対称化もしくは反対称化した波動関数に対しては、 $p_1 = p_2 = \frac{1}{2} (|\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})|^2 + |\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r})|^2)$ となるので、粒子を区別して番号付けすることは意味がないことがわかる。

次に、Dirac のブラケット表示で、同種の2粒子状態がどのように記述されるかを見ていくことにしよう。以下のこの節では、複号の上を対称化された状態 (Bose 粒子) で、下を反対称化された状態 (Fermi 粒子) に対応するものとする。2つの同種粒子が \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 にある状態は、対称化 (反対称化) することにより、

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle \pm |\mathbf{r}_2\rangle \otimes |\mathbf{r}_1\rangle) \quad (2.27)$$

と書くことができる。ここで $|\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle$ は1粒子状態 $|\mathbf{r}_1\rangle$ と $|\mathbf{r}_2\rangle$ の直積表現であり、直積の順序付けは人が勝手に決めることができるので、内積は、1番目同士と2番目同士で行うことにする： $(\langle \mathbf{r}_1| \otimes \langle \mathbf{r}_2|)(|\mathbf{r}'_1\rangle \otimes |\mathbf{r}'_2\rangle) = \langle \mathbf{r}_1|\mathbf{r}'_1\rangle \langle \mathbf{r}_2|\mathbf{r}'_2\rangle$ 。1粒子状態の規格化条件は $\langle \mathbf{r}_1|\mathbf{r}'_1\rangle = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)$ なので、上記の2粒子状態は

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2\rangle = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) \pm \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2)\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1) \quad (2.28)$$

のように規格化されていることがわかる。粒子を入れ替えた場合の寄与として、交換に依存する符号に伴った第2項が生じていることがわかる。また、 $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle \propto |\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1\rangle$ であるので、粒子位置を入れ替えたものは独立ではない。よって、完全性の条件は、2重カウントを防止するために2で割ることで

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2| = 1 \quad (2.29)$$

のように表すことができる。

次に、離散値をとる波数 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ で指定される状態を2つ同種粒子がとっている状態を $|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle$ として導入する。この状態は、1粒子の場合と同様に、式 (2.22) で与えられる2粒子のハミルトニアン $E_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2}$ の固有状態である。すなわち、

$$\hat{\mathcal{H}}|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle = E_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle \quad (2.30)$$

である。波数で指定される状態 $|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle$ は、一粒子状態 $|\mathbf{k}_1\rangle$ と $|\mathbf{k}_2\rangle$ の直積で書くことができるが、波動関数と同様に、対称化・反対称化が必要となる。Fermi 粒子の場合は、反対称化された状態として、規格化も考慮して、

$$|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{k}_1\rangle \otimes |\mathbf{k}_2\rangle - |\mathbf{k}_2\rangle \otimes |\mathbf{k}_1\rangle) \quad (2.31)$$

とすればよい。これを見て分かる通り、2つの粒子を同じ状態 ($\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$) にすると上記の状態はゼロになるので、同じ状態を取り得ない。Bose 粒子の場合には同じ状態を2つの粒子がとりうるので、波動関数の式 (2.25) と同様に、規格化された状態として

$$|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle = \begin{cases} |\mathbf{k}_1\rangle \otimes |\mathbf{k}_2\rangle & \text{if } \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{k}_1\rangle \otimes |\mathbf{k}_2\rangle + |\mathbf{k}_2\rangle \otimes |\mathbf{k}_1\rangle) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.32)$$

とかける。これをいちいち場合分けするのは面倒なので、

$$\mathcal{N}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = \begin{cases} 2 & \text{if } \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 \text{ for bosons} \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.33)$$

を導入すれば、Bose 粒子と Fermi 粒子の場合を合わせて

$$|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\mathcal{N}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}} (|\mathbf{k}_1\rangle \otimes |\mathbf{k}_2\rangle \pm |\mathbf{k}_2\rangle \otimes |\mathbf{k}_1\rangle) \quad (2.34)$$

と表すことができる。この状態は $\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle = 1$ のように規格化されているが、直交性は、上の式から

$$\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}} (\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_2} \pm \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1}) \quad (2.35)$$

と計算できる。第2項は1粒子状態を指定するラベルの交換によって現れるが、Bose 粒子の時に2つの粒子が同じ状態をとるときには、括弧の中が2になってしまうので、係数は全体で1となるような規格化条件を満たすように導入していると見ることができる。完全性についても Fermi 粒子と Bose 粒子で違いが生じる。Fermi 粒子の場合には、 $|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle$ と $|\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1\rangle$ が独立な状態でないことに注意すると、

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} |\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2| + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2} |\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2| = 1 \quad (2.36)$$

と書くことができる。一方で、Bose 粒子の場合には、2つの粒子が同じ波数をとった場合は1/2をつける必要がないので

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2} |\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2| + \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}, \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}, \mathbf{k}| = 1 \quad (2.37)$$

となる。これを Bose 粒子と Fermi 粒子の両方に適応できるように一般化すると、完全性は、

$$\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{\mathcal{N}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2} |\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2| = 1 \quad (2.38)$$

のように表現できる。これを用いると、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \mathbf{r}_1 | \otimes \langle \mathbf{r}_2 | \pm \langle \mathbf{r}_2 | \otimes \langle \mathbf{r}_1 |) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2\mathcal{N}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}} (|\mathbf{k}_1\rangle \otimes |\mathbf{k}_2\rangle \pm |\mathbf{k}_2\rangle \otimes |\mathbf{k}_1\rangle) \right] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{N}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}} (\langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_2 \rangle \pm \langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_1 \rangle \pm \langle \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}_2 \rangle + \langle \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}_1 \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}} (\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1)) \end{aligned} \quad (2.39)$$

が得られる。一方、波動関数は、式 (2.25) と式 (2.26) より

$$\Psi_{k_1, k_2}^{S, A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2N_{k_1, k_2}}} (\varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{k_2}(\mathbf{r}_1)) \quad (2.40)$$

とまとめられるので、

$$\Psi_{k_1, k_2}^{S, A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle \quad (2.41)$$

のように表すことができる。

2.1.2.2 多粒子系への拡張 ★

ここまでで、同種の粒子が2粒子いる場合に量子力学による定式化をおこなってきた。では、一般に N 粒子系に拡張するにはどうしたら良いだろうか。ここでは、詳しく述べないが、結果だけ示すと、規格化された状態ケットは

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm 1)^P |\mathbf{r}_{P(1)}\rangle \otimes |\mathbf{r}_{P(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{r}_{P(N)}\rangle \quad (2.42)$$

$$|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!N_{k_1, k_2, \dots, k_N}}} \sum_P (\pm 1)^P |\mathbf{k}_{P(1)}\rangle \otimes |\mathbf{k}_{P(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{k}_{P(N)}\rangle \quad (2.43)$$

と一般化できる。ここで、 \sum_P は $1, 2, \dots, N$ の順番を入れ替えて $P(1), P(2), \dots, P(N)$ にするすべての組み合わせで輪をとるものであり、その個数は $N!$ である。また、 $(\pm 1)^P$ は、その入れ替えが偶置換の場合には $+1$ 、奇置換の場合には ± 1 とするものである。 N_{k_1, k_2, \dots, k_N} は、 $\{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\}$ の中で同一の量子状態 \mathbf{k}_α をとる数を n_α としたとき、 $N_{k_1, k_2, \dots, k_N} = \prod_\alpha n_\alpha!$ と与えられる。ここで、 $\sum_\alpha n_\alpha = N$ である。直交性は、

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle = \sum_P (\pm 1)^P \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_{P(1)}) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_{P(2)}) \dots \delta(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}'_{P(N)}) \quad (2.44)$$

$$\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N | \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2, \dots, \mathbf{k}'_N \rangle = \frac{1}{N_{k_1, k_2, \dots, k_N}} \sum_P (\pm 1)^P \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_{P(1)}} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_{P(2)}} \dots \delta_{\mathbf{k}_N, \mathbf{k}'_{P(N)}} \quad (2.45)$$

完全性は、

$$\frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N| = 1 \quad (2.46)$$

$$\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N} \frac{N_{k_1, k_2, \dots, k_N}}{N!} |\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\rangle \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N| = 1 \quad (2.47)$$

と表すことができる。

2.2 量子統計力学の定式化

2.2.1 古典統計から量子統計へ

2.2.1.1 カノニカル集団

まずは、カノニカル集団を量子力学を用いて再定式化してみよう。古典統計力学の §1.2.3.2 で見た通り、カノニカル集団における分配関数 Z は

$$Z = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad (2.48)$$

と書かれ、ヘルムホルツの自由エネルギー $F = E - TS$ は

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.49)$$

で与えられる。ここで、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ であり、 E_l はある微視的状態 l のエネルギーである。また、エネルギーは

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (2.50)$$

である。また、ある微視的状態 l における物理量 A_l の期待値 (熱平均値) は

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_l A_l e^{-\beta E_l} \quad (2.51)$$

で計算される。

これを量子統計に拡張する。多数の粒子からなる量子系を考え、その量子力学的振る舞いを記述するハミルトニアンを \hat{H} とする。 l 番目の固有値及び固有状態をそれぞれ E_l 、 $|l\rangle$ とし、対応する座標表示での波動関数を $\varphi_l(\{\mathbf{r}_i\}) = \langle \{\mathbf{r}_i\} | l \rangle$ とする。ここで、 $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ はすべての粒子の座標をまとめて書いたものである。統計力学の基礎となる等重率の原理はエネルギー E を持つ状態の実現確率を指定する。すなわち、系の微視的エネルギーが統計力学的な実現確率を決定する。これを量子力学に拡張し、カノニカル集団を考えた場合、エネルギー固有値 E_l をとる微視的状態 $|l\rangle$ の実現確率が $P_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z}$ と書けるとする。分配関数は、エネルギー固有値を用いて

$$Z = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad (2.52)$$

とかけるので、 $\hat{H}|l\rangle = E_l|l\rangle$ から

$$Z = \sum_l \langle l | e^{-\beta E_l} | l \rangle = \sum_l \langle l | e^{-\beta \hat{H}} | l \rangle \quad (2.53)$$

となる。 $\langle l | e^{-\beta \hat{H}} | l' \rangle$ は、エネルギー固有状態を基底とする行列の、 l 行 l' 列目の行列要素と見なすことができる。そうみると、 Z は「行列」 $e^{-\beta \hat{H}}$ の対角和すなわちトレースと見なせるので、 $Z = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]$ とかく。トレースの重要な性質として、 $\text{Tr}[\hat{A}\hat{B}\hat{C}] = \text{Tr}[\hat{B}\hat{C}\hat{A}] = \text{Tr}[\hat{C}\hat{A}\hat{B}]$ があるので、

$$\text{Tr}[\hat{U}e^{-\beta \hat{H}}\hat{U}^{-1}] = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}] = Z \quad (2.54)$$

となり、行列 U による適当な基底変換には依存しないので、基底はハミルトニアン固有状態である必要はない。物理量演算子 \hat{A} に対する統計平均は

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_l P_l \langle l | \hat{A} | l \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}] \quad (2.55)$$

と計算できる。また、

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho} \hat{A}] \quad (2.56)$$

と書いて、

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.57)$$

を**密度演算子**もしくはその行列表示を**密度行列**と呼ぶ。

ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, N)$ の微分は式 (1.11) によって与えられ、熱力学量である S, p, μ は式 (1.12) から計算できる。

2.2.1.2 グランドカノニカル集団

カノニカル集団は粒子数を一定に保つ系を対象としている。しかし、粒子数を決めた系を考えると状態和を計算しづらい場合が出てくる。§1.2.3.3 でみたように、粒子数の変動を許す代わりにラグランジュの未定乗数として化学ポテンシャルを導入したのが、グランドカノニカル集団である。

グランドカノニカル集団の状態和 (大分配関数) Ξ は

$$\Xi = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (2.58)$$

と与えられ、この式からグランドポテンシャルは

$$J = E - TS - \mu N = -k_B T \ln \Xi \quad (2.59)$$

となる。

量子統計への拡張は、カノニカル集団と同様に、状態和 (分配関数) を

$$\Xi = \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}] \quad (2.60)$$

と拡張すれば良い。ここで、 \hat{H} はハミルトニアンであり、 \hat{N} は粒子数演算子である。特に、 $\hat{\mathcal{K}} = \hat{H} - \mu \hat{N}$ と書けば、カノニカル集団の場合と同様の定式化になる。すなわち、物理量演算子 \hat{A} に対する統計平均は

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[\hat{A} e^{-\beta \hat{\mathcal{K}}}] \quad (2.61)$$

と計算できる。

また、グランドポテンシャル $J(T, V, \mu)$ の微分は式 (1.14) によって与えられ、熱力学量である S, p, N は式 (1.15) から計算できる。

2.2.2 密度行列の性質 ★

ここでは、先ほど導入した密度演算子 (密度行列) $\hat{\rho}$ の性質について簡単に触れておく。一般には、密度演算子を対角化するような基底での各要素 $P_l = \langle l | \hat{\rho} | l \rangle$ は、考えている集団におけるその状態の出現確率を意味する。カノニカル集団の場合は、 $P_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z}$ である。そのため、 P_l は非負である^{*4}。また、そのトレースは 1 である。

$$\text{Tr}[\hat{\rho}] = \frac{1}{Z} \sum_l \langle l | e^{-\beta \hat{H}} | l \rangle = 1 \quad (2.62)$$

さらに、

$$\text{Tr}[\hat{\rho}^2] \leq 1 \quad (2.63)$$

である。これは

$$1 - \text{Tr}[\hat{\rho}^2] = \left(\sum_l P_l \right)^2 - \sum_l P_l^2 = \sum_{l \neq l'} P_l P_{l'} \geq 0 \quad (2.64)$$

によって示すことができる。この証明を見て分かる通り、ある l でのみ $P_l = 1$ でそれ以外でゼロであれば、式 (2.63) の等号が成立する。これは、唯一の量子状態のみ実現していることに相当し、純粋状態と呼ぶ^{*5}。それ以外の場合には、複数の量子状態 $|l\rangle$ が確率 $P_l \geq 0$ で出現することになる。これを混合状態と呼ぶ。そのため、 $\text{Tr}[\hat{\rho}^2]$ は純粋度と呼ばれる。次に、式 (2.57) で与えられる密度演算子で規定されるカノニカル集団を考えて、 $-k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle$ を計算してみると、

$$-k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle = -k_B \text{Tr}[\hat{\rho} \ln \hat{\rho}] = -k_B \sum_l P_l \ln P_l \quad (2.65)$$

が得られる。これはエントロピー S に他ならないことがわかる。

^{*4} これより $\hat{\rho}$ の固有値は非負である。

^{*5} 純粋状態の必要十分条件は $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ である。

2.3 調和振動子集団の性質

量子力学に従う自由粒子の集団的性質を調べる前に、まずは調和振動子の集まりを見ていくことにしよう。ここで扱うのは、実際の粒子ではなく、調和振動子の集まりなので、粒子の交換に伴う2種類の統計性は関係ないが、調和振動子の量子準位を「粒子」と見なせば、それは Bose 粒子のように振る舞うことを見ていく。

2.3.1 調和振動子

まずは簡単な系として、 N 個の独立な調和振動子がある系を考えてみよう。古典力学においては、 i 番目の調和振動子の座標とその微分を $q_i = q_i(t)$ および $\dot{q}_i = \frac{dq_i(t)}{dt}$ と書くと、その運動はラグランジアン $L(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t)$ から得られる Lagrange 方程式で規定される。すべての調和振動子の固有角振動数が ω で、質量が m とすると、ラグランジアンは

$$L(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{m\dot{q}_i^2}{2} - \frac{m\omega^2 q_i^2}{2} \right) \quad (2.66)$$

で与えられる。ここで、一般化座標として $Q_i = \sqrt{m}q_i$ を導入すれば、質量 m を消去して、

$$L(\{Q_i\}, \{\dot{Q}_i\}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\dot{Q}_i^2 - \omega^2 Q_i^2) \quad (2.67)$$

と書くことができる。ここから、正準運動量を $P_i = \frac{\partial L(\{Q_i\}, \{\dot{Q}_i\}, t)}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$ を導入すれば、ハミルトニアン $H(\{Q_i\}, \{P_i\}, t)$ は

$$H(\{Q_i\}, \{\dot{Q}_i\}, t) = \sum_{i=1}^N P_i \dot{Q}_i - L(\{Q_i\}, \{\dot{Q}_i\}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (P_i^2 + \omega^2 Q_i^2) \quad (2.68)$$

とかける。この系を量子力学的に扱うには、正準量子化と呼ばれる以下の手続きを行う^{*6}。一般化座標とその正準共役な運動量 $\{Q_i\}$ と $\{P_i\}$ を交換関係

$$[\hat{Q}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{Q}_i, \hat{Q}_j] = [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0 \quad (2.69)$$

に従う演算子であるとして、ハミルトニアンの変数をそれらの演算子に置き換えて、

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\hat{P}_i^2 + \omega^2 \hat{Q}_i^2) \quad (2.70)$$

とし、これを用いて量子力学的運動を調べることになる。さらにここから、生成消滅演算子として、

$$\hat{a}_i^\dagger = \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} \hat{Q}_i - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \hat{P}_i, \quad \hat{a}_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} \hat{Q}_i + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}} \hat{P}_i \quad (2.71)$$

^{*6}正準量子化の手続きを踏むには正準運動量を導入する必要があるので、ここではラグランジアンから始めている。

なる演算子を導入すると、式 (2.69) から

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j] = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0 \quad (2.72)$$

が得られる。さらに個数演算子として $\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ を導入すれば、式 (2.70) は

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(\hat{n}_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.73)$$

のような簡単な形で与えられる。このとき、固有状態は、個数演算子 \hat{n}_i の固有状態 $|n_i\rangle$ の直積として $|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$ のように与えられる。すなわち、 $\hat{n}_1 |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = n_1 |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$ であり、 \hat{n}_i は 0 または自然数を固有値にとる。よって、固有エネルギーは $E = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$ である。ここまでの量子力学の復習である。

ここから、式 (2.73) で与えられるハミルトニアン熱力学的性質を統計力学を用いて計算してみよう。 $\{n_i\}$ を単なる固有状態のラベルだと思えば、カノニカル集団を考えて、

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \right] = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \langle n_1, n_2, \dots, n_N | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | n_1, n_2, \dots, n_N \rangle \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar\omega \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \right] \times \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar\omega \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \right] \times \cdots \end{aligned} \quad (2.74)$$

となる。ここで、 $\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{e^{-\beta \hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar\omega}{2}}$ であるから、

$$Z = \left(\frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar\omega}{2}} \right)^N \quad (2.75)$$

となる。この式から内部エネルギー (平均エネルギー) は

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{N \hbar\omega}{2 \tanh \frac{\beta \hbar\omega}{2}} \quad (2.76)$$

である。よって 1 つの調和振動子あたりのエネルギーは $\frac{U}{N} = \frac{\hbar\omega}{2 \tanh \frac{\beta \hbar\omega}{2}}$ となる。すべての調和振動子は等価なので、 j 番目の振動子に対する個数演算子の平均値 $\langle \hat{n}_j \rangle$ は、 $\frac{U}{N} = \hbar\omega \left(\langle \hat{n}_j \rangle + \frac{1}{2} \right)$ より、

$$\langle \hat{n}_j \rangle = \left\langle \hbar\omega \left(\hat{n}_j + \frac{1}{2} \right) \right\rangle \frac{1}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} = \frac{U}{N} \frac{1}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} = \frac{\hbar\omega}{2 \tanh \frac{\beta \hbar\omega}{2}} \frac{1}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (2.77)$$

であるから、

$$\langle \hat{n}_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \equiv f_{B0}(\hbar \omega) \quad (2.78)$$

となる。ここで、 $f_{B0}(\hbar \omega)$ は **Planck 分布関数** と呼ばれる。

あとで見るように、これは化学ポテンシャルがゼロの Bose 分布関数と対応する。これは、調和振動子に現れる量子準位が、Bose 粒子と見なせることを意味している。しかし、個数演算子の期待値は、本当の意味での粒子ではないことに注意する。調和振動子の熱力学的性質を議論する上では、熱的に高い量子準位に励起されることが「粒子数が増えた」ことに対応するので、量子力学的な保存量である「全粒子数」 $\sum_i \hat{n}_i$ は温度によって変化する。

ちなみに、式 (2.76) を $f_{B0}(\hbar \omega)$ を用いて書き直せば、

$$U = \left(f_{B0}(\hbar \omega) + \frac{1}{2} \right) N \hbar \omega \quad (2.79)$$

となる。さらにエネルギーを温度で微分することで定積熱容量 C_v を計算すると

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} = \frac{N(\hbar \omega)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \quad (2.80)$$

となる。ここで、Einstein 温度 θ_E を

$$\theta_E \equiv \frac{\hbar \omega}{k_B} \quad (2.81)$$

によって導入すると、式 (2.80) は

$$C_v = N k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (2.82)$$

となる。

この表式の高温と $T \gg \theta_E$ と低温 $T \ll \theta_E$ の振る舞いを見てみよう。高温では、 $\theta_E/T \ll 1$ より $e^{\theta_E/T} \sim 1$ かつ $(e^{\theta_E/T} - 1) \sim \theta_E/T$ となるので、 $C_v \sim N k_B$ という古典統計における**等分配則**に帰着する。このように高温極限では系の詳細に依らずに熱容量が一定となることを **Dulong-Petit の法則** と呼ぶ。一方で低温 ($\theta_E/T \gg 1$) では、 $\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} = \frac{e^{-\theta_E/T}}{(1 - e^{-\theta_E/T})^2} \sim e^{-\theta_E/T}$ より $C_v \sim N k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}$ となって絶対零度に向かってゼロとなる。すなわち、温度 T が Einstein 温度 θ_E に比べて小さくなってくると、古典的な振る舞いから離脱し、量子効果によって $C_v \rightarrow 0$ へと温度低下共に減少することがわかる。

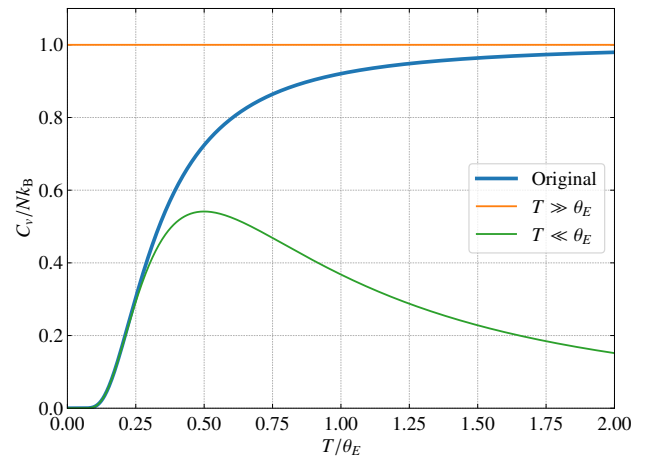


図 2.1 Einstein 模型の比熱の温度依存性と高温極限および低温極限での振る舞い。

結晶中においては、原子が周期的に配列した格子を形成しており、その周期構造は、隣接する原子がクーロン斥力を受けながら安定配置をとることによって成り立っている。その安定配置の周りで原子が振動運動する考えると、3次元であれば原子の個数の3倍の調和振動子がある系と見なすことができるだろう。しかしながら、実際のところ、結晶における格子振動に由来する比熱(熱容量)は、温度に依存しないという古典統計の予想とは異なり、温度低下と共に減少する。この振る舞いは、Einsteinによって理論展開された比熱の式(2.80)によって初めて説明された^{*7}。

2.3.2 格子振動

前節で導入した単一角振動数の調和振動子の集合からなる Einstein 模型は、実験で得られていた温度低下による比熱の減少を説明することに成功していたが、極低温での格子振動に起因した比熱は T^3 に比例しており、Einstein 模型から予想される指数関数的な振る舞いとは全く異なるものになっている。その原因として考えられるのが、Einstein 模型では格子振動を単一角振動数の調和振動子と見なしたことにある。実際の結晶では、原子同士は、互いに力を受けながら安定点 $\bar{\mathbf{r}}_j$ にいるため、ある原子の安定点周りの変位 $\mathbf{u}_j \equiv \mathbf{r}_j - \bar{\mathbf{r}}_j$ の振動は独立ではない。

簡単のため、図 2.2 に示すように、原子が一次元的にバネで繋がっているとして、振動方向もその方向 $u_j = x_j - \bar{x}_j$ に限定されると仮定しよう。原子が間隔 a だけ隔てて N 個連なっているとして、周期境界条件を仮定して $u_{N+1} = u_1$ とすると、原子に働くバネによるポテンシャルは、

$$V \propto \sum_{j=1}^N (x_{j+1} - x_j - a)^2 = \sum_{j=1}^N (u_j - u_{j+1})^2 \quad (2.83)$$

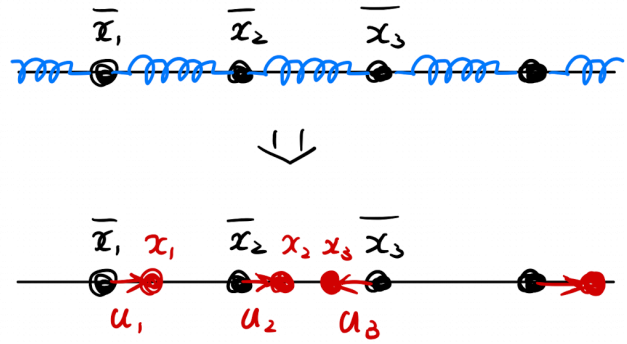


図 2.2 1次元連成振動の模式図。

となるだろう。ここでは原子間は仮想的にバネで繋がっていると考えて、近接する原子の距離の2乗に比例するとしたが、実際の任意の形の相互作用であったとしても、それによって生じる力が釣り合う条件が満たされる安定点周りでポテンシャルを展開すれば u_j の一次に比例する項は現れないので、最低次の範囲で式(2.83)の形になる。ポテンシャルの係数を $\frac{m\Omega^2}{2}$ として、この系のラグランジアンは

$$L(\{u_j\}, \{\dot{u}_j\}) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{m\dot{u}_j^2}{2} - \frac{m\Omega^2}{2} (u_j - u_{j+1})^2 \right] \quad (2.84)$$

と書くことができる。ここで、一般化座標として $Q_j = \sqrt{m}u_j$ を導入し、ハミルトニアンへ Legendre 変換すれば、

$$H(\{Q_j\}, \{P_j\}) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{P_j^2}{2} + \frac{\Omega^2}{2} (Q_j - Q_{j+1})^2 \right] \quad (2.85)$$

^{*7}A. Einstein, Ann. der Physik **22**, 186 (1907).

となる。このとき、一般化座標 Q_j と共役な一般化運動量は $P_j = \frac{\partial L(\{Q_j\}, \{\dot{Q}_j\})}{\partial \dot{Q}_j} = \dot{Q}_j$ である。次に、原子が a だけ離れて周期的に並んでいるので、安定点は $\bar{x}_j = ja$ と書ける。このとき、 Q_j を

$$Q_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k Q_k e^{ik\bar{x}_j} \quad (2.86)$$

のように Fourier 展開してみよう (P_j も同様)。ここで、 Q_j は実数なので $Q_k^* = Q_{-k}$ でなければならない。また、周期境界条件から $Q_{j+N} = Q_j$ なので、

$$Q_{j+N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k Q_k e^{ik\bar{x}_{j+N}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k Q_k e^{ik(\bar{x}_j + Na)} = Q_j \quad (2.87)$$

を満たすためには、 $e^{ikNa} = 1$ すなわち、整数 n を用いて $kNa = 2\pi n$ でなければならない。よって、

$$k_n = \frac{2\pi}{Na} n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.88)$$

である。

しかしながら、 n の取りうる範囲には制限がある。式 (2.86) の中の指数関数 $e^{ik\bar{x}_j}$ に注目し、波数 k_n のラベルを $n' = n + N$ にしてみよう。そのとき $k_{n'} = k_{n+N} = k_n + \frac{2\pi}{a}$ であり、 $\bar{x}_j = ja$ だから

$$e^{ik_{n'}\bar{x}_j} = e^{i(k_n + 2\pi/a)\bar{x}_j} = e^{i(k_n\bar{x}_j + 2\pi j)} = e^{ik_n\bar{x}_j} \quad (2.89)$$

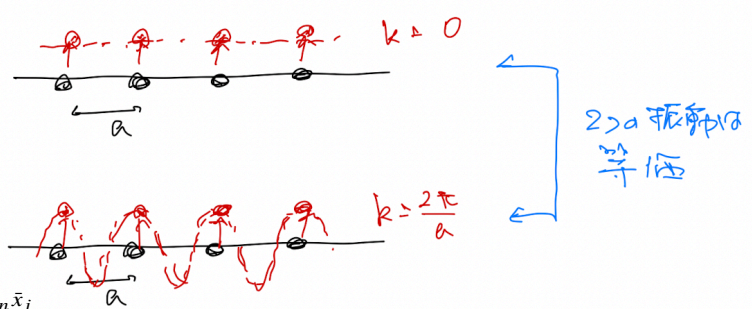


図 2.3 k_n と $k_n + \frac{2\pi}{a}$ とが等価な振動モードであることを示した模式図。ここでは $k_n = 0$ とした。

となる。この結果は、 $k_{n'} = k_{n+N} = k_n + \frac{2\pi}{a}$ の振動モードと k_n の振動モードが全く同じであることを意味している (図 2.3 参照)。これより、 n は $n = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$ など N 個の連続する整数に限定される。ここでは、 n を

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left(\frac{N}{2} - 1\right), \frac{N}{2} \quad (2.90)$$

の N 個に取ることとする。ここで、 $n = N/2$ と $n = -N/2$ は同じ振動状態を意味するのでどちらを取っても良いので、波数和において k を $-k$ に変えることができる。上記のことと、 $\sum_{j=1}^N e^{i(k-k')\bar{x}_j} = N\delta_{k,k'}$ であることを用いて、式 (2.86) を式 (2.84) に代入する。

$$\sum_{j=1}^N Q_j^2 = \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} \sum_{kk'} Q_k Q_{k'} e^{i(k+k')\bar{x}_j} = \sum_k Q_{-k} Q_k \quad (2.91)$$

であり、同様にして $\bar{x}_{j+1} = \bar{x}_j + a$ より

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N Q_j Q_{j+1} &= \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} \sum_{kk'} Q_k Q_{k'} e^{i(k+k')\bar{x}_j} e^{ik'a} = \sum_k Q_k Q_{-k} e^{-ika} = \frac{1}{2} \left(\sum_k Q_k Q_{-k} e^{-ika} + \sum_k Q_{-k} Q_k e^{ika} \right) \\ &= \sum_k Q_{-k} Q_k \cos ka \end{aligned} \quad (2.92)$$

を得る。

よって式 (2.85) は

$$H(\{Q_j\}, \{P_j\}) = \frac{1}{2} \sum_k [P_{-k} P_k + \omega_k^2 Q_{-k} Q_k] \quad (2.93)$$

となる。そのグラフを図 2.4 に示した。ここで、

$$\omega_k = \Omega \sqrt{2(1 - \cos ka)} \quad (2.94)$$

である。\$ka \ll 1\$ のとき \$\omega_k \sim \Omega a |k| = v |k|\$ のように、波数に比例するいわゆる (速さ \$v\$ の) 音波のモードになっている。

ここから、正準量子化の手続きに入る。正準共役な一般化座標 \$Q_j\$ と一般化運動量 \$P_j\$ に交換関係

$$[\hat{Q}_j, \hat{P}_{j'}] = i\hbar \delta_{j,j'}, \quad [\hat{Q}_j, \hat{Q}_{j'}] = [\hat{P}_j, \hat{P}_{j'}] = 0 \quad (2.95)$$

を課して演算子とする。このとき、\$\hat{Q}_k\$ と \$\hat{P}_k\$ は、式 (2.86) より交換関係

$$[\hat{Q}_k, \hat{P}_{k'}] = i\hbar \delta_{k,-k'}, \quad [\hat{Q}_k, \hat{Q}_{k'}] = [\hat{P}_k, \hat{P}_{k'}] = 0 \quad (2.96)$$

を満たす。このとき、ハミルトニアンは、演算子として

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_k [\hat{P}_{-k} \hat{P}_k + \omega_k^2 \hat{Q}_{-k} \hat{Q}_k] \quad (2.97)$$

と書くことができる。さらにここから前節と同様に生成消滅演算子として、

$$\hat{a}_k^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \hat{Q}_{-k} - i \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} \hat{P}_{-k}, \quad \hat{a}_k = \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \hat{Q}_k + i \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} \hat{P}_k \quad (2.98)$$

なる演算子を導入すると、式 (2.96) から

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}, \quad [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] = [\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger] = 0 \quad (2.99)$$

が得られる。これらによってハミルトニアンは、

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \hat{a}_{-k} \hat{a}_{-k}^\dagger) = \sum_k \hbar \omega_k \left(\hat{n}_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.100)$$

と独立な調和振動子の集まりとして書くことができる。ここで、個数演算子を \$\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k\$ と定義した。調和振動子の準位は個数演算子で規定されるので、「粒子」としてみることができ、それを**音響子** (phonon) と呼ばれる。

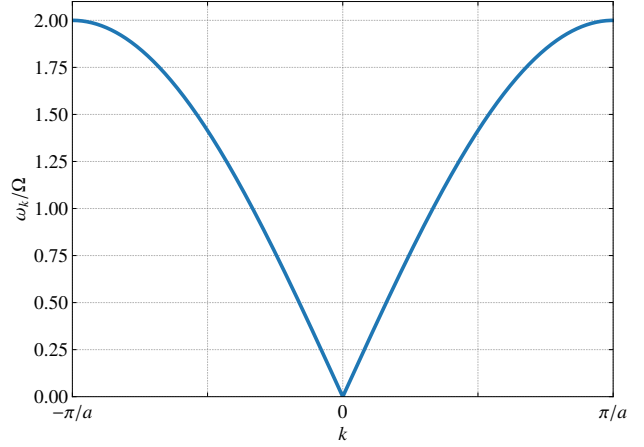


図 2.4 1次元フォノン (1次元連成振動子) の分散関係。

ここまで得られた式を3次元系(単純立方格子)に拡張してみよう。空間が3次元になるので波数も3成分持つため、波数ベクトル \mathbf{k} は N 個の離散値として

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{N'a}(n_x, n_y, n_z),$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left(\frac{N'}{2} - 1\right), \frac{N'}{2} \quad (2.101)$$

をとる。ここで、 $N'^3 = N$ が原子数であり、 $N'a = L$ が系の一辺の長さとなる。また、原子が平衡位置からずれる変位 \mathbf{Q} もベクトルとなる。そのため、原子同士のばね定数(結合定数)はより複雑になる(例えば図2.5に示すような縦波と横波の違いが現れる)が、重要なことは振動成分が $3N$ 個あるということである^{*8}。1次元系からの類推として、

ハミルトニアンは最も単純な予想として、変位の成分 $\lambda = x, y, z$ それぞれで独立な振動として存在し、同じ角振動数であると仮定すると、

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=x,y,z} \left(\hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.102)$$

のようになるだろう。これは、 $3N$ 個の独立な調和振動子の集団とみなすことができる。角振動数は波数に依存し、1次元系と同様に、 $|k|a \ll 1$ であれば、角振動数は近似的に $\omega_{\mathbf{k}} \sim v|k|$ と書け、また、 $\omega_{\mathbf{k}}$ には最大値がある。この角振動数に上限があるのは、そもそも原子が離散的に配列した系を考えており、それに起因して取りうる波数に上限があることに起因する。

以上の点を踏まえて、この系の熱力学的性質を調べてみよう。具体的には前節同様、比熱を計算する。重要な点は、 $\omega_{\mathbf{k}} \sim v|k|$ であり、それに上限があることだったので、上限を ω_D と定義し、 ω_D 以下で、

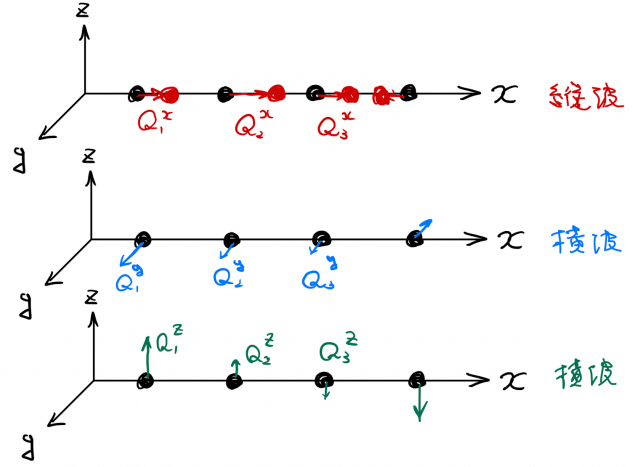


図2.5 3次元系における x 方向に伝わる振動の模式図。 x 方向の変位が縦波に対応し、進行方向と垂直な2方向が横波となり、一般にばね定数が異なる。

^{*8}真面目にやろうとすると、一般には、 $\bar{\mathbf{r}}_j$ と $\bar{\mathbf{r}}_{j'}$ にある2つの原子の間の結合定数を $D_{jj'}^{\lambda\lambda'}$ として、ハミルトニアンを $H(\{\mathbf{Q}_j\}, \{\mathbf{P}_j\}) = \sum_j \frac{\mathbf{P}_j^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \sum_{\lambda,\lambda'=x,y,z} D_{jj'}^{\lambda\lambda'} (\mathbf{Q}_j^\lambda - \mathbf{Q}_{j'}^\lambda) (\mathbf{Q}_j^{\lambda'} - \mathbf{Q}_{j'}^{\lambda'})$ のように書き下し、Fourier変換として $\mathbf{Q}_j^\gamma = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^\gamma e^{i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{r}}_j}$ を代入すればよい。 $D_{jj'}^{\lambda\lambda'}$ が $\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_{j'}$ にのみ依存するので $D_{\mathbf{k}}^{\gamma\gamma'} = \sum_j D_{jj'}^{\lambda\lambda'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_{j'})}$ を用いれば、ハミルトニアンとして $H = \sum_{\mathbf{k}, \gamma, \gamma'} \left[\frac{1}{2} \mathbf{P}_{-\mathbf{k}}^{\gamma\gamma'} \mathbf{P}_{\mathbf{k}}^{\gamma\gamma'} \delta_{\gamma, \gamma'} + \frac{1}{2} D_{\mathbf{k}}^{\gamma\gamma'} \mathbf{Q}_{-\mathbf{k}}^\gamma \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^{\gamma'} \right]$ を得る。 $D_{\mathbf{k}}^{\gamma\gamma'}$ が (γ, γ') に対して対角的でなければ、対角化するような直交変換を $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ と $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$ に施す ($D_{\mathbf{k}}$ は対称行列であることが示される)。 $D_{\mathbf{k}}$ の3つの固有値を $\omega_{\mathbf{k}}^\eta$ と書けば、最終的に $H = \sum_{\mathbf{k}, \eta} \left[\frac{1}{2} \tilde{\mathbf{P}}_{-\mathbf{k}}^\eta \tilde{\mathbf{P}}_{\mathbf{k}}^\eta + \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{k}}^\eta \tilde{\mathbf{Q}}_{-\mathbf{k}}^\eta \tilde{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}}^\eta \right]$ が得られるので、独立な $3N$ 個のモードの和として表すことができる。ここから正準量子化もこれまでの手順と同様に可能である。また単に原子を一様に動かす $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}=0}^\gamma$ の変位に対しては弾性エネルギーはゼロでなければならないので、 $D_{\mathbf{k}=0}^{\gamma\gamma'} = 0$ である。これより $\omega_{\mathbf{k}=0}^\eta = 0$ なので、 $\omega_{\mathbf{k}}^\eta$ は最低次で \mathbf{k} の成分に線形である。

$\omega_k = \omega_k = vk$ と近似してしまおう。前節の結果を用いれば、内部エネルギーは

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=x,y,z} \left(\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=x,y,z} \left(f_{B0}(\hbar \omega_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \right) \\ &= 3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(f_{B0}(\hbar \omega_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.103)$$

と与えられる。以降では、この式の温度に依存しないゼロ点振動の部分を U_0 としておく。

次に問題となるのは波数 \mathbf{k} をどのように計算するかということである。式 (2.101) にあるとおり、波数は、整数の組を用いて $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ と離散化されている。ここで、たとえば、 k_x の和に注目すると、ある k_x の関数 f に対して

$$\sum_{k_x} f(k_x) = \sum_{n=0, \pm 1, \pm 2, \dots} f(k_n) = \frac{1}{\Delta k} \sum_{n=0, \pm 1, \pm 2, \dots} f(k_n) \Delta k \quad (2.104)$$

とかける。ここで、 $k_n = 2\pi n/L$ 、 $\Delta k = 2\pi/L$ とした。これは、 $f(k_n) \Delta k$ からなる矩形の和であることに他ならないので、 $L \rightarrow \infty$ では、

$$\frac{1}{\Delta k} \sum_{n=0, \pm 1, \pm 2, \dots} f(k_n) \Delta k = \frac{L}{2\pi} \int f(k) dk \quad (2.105)$$

となる。よって、波数 \mathbf{k} の和は

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \quad (2.106)$$

と積分に置き換えて計算する。

上記の結果を用いると、熱力学極限では、

$$U - U_0 = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \hbar \omega_{\mathbf{k}} f_{B0}(\hbar \omega_{\mathbf{k}}) \quad (2.107)$$

となる。式 (2.101) より、波数 k_x, k_y, k_z は $[-\pi/a, \pi/a]$ の範囲しか取り得ないが、前述の通り波数が有限の範囲になることと角振動数に上限があることは結びついているので、この積分範囲を k から $\omega = vk$ に変数変換した後で、 ω の取りうる範囲である 0 から ω_D に置き換えてしまおう。

$$\begin{aligned} U - U_0 &\simeq 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int 4\pi k^2 dk \hbar \omega_{\mathbf{k}} f_{B0}(\hbar \omega_{\mathbf{k}}) \\ &\simeq \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^2}{v^3} \hbar \omega f_{B0}(\hbar \omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \end{aligned} \quad (2.108)$$

ここで、格子振動のモードの数は $3N$ である ($\sum_{\mathbf{k}}$ が N 個で振動方向が 3 個) から、この近似の範囲内で、

$$3N = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=x,y,z} 1 \simeq \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^2}{v^3} = \frac{V \omega_D^3}{2\pi^2 v^3} \quad (2.109)$$

となる。ここで、

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N v^3}{V} \right)^{1/3} \quad (2.110)$$

は **Debye 振動数** と呼ばれる。この Debye 振動数は、結晶が連続体ではなく粒子からなっているために振動モードの数に上限があることに由来しており、別の言葉で言えば、図 2.3 に示すように、波長がゼロの一樣な振動と格子定数と一致する振動が区別できないことから、波数が $2\pi/a$ 以上の波が存在しないということに由来している。この結果を用いると、式 (2.108) は

$$U - U_0 \simeq \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad (2.111)$$

と表せる。さらに、Debye 温度 θ_D を

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (2.112)$$

によって定義し、 $x = \beta\hbar\omega$ と変数変換すれば、

$$U - U_0 \simeq 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.113)$$

が得られる^{*9}。この積分を実行するのは難しいので、系の温度が Debye 温度 θ_D に比べて十分高いか、十分低い場合の 2 つの場合に分けて考えてみる。

まずは、高温極限の場合を考えると、 $T \gg \theta_D$ であり、式 (2.113) の積分範囲の上限が $\theta_D/T \ll 1$ となるので、この積分変数 x を 0 周りで展開することができる。 $e^x - 1 \simeq x$ なので、

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \simeq \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \quad (2.114)$$

なので、 $T \gg \theta_D$ に対して、

$$U - U_0 \simeq 3Nk_B T, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \simeq 3Nk_B \quad (2.115)$$

となり、高温極限で古典統計力学における等分配

則を再現する (Dulong-Petit の法則)。この結果を図 2.6 に図示した。

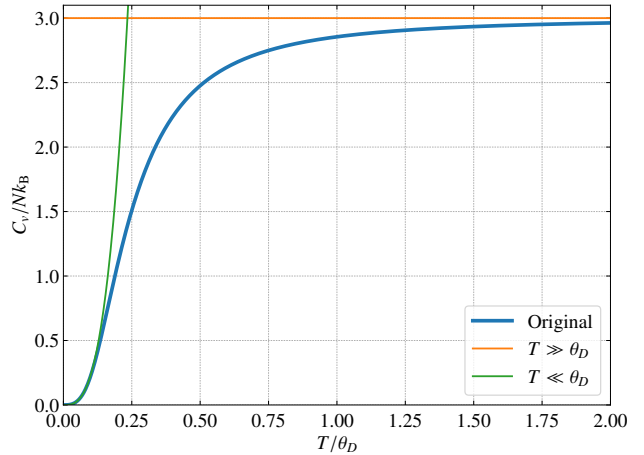


図 2.6 Debye 模型の比熱の温度依存性と高温極限および低温極限での振る舞い。

^{*9}定積熱容量は式 (2.111) を微分することで、 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \simeq \frac{9Nk_B\beta^2\hbar^2}{4\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4}{\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)} d\omega = \frac{9Nk_B}{4} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{\sinh^2 x/2} dx$ となる。

一方で低温 ($T \ll \theta_D$) においては、式 (2.113) の積分上限を無限大として近似することができ、積分が実行できる。

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (2.116)$$

この式から

$$U - U_0 \simeq \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta_D^3}, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \simeq \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (T \ll \theta_D) \quad (2.117)$$

となり、比熱が T^3 に比例する。この結果を図 2.6 に図示した。この温度依存性は、調和振動子の量子化からきており、本質的に量子力学的効果である。また、これは Debye の T^3 則と呼ばれ、結晶に由来する比熱の温度依存性として重要である。

補足として、図 2.5 に示すような、縦波 (速度 v_l) と横波 (速度 v_t) の違いを考えるとすると、3 つの振動方向のうち、1 つが縦波、2 つが横波となり、 $\frac{3}{v^3} \rightarrow \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$ のように変更される。式 (2.110) で与えられている Debye 振動数は、式 (2.109) を出発点として、

$$\omega_D = \left[\frac{18\pi^2 N}{V \left(1/v_l^3 + 2/v_t^3 \right)} \right]^{1/3} \quad (2.118)$$

となる。

2.3.3 電磁波の放射

2.3.3.1 電磁場の量子化

次に電磁波について考えてみよう。Maxwell 方程式から、電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ と磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ は互いに誘起しながら波のように真空中を伝わるのが知られている。ここで、 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ となるベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ を導入すると、電場は、ベクトルポテンシャルの時間微分として、 $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ で与えられる。さらに、ベクトルポテンシャルに対して、Coulomb ゲージ

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.119)$$

を課すと、

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{A} \quad (2.120)$$

が得られる。 c は真空中での光の速さであり、この式は、電磁場が波として伝わる波動方程式を意味する。電磁波が結晶格子における振動の波 (フォノン) と以下の 2 点で異なる。1 つは、Coulomb ゲージによって、電磁場は 2 つの横波成分のみ持つことが示される点である。これは、ベクトルポテンシャルの Fourier 変換

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.121)$$

を式 (2.119) に代入すると、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}} = 0$ となり、波の進行方向と平行な方向の振動モードである縦波がゼロであることが示されるからである。2つ目は $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ の \mathbf{r} が連続変数であるため、波数 \mathbf{k} にフォノンの場合のように上限がないことがあげられる。

ここでは、電磁波の量子化は扱わないが、上記の点に注意すれば、結晶格子における振動の量子化と同じ手続きによって、調和振動子の集まりとして書くことができる。結果として、

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.122)$$

となる。ここで、 $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}| = ck$ であり、 λ は2つの横波成分を表す。また、波数は周期境界条件によって $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x などは整数) の無限個の離散値を取るという点で、格子振動の場合と異なる。このように、電磁場を調和振動子の集まりとして書いたときに、それを量子化して現れる準位を粒子と見なしたものを「光子」(photon) と呼ぶ。

2.3.3.2 Stefan-Boltzmann の法則

前節で得られた結果から、温度が T の容器の中に光子が熱平衡状態にある「光子気体」を考えて、まずはその内部エネルギーを計算してみよう。内部エネルギーは

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (2.123)$$

と書かれる。前述の通り、電磁場は調和振動子の集まりであり、それをカノニカル集団として考えれば、式 (2.78) で与えられるように、個数演算子の期待値は、化学ポテンシャルがゼロの Bose 分布関数 $f_{B0}(\hbar \omega_{\mathbf{k}})$ で与えられる。温度に依存しない上式の括弧内の第2項の寄与(ゼロ点振動エネルギー)を U_0 とすれば、

$$U - U_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \hbar \omega_{\mathbf{k}} f_{B0}(\hbar \omega_{\mathbf{k}}) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1} \quad (2.124)$$

のようになる。さらに、式 (2.106) にあるように波数和を積分に置き換えれば、

$$U - U_0 = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1} \quad (2.125)$$

となる。これは、熱励起された光子のエネルギーの平均値に他ならない。3次元の波数積分は、極座標表示として、 $\int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} = \int_0^{\infty} dk \int d\Omega k^2$ と書けるが、被積分関数は $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$ より波数の絶対値 $k = |\mathbf{k}|$ にのみ依存するので、

$$U - U_0 = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 \int d\Omega \frac{\hbar ck}{e^{\beta \hbar ck} - 1} = \frac{V}{4\pi^3 c^3} \int d\Omega \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (2.126)$$

となる。この式の最後で、 $\omega = ck$ への変数変換を行った。ここで、角度積分は $\int d\Omega = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta$ であるが、被積分関数は角度に依存しないので、

$$U - U_0 = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (2.127)$$

となる。最後に式 (2.116) の積分公式を用いれば、

$$U - U_0 = \frac{\pi^2 V}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (2.128)$$

が得られる。このように内部エネルギー (密度) が温度の 4 乗に比例することがわかり、これを **Stefan-Boltzmann の法則** と呼ぶ。

2.3.3.3 空洞放射

次に、光子気体が閉じ込められている容器に穴を開けて、そこから出てくる光のスペクトル強度を考えてみよう。穴から出てくる光はすべて容器内部から発せられるものとし、外部からきた光による反射の影響は無視する。これは、外部からの光はすべて吸収するという意味で、黒体と呼ばれる。放射強度は光子のエネルギーの流れに比例すると考える。図 2.7 のように、容器から発せられた光子が立体角 $d\Omega$ の領域で観測する検出器を用意し、その範囲の光を分光器を通して周波数分解 (スペクトル分解) して、 ω から $\omega + d\omega$ の範囲で観測したときの強度を $I(\omega)d\omega d\Omega$ と書くことにする。式 (2.126) における被積分関数は、微小区間 $d\omega d\Omega$ における光子のエネルギーを意味し、それに光子の速さ c をかけて体積 V で割れば、この区間における光子の密度エネルギーの流れとなる。よって、放射によるスペクトル強度 $I(\omega)$ は、

$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi^3 c^2} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (2.129)$$

となる。これを **Planck の法則** と呼ぶ (図 2.8 参照)。

このスペクトル分布において、最も強度が強い振動数 ω_{\max} は $\frac{dI(\omega)}{d\omega} = 0$ より、

$$\hbar \omega_{\max} = k_B T \times 2.821 \dots \quad (2.130)$$

となり、 ω_{\max} は温度に比例して大きくなることわかる。

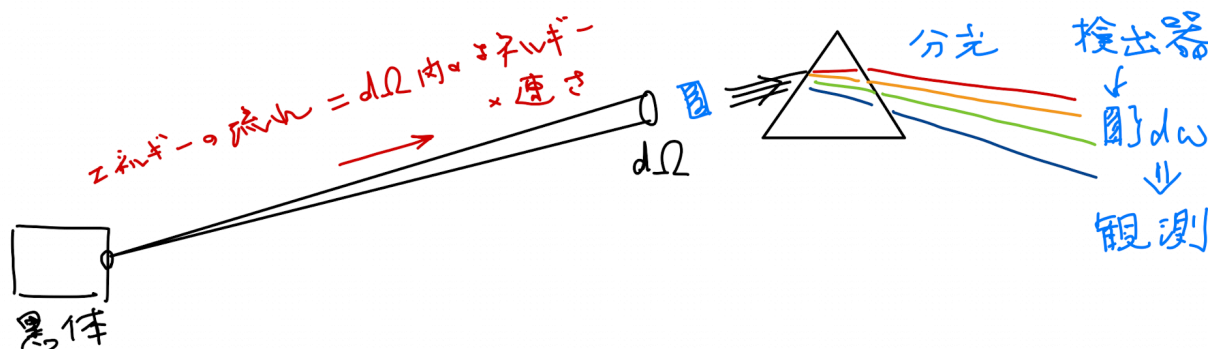


図 2.7 黒体から発せられる放射強度観測の模式図。観測するのは微小立体角 $d\Omega$ におけるエネルギーの流れを分光して ω から $\omega + d\omega$ の領域の強度として観測する。

次に、式 (2.129) の高温極限 (もしくは光の低周波数領域) を考えてみよう。 $k_B T \gg \hbar\omega$ の場合は、 $e^{\beta\hbar\omega} - 1 \simeq \beta\hbar\omega$ と近似されるので、

$$I(\omega) \simeq \frac{\omega^2}{4\pi^3 c^2} k_B T \quad (2.131)$$

となる。この結果は、量子力学的効果が現れずに振動モードあたりの平均エネルギーが $k_B T$ になるという古典極限による等分配則を反映したものとなっている。これを **Rayleigh-Jeans の法則** と呼ぶ (図 2.8 参照)。

逆に、光の高周波数 (高エネルギー) 領域を考えると、 $k_B T \ll \hbar\omega$ であり、Bose 分布関数は $(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \simeq e^{-\beta\hbar\omega}$ のように Boltzmann 分布で書き表される。すなわち、光子は連続的なエネルギーを持つ古典的な粒子として振る舞うことになる。このとき、式 (2.129) は

$$I(\omega) \simeq \frac{1}{4\pi^3 c^2} \hbar\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} \quad (2.132)$$

と近似される。この式は、**Wien の法則** と呼ばれ、歴史的には、Planck の法則より前に知られていた (図 2.8 参照)。その後、Planck は、Rayleigh-Jeans と Wien の式をうまくつなぎ、実験で得られていた放射のスペクトル分布をうまく説明できる式である Planck の輻射公式 (2.129) を見いだした。この式は、光の励起が連続的なエネルギーではなく $\hbar\omega$ で離散化されていて、 $e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + e^{-3\beta\hbar\omega} + \dots = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ となることを意味している。このことは、量子力学の形成に大きな影響を与えたとされている。

話を Wien の法則に戻すと、式 (2.132) が最大となる振動数は $\hbar\omega_{\max} = 3k_B T$ となる。Wien の法則が Planck の法則に先立っていたので、スペクトル強度の最大振動数が温度に比例するという法則は、Wien の変位則と呼ばれる。

2.3.3.4 放射圧

次に、内部エネルギーや個数演算子の期待値以外の熱力学量を求めてみることにしよう。ここでは特に圧力に注目する。今、電磁波の放射の問題を調和振動子の集まりとして、カノニカル集団として計算していた。そのため、自由エネルギーから求めるのが正統な方法だろう。 N 個の同一の振動数 ω を持つ独立な調和振動子の集まりにおいては、分配関数は式 (2.75) のように与えられるが、光子気体の場合には、振動数が波数に依存するため、分配関数は、

$$Z = \prod_k \prod_{\lambda=1,2} z_k \quad (2.133)$$

となる。ここで、 z_k は振動数 ω_k を持つ調和振動子の分配関数であり、

$$z_k = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega_k}{2}} \quad (2.134)$$

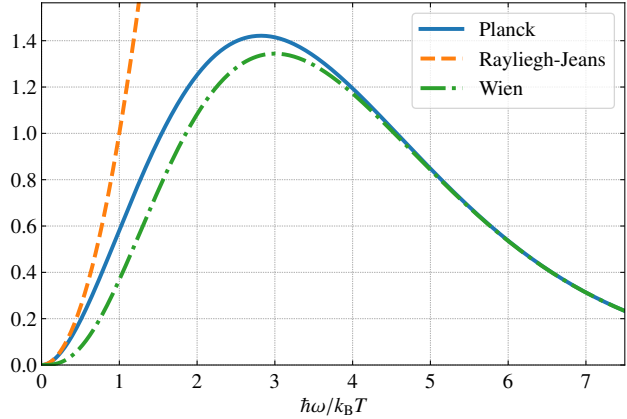


図 2.8 式 (2.129) の Planck、式 (2.131) の Rayleigh-Jeans、式 (2.132) の Wien の放射の式を光のエネルギー $\hbar\omega$ でプロットしたもの。Planck の式は、低振動数側で Rayleigh-Jeans の ω^2 、高振動数側で Wien の式の $\omega^3 e^{\beta\hbar\omega}$ に合致する。

で与えられる。

よって、自由エネルギーは、

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \ln z_{\mathbf{k}} \quad (2.135)$$

で計算できる (電磁波の場合は連続媒質なので波数の和に上限がなく、無限個の調和振動子の集合と見なすことができる)。これを体積で微分すれば、圧力になる、すなわち、 $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ であるが、上の式には体積はあらわに含んでいないように見える。ところで、波数 \mathbf{k} の和は、 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) = 2\pi V^{-1/3}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x などは整数) でとることになっている。そのため、これを通して、体積の依存性が入ってくる。具体的には、 $\omega_{\mathbf{k}} = ck = 2\pi c V^{-1/3} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ から

$$\frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}}{\partial V} = -\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{3V} \quad (2.136)$$

が得られる。これを用いると、

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \frac{\partial \ln z_{\mathbf{k}}}{\partial V} = k_B T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}}{\partial V} \frac{\partial \ln z_{\mathbf{k}}}{\partial \omega_{\mathbf{k}}} = -\frac{k_B T}{3V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \omega_{\mathbf{k}} \frac{\partial \ln z_{\mathbf{k}}}{\partial \omega_{\mathbf{k}}} \quad (2.137)$$

となる。ところで、式 (2.134) より $\ln z_{\mathbf{k}}$ は $\beta \omega_{\mathbf{k}}$ の関数であるから、 $\frac{\partial \ln z_{\mathbf{k}}}{\partial \omega_{\mathbf{k}}} = \frac{\beta}{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \ln z_{\mathbf{k}}}{\partial \beta}$ なので、

$$p = -\frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1,2} \frac{\partial \ln z_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} = -\frac{1}{3V} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{U}{3V} \quad (2.138)$$

が得られる。この結果から、圧力は内部エネルギー密度の 1/3 に等しいことがわかり、これを**放射圧**と呼ぶ。

2.4 自由粒子集団の性質

この章では、量子力学に従う自由粒子の熱力学的性質を調べる。

2.4.1 粒子密度

2.4.1.1 1 粒子系

簡単のため、周期境界条件を持つ $V = L^3$ の大きさの立方体に質量 m の自由粒子が 1 つ入っている量子力学的な系をカノニカル集団で考える。このとき、密度演算子の空間部分の行列要素 $\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle$ を求めてみることにしよう。§2.1.1.1 で導入した通り、固有波動関数およびエネルギーは

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.139)$$

によって与えられる。今後は簡単化のため、前述のように自由粒子の固有ケット $\varphi_{\mathbf{k}}$ を $|\mathbf{k}\rangle$ と書くことにする。すなわち、 $\hat{H}|\mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle$ であるとする。 $|\mathbf{k}\rangle$ はハミルトニアン \hat{H} の固有状態であるので、この状態に対する密度演算子の行列要素は

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\rho} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{Z} \langle \mathbf{k} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{Z} \langle \mathbf{k} | e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.140)$$

のように対角的になる。また分配関数は

$$Z = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \quad (2.141)$$

となる。波数は周期境界条件によって $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x などは整数) の無限個の離散値を取る。波数の和は式 (2.106) で積分範囲を $-\infty$ から ∞ にしたもののである

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \quad (2.142)$$

で計算できる。これを用いると分配関数は

$$Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (2.143)$$

ここで、

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.144)$$

は**熱的 de Broglie 波長**と呼ばれている。

さらに、密度演算子の行列要素を計算すると

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \hat{\rho} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')^* e^{-\beta \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}} \\
 &= \frac{1}{Z} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}} \\
 &= \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k} + \frac{im(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\beta \hbar^2} \right)^2 - \frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right] \\
 &= \frac{1}{Z} \frac{1}{\lambda_T^3} \exp \left[-\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right] = \frac{1}{V} \exp \left\{ -\frac{\pi}{\lambda_T^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \quad (2.145)
 \end{aligned}$$

が得られる。対角要素は $\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{V}$ となり、一様な密度分布を与えている。一方で、非対角要素は $\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle$ 、有限温度において量子力学的不確定性によって、 \mathbf{r}' から \mathbf{r} に遷移する確率を示している。その広がりには熱的 de Broglie 波長 λ_T で決まることが上記の式から分かるだろう。このことは、 λ_T が有限温度において量子ゆらぎが顕在化する長さスケールであることを意味する。高温もしくは古典極限 $\hbar \rightarrow 0$ では $\lambda_T \rightarrow 0$ となり非対角要素はゼロになるが、低温では量子効果が顕著となることが理解できる。元々自由粒子の平面波を考えていたので、波動関数の広がりは無有限大であるので、 $T \rightarrow 0$ で $\lambda_T \rightarrow \infty$ となる。

2.4.1.2 2 粒子系

次に、2 粒子系における密度演算子を計算してみよう。1 粒子の場合と同様に、周期境界条件を持つ $V = L^3$ の大きさの立方体に自由粒子が 2 つ入っている量子力学的な系を考え、それぞれの粒子の座標を $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とすると、ハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} \quad (2.146)$$

と与えられる。式 (2.30) より $\hat{\mathcal{H}}|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle = (\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2})|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\rangle$ のような固有値方程式に従う。完全性条件は、式 (2.38) の用に与えられるので、状態和におけるトレースは $\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2} \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \cdots | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle$ によって過不足なく計算できる。これより、

$$Z = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2} \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2} \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2})} \quad (2.147)$$

さらに、規格化条件である式 (2.35) から 2 粒子の場合には、 $\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle = \frac{1 \pm \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}$ と書くことができるので、

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{1 \pm \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2} e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} \right)} \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k}_1 e^{-\beta \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m}} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k}_2 e^{-\beta \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m}} \pm \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} e^{-2\beta \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{V^2}{\lambda_T^6} \pm \frac{1}{2^{3/2}} \frac{V}{\lambda_T^3} \right) = \frac{1}{2} \frac{V^2}{\lambda_T^6} \left(1 \pm \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^3}{V} \right) \quad (2.148)
 \end{aligned}$$

のように計算できる。よって、 V が大きいとき両方は合致する。このことから、同じ状態を占有する場合の分配関数への寄与は小さいことがわかる。

次に、2 粒子状態 $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle$ に対する密度演算子の期待値を計算してみよう。

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \hat{\rho} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2} \frac{N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2} \frac{N_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2}}{2} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 \rangle \langle \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \frac{N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2^2} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} \right)} (\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle \pm \langle \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle) \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \frac{N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}{2} e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} \right)} \left| \sqrt{2} \Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{S, A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right|^2
 \end{aligned} \tag{2.149}$$

ここで、

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{S, A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2N_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}}} (\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1)) \tag{2.150}$$

なので、

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \hat{\rho} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} \right)} \frac{1}{2} |\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1)|^2 \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} \right)} \frac{1}{2V^2} |e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} \pm e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_1}|^2 \\
 &= \frac{1}{Z} \frac{V^2}{(2\pi)^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k}_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k}_2 e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} \right)} \frac{1}{2V^2} (2 \pm 2e^{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}) \\
 &= \frac{1}{Z \lambda_T^6} \left[1 \pm \exp \left\{ -\frac{2\pi}{\lambda_T^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \right\} \right] = \frac{2}{V^2} \left(1 \pm \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^3}{V} \right)^{-1} \left[1 \pm \exp \left\{ -\frac{2\pi}{\lambda_T^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \right\} \right] \\
 &\simeq \frac{2}{V^2} \left[1 \pm \exp \left\{ -\frac{2\pi}{\lambda_T^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 \right\} \right]
 \end{aligned} \tag{2.151}$$

が得られる。この $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \hat{\rho} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle$ は 2 つの粒子が \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 にいる確率密度を表している。古典極限である $\hbar \rightarrow 0$ や高温極限では、熱的 de Broglie 波長 λ_T がゼロに近づき、この量は粒子の統計性によらずに $2/V^2$ に漸近する。また、粒子密度が十分低く、 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ が熱的 de Broglie 波長 λ_T より十分大きければ、同様に量子力学に起因した統計性は失われることになる。一方で、 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ が熱的 de Broglie 波長 λ_T に近づくと、Bose 粒子と Fermi 粒子の違いが顕在化してくる。Fermi 粒子の場合には、2 つの粒子が近づいたときに確率密度は低くなる。これは同一の量子状態を取ることができない Pauli の排他律に起因するものであり、相互作用がないにもかかわらず、「斥力」的な効果が存在することを意味している。一方で、Bose 粒子の場合には、粒子が $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ が熱的 de Broglie 波長 λ_T 程度になると古典的な場合に比べてその確率密度は高くなる。これは、Bose 粒子同士には相互作用がないにもかかわらず「引力」のような互いに引きつけ合う効果が働いているとみることができる。後で示すように、Bose 粒子では低温で熱的 de Broglie 波長 λ_T が伸びてきた場合に、粒子が基底状態に凝集するような相転移が生じる。これは **Bose-Einstein 凝縮** と呼ばれ、相互作用がなくても粒子の統計性だけで生じる顕著な現象である。

2.4.2 粒子数表示

ここまでで2粒子系の分配関数を求めることができたので、 N 粒子系への拡張も $|\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\rangle$ を導入すれば可能のように見える。しかし、実際に N 粒子系の分配関数を計算しようとすると、規格化因子による寄与がかなり煩雑であることがわかれると思う。そこで、ここでは、波数表示をやめて、波数で指定される1粒子量子状態を占有する粒子数を用いて表記する方法を導入することにしよう。

Bose 粒子と Fermi 粒子では、その統計性を起源とした大きな違いがある。最も顕著な点は、Fermi 粒子では2つ以上の粒子が同一の量子状態を取ることができない点である。これをみるために、簡単のため、波数が3つしかとらないと仮定する: $\mathbf{k} = \mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c$ 。このとき、同種の Bose 粒子が2ついる場合にとりうる量子状態は、

$$|\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_a\rangle, |\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_b\rangle, |\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_c\rangle, |\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b\rangle, |\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c\rangle, |\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_a\rangle \quad (2.152)$$

の6状態であり、Fermi 粒子の場合は、

$$|\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b\rangle, |\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c\rangle, |\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_a\rangle \quad (2.153)$$

の3状態である。波数で指定される量子状態を指定するこれら表示は、波動関数との関係を議論する上ではわかりやすいが、一方で統計平均を計算する際には、Pauli の排他律を考慮しなければいけないなど、煩雑な部分がある。そのため、上記の2粒子状態を、波数で指定される各量子状態の占有する数 $n_{\mathbf{k}_a}, n_{\mathbf{k}_b}, n_{\mathbf{k}_c}$ で指定することにする。具体的には、3つの量子状態をもつ多粒子状態を $|n_{\mathbf{k}_a}, n_{\mathbf{k}_b}, n_{\mathbf{k}_c}\rangle$ で表現する。これを用いると Bose 粒子の場合は、

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_a\rangle &= |2, 0, 0\rangle, & |\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_b\rangle &= |0, 2, 0\rangle, & |\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_c\rangle &= |0, 0, 2\rangle, \\ |\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b\rangle &= |1, 1, 0\rangle, & |\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c\rangle &= |0, 1, 1\rangle, & |\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_a\rangle &= |1, 0, 1\rangle \end{aligned} \quad (2.154)$$

となり、Fermi 粒子の場合は、

$$|\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b\rangle = |1, 1, 0\rangle, \quad |\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c\rangle = |0, 1, 1\rangle, \quad |\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_a\rangle = |1, 0, 1\rangle \quad (2.155)$$

となり、Bose 粒子と Fermi 粒子の違いは、 $n_{\mathbf{k}_\nu}$ ($\nu = a, b, c$) が2以上を取りうるかの違いに帰着する。すなわち、Fermi 粒子の場合には、 $n_{\mathbf{k}_\nu} = 0, 1$ の2値しか取り得ない。このような各量子状態を占有する数で指定した多粒子状態の表現を、(粒子) 数状態もしくは **Fock 状態** と呼ぶ。

次に固有エネルギーを考える。2粒子の場合には、固有エネルギーは $E_{\mathbf{k}_l, \mathbf{k}_{l'}} = \varepsilon_{\mathbf{k}_l} + \varepsilon_{\mathbf{k}_{l'}}$ で与えられるから、量子状態の占有数 $n_{\mathbf{k}_a}, n_{\mathbf{k}_b}, n_{\mathbf{k}_c}$ を用いれば、

$$E_{n_{\mathbf{k}_a}, n_{\mathbf{k}_b}, n_{\mathbf{k}_c}} = \sum_{\nu=a,b,c} \varepsilon_{\mathbf{k}_\nu} n_{\mathbf{k}_\nu} \quad (2.156)$$

と書くことができる。これを再現するには、ハミルトニアンを

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\nu=a,b,c} \varepsilon_{\mathbf{k}_\nu} \hat{n}_{\mathbf{k}_\nu} \quad (2.157)$$

とおけばよい。ここで、 $\hat{n}_{\mathbf{k}_\nu}$ は Fock 状態 $|n_{\mathbf{k}_a}, n_{\mathbf{k}_b}, n_{\mathbf{k}_c}\rangle$ を固有状態とする粒子数演算子で、たとえば、

$$\hat{n}_{\mathbf{k}_a} |n_{\mathbf{k}_a}, n_{\mathbf{k}_b}, n_{\mathbf{k}_c}\rangle = n_{\mathbf{k}_a} |n_{\mathbf{k}_a}, n_{\mathbf{k}_b}, n_{\mathbf{k}_c}\rangle \quad (2.158)$$

などを満たす。このような表現は、全体の粒子数を固定した系での計算は苦手である一方で、多粒子への拡張は容易にできることがわかる。すなわち、すべての粒子数を含む空間での完全性は Bose 粒子の場合は

$$\sum_{n_{k_a}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_b}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_c}=0}^{\infty} |n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}\rangle \langle n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}| = 1 \quad (2.159)$$

であり、Fermi 粒子の場合は、

$$\sum_{n_{k_a}=0}^1 \sum_{n_{k_b}=0}^1 \sum_{n_{k_c}=0}^1 |n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}\rangle \langle n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}| = 1 \quad (2.160)$$

となる。また、直交条件は

$$\langle n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c} | n'_{k_a}, n'_{k_b}, n'_{k_c} \rangle = \delta_{n_{k_a}, n'_{k_a}} \delta_{n_{k_b}, n'_{k_b}} \delta_{n_{k_c}, n'_{k_c}} \quad (2.161)$$

のようにシンプルな形でかけるので、状態和は容易に計算することができる。それを用いて、次の節では、粒子数を固定しない集団であるグランドカノニカル集団を用いて大分配関数を計算することにしよう。

2.4.3 分布関数

前節で説明した通り、Fock 状態を用いた場合には、粒子数を固定して状態和を取るには $\sum_{\nu} n_{k_{\nu}} = N^{*10}$ なる条件が必要であるが、これを計算に取り入れるのは非常に困難である。そのため、粒子数固定の条件を取り去ったグランドカノニカル集団を用いて計算を行う。

粒子数表示でのハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\nu} \varepsilon_{k_{\nu}} \hat{n}_{k_{\nu}} \quad (2.162)$$

であり、粒子数演算子は

$$\hat{N} = \sum_{\nu} \hat{n}_{k_{\nu}} \quad (2.163)$$

と与えられる。

これを用いれば、Bose 粒子系の大分配関数は、

$$\begin{aligned} \Xi_B &= \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})}] = \sum_{n_{k_a}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_b}=0}^{\infty} \cdots \langle n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}, \dots | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})} | n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}, \dots \rangle \\ &= \sum_{n_{k_a}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_b}=0}^{\infty} \cdots \exp \left[-\beta \sum_{\nu} (\varepsilon_{k_{\nu}} - \mu) n_{k_{\nu}} \right] \\ &= \sum_{n_{k_a}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{k_a} - \mu) n_{k_a}} \times \sum_{n_{k_b}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{k_b} - \mu) n_{k_b}} \times \cdots = \prod_{\nu} \left[\sum_{n_{k_{\nu}}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{k_{\nu}} - \mu) n_{k_{\nu}}} \right] \end{aligned} \quad (2.164)$$

^{*10}和はすべての量子状態(境界条件から許される波数)で取る。すなわち、今まで $\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = N$ と書いていたものに対して、離散的な波数のラベルを明示したものになっている。

となる。ここで、すべての ν に対して $\varepsilon_{k_\nu} - \mu > 0$ であれば、占有数 n_{k_ν} に関する和が収束し、等比数列の和の公式が適用できる。すなわち、最低エネルギーを ε_0 とすれば $\varepsilon_0 > \mu$ が収束の条件である。初項 a 公比 $r (< 1)$ の無限和の公式は $a + ar + ar^2 + \dots = \frac{a}{1-r}$ なので

$$\Xi_B = \prod_{\nu} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{k_\nu} - \mu)}} \quad (2.165)$$

が得られる。

つぎに Fermi 粒子系の場合を考えてみる。この場合、各状態を占有する粒子数の最大値は 1 なので、

$$\begin{aligned} \Xi_F &= \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}] = \sum_{n_{k_a}=0}^1 \sum_{n_{k_b}=0}^1 \dots \langle n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}, \dots | e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} | n_{k_a}, n_{k_b}, n_{k_c}, \dots \rangle \\ &= \sum_{n_{k_a}=0}^1 \sum_{n_{k_b}=0}^1 \dots \exp \left[-\beta \sum_{\nu} (\varepsilon_{k_\nu} - \mu) n_{k_\nu} \right] \\ &= \sum_{n_{k_a}=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_{k_a} - \mu)n_{k_a}} \times \sum_{n_{k_b}=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_{k_b} - \mu)n_{k_b}} \times \dots \end{aligned} \quad (2.166)$$

だから

$$\Xi_F = \prod_{\nu} [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{k_\nu} - \mu)}] \quad (2.167)$$

となる。Bose 粒子系とは異なり、Fermi 粒子の場合には化学ポテンシャルに対する制限はかからない。

ここまでで得られた大分配関数を用いて、粒子数の平均値 $\langle \hat{N} \rangle$ を計算してみよう。式 (1.41) から、Bose 粒子系の場合は、

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_B = -k_B T \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_{k_\nu} - \mu)}] \\ &= \sum_{\nu} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_\nu} - \mu)} - 1} \equiv \sum_{\nu} f_B(\varepsilon_{k_\nu}) \end{aligned} \quad (2.168)$$

であり、Fermi 粒子系の場合は、

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_F = k_B T \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{k_\nu} - \mu)}] \\ &= \sum_{\nu} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_\nu} - \mu)} + 1} \equiv \sum_{\nu} f_F(\varepsilon_{k_\nu}) \end{aligned} \quad (2.169)$$

となる。ここで、 $f_B(\varepsilon)$ と $f_F(\varepsilon)$ はそれぞれ **Bose 分配関数**、**Fermi 分布関数**と呼ばれ、

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (2.170)$$

$$f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (2.171)$$

で与えられる。

Bose 分布関数と Fermi 分布関数の化学ポテンシャル依存性と温度依存性を図 2.9 に示す。Bose 分布関数は $\varepsilon > \mu$ でのみ定義されることに注意する。これは、状態和が収束するための条件に由来するものである。また、Fermi 分布関数は絶対零度 $T = 0$ において、 $f_F(\varepsilon) \rightarrow \theta(\mu - \varepsilon)$ のような階段関数となる、すなわち、 $\varepsilon < \mu$ の領域で 1、 $\varepsilon > \mu$ で 0 となる関数になっている。これは、Fermi 粒子は化学ポテンシャルまで粒子が占有する状態が基底状態として実現することを意味する。

ここから、Fermi 分布関数の性質をもう少し掘り下げてみよう。Fermi 分布関数 $f_F(\varepsilon)$ に対して

$$f_F(\mu + \delta) = \frac{1}{e^{\beta\delta} + 1} = 1 - \left(1 - \frac{1}{e^{\beta\delta} + 1}\right) = 1 - \frac{1}{e^{-\beta\delta} + 1} = 1 - f_F(\mu - \delta) \quad (2.172)$$

となる。この結果から、Fermi 分布関数は $(\mu, 1/2)$ を中心として 180 回転したときに対称性を有することがわかる。物理的には、有限温度においては、化学ポテンシャルより低い粒子が化学ポテンシャルより高い位置に熱励起されることを意味している。

また、Fermi 分布関数の微分は、

$$\begin{aligned} -\frac{df_F}{d\varepsilon} &= \beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \frac{1}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} \\ &= \beta f_F(1 - f_F) \end{aligned} \quad (2.173)$$

と計算できる。これは、図 2.10 で示すように μ まわりでピーク構造をとり、その幅は $k_B T$ ほどである。Fermi 粒子の分布関数が有限温度で変化する領域は μ まわりの $k_B T$ ほどの範囲であり、それ以外はほとんど変化しないことがわかる。さらに、 $T = 0$ において Fermi 分布関数は、階段関数 $\theta(x)$ を用いて $\theta(\mu - \varepsilon)$ となる。一般に、

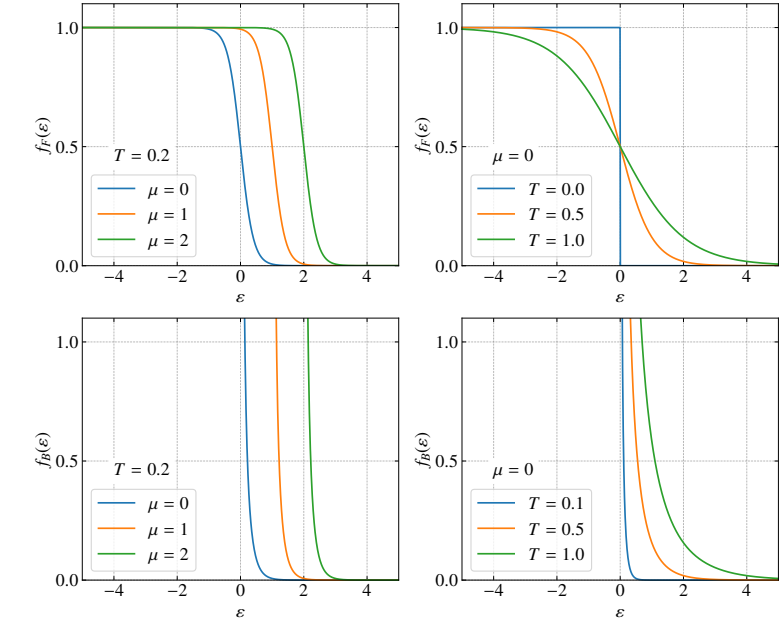


図 2.9 Bose 分布関数と Fermi 分布関数の化学ポテンシャル依存性と温度依存性。

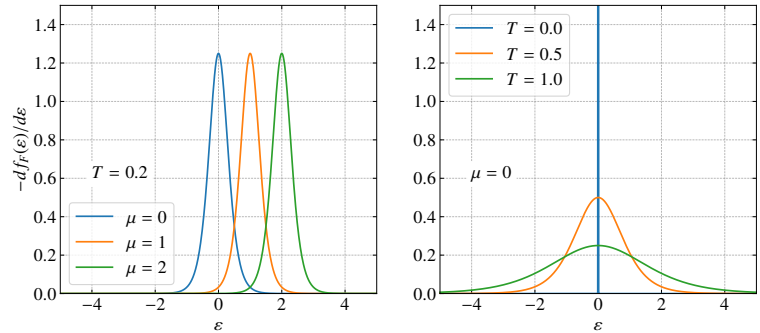


図 2.10 Fermi 分布関数のエネルギー微分 $-\frac{df_F}{d\varepsilon}$ の化学ポテンシャル依存性と温度依存性。

$$\frac{d}{dx} \theta(x - x') = \delta(x - x') \quad (2.174)$$

であるから絶対零度での Fermi 分布関数の微分は

$$-\frac{df_F}{d\varepsilon} = \delta(\varepsilon - \mu) \quad (2.175)$$

のようにデルタ関数となることに注意する。

最後に、§2.3 で説明した調和振動子集団との関係についてコメントする。調和振動子集団のハミルトニアンである式 (2.73) は、自由粒子集団の粒子数表示でのハミルトニアンである式 (2.162) とゼロ点振動の寄与を除いて一致しているように見える。特に、Bose 粒子の場合には同一の量子状態にいくらかでも占有できるので、形式上ほぼ同じである。しかしながら、§2.3 で説明したとおり、調和振動子集団では励起状態の量子化されたエネルギー準位を「粒子」と見なしているにすぎず、グランドカノニカル集団を適用して化学ポテンシャルによって「全粒子数」 $\langle \hat{N} \rangle$ を拘束することに意味はない。そのため、調和振動子集団における「粒子数分布関数」は化学ポテンシャルがゼロの Bose 分布関数となる。一方で、Fermi 粒子という電子や陽子、Bose 粒子でいう ^4He などは、孤立系を考えた場合には粒子数が変化しない。そのため、グランドカノニカル集団を考えた場合には、粒子数の平均値をある値に拘束するように Legendre 変換において化学ポテンシャルを導入しなければならない。このことは、Bose 粒子系において、後に述べる Bose-Einstein 凝縮が起こるかどうかに本質的な意味を持つ。

2.4.4 量子気体の熱力学量

ここから、理想量子気体の熱力学量の計算することを考えてみよう。ここまで計算では粒子数の不定性を許し、化学ポテンシャルを指定するグランドカノニカル集団で考えており、自然な変数は (T, V, μ) であることに注意する。このとき、式 (1.15) を用いて、 S, p, N が計算できる。また、内部エネルギーは、

$$U(T, V, \mu) = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{B/F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.176)$$

と分布関数を用いて表せる。ここでは、簡単のため、状態を指定するラベル ν での和を $\sum_{\mathbf{k}}$ とした。また、式 (2.168) および式 (2.169) より、粒子数は、

$$N(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{V, T} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_{B/F} = \sum_{\mathbf{k}} f_{B/F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.177)$$

と書ける。圧力は、式 (1.16) より、

$$p = -J/V = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi_{B/F} \quad (2.178)$$

となる。エントロピーも同様にして、

$$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k_B \ln \Xi_{B/F} + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi_{B/F} = k_B \ln \Xi_{B/F} - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_{B/F} \quad (2.179)$$

Bose 粒子の場合は、式 (2.165) を用いると、

$$\begin{aligned}
 S(T, V, \mu) &= k_B \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} \right] - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} \right] \\
 &= k_B \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[1 + \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \right] + \frac{1}{T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} \\
 &= k_B \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}})] + k_B \sum_{\mathbf{k}} \beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}})
 \end{aligned} \quad (2.180)$$

が得られる。ここで、 $f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = 1/(e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1)$ を $\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)$ について解くと、 $\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) = \ln[1 + f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}})] - \ln f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ が得られるので、

$$S(T, V, \mu) = -k_B \sum_{\mathbf{k}} \{f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \ln f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - [1 + f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}})] \ln [1 + f_B(\varepsilon_{\mathbf{k}})]\} \quad (2.181)$$

を得る。また、Fermi 粒子の場合も同様に

$$S(T, V, \mu) = k_B \ln \Xi_F - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi_F = -k_B \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 - f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}})] + k_B \sum_{\mathbf{k}} \beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.182)$$

となるが、 $f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = 1/(e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1)$ から $\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) = \ln[1 - f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}})] - \ln f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ であるので、

$$S(T, V, \mu) = -k_B \sum_{\mathbf{k}} \{f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \ln f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}}) + [1 - f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}})] \ln [1 - f_F(\varepsilon_{\mathbf{k}})]\} \quad (2.183)$$

を得る。さらに、式 (2.180) および式 (2.182) からエントロピーは

$$S(T, V, \mu) = k_B \ln \Xi_{B/F} + k_B \sum_{\mathbf{k}} \beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) f_{B/F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.184)$$

と表すことができる。式 (2.176) と式 (2.177) を用いれば、

$$S = k_B \ln \Xi_{B/F} + \frac{U - \mu N}{T} \quad (2.185)$$

であるので、 $J = U - TS - \mu N$ を確認できる。

ところで、圧力は、

$$p = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi_{B/F} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \sum_{\mathbf{k}} \ln \xi_{\mathbf{k}; B/F} \quad (2.186)$$

と表すこともできる。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}; B} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}}$ 、 $\xi_{\mathbf{k}; F} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}$ である。2.3.3.4 節における計算と同様にして、波数 \mathbf{k} の和は、 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) = 2\pi V^{-1/3}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x などは整数) でとることになっており、これを通して、体積の依存性が入ってくことに注意する。すなわち、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ に V 依存性が含まれるので、

$$p = k_B T \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial V} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \ln \xi_{\mathbf{k}; B/F} = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial V} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_{\mathbf{k}; B/F} = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial V} f_{B/F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.187)$$

となる。途中の変形で、 $\xi_{k;B/F}$ が $(\varepsilon_k - \mu)$ の関数であることを用いた。自由粒子を考えると、 $\varepsilon_k \propto |\mathbf{k}|^2 \propto V^{-2/3}$ であるので、

$$\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} = -\frac{2\varepsilon_k}{3V} \quad (2.188)$$

がわかる。よって、

$$p = \sum_k \frac{2\varepsilon_k}{3V} f_{B/F}(\varepsilon_k) = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (2.189)$$

を得る。

2.4.5 量子気体の熱力学量を計算する際の注意点

ここまで計算では粒子数の不定性を許し、化学ポテンシャルを指定するグランドカノニカル集団で考えていることに注意が必要である。このとき、自然な変数は (T, V, μ) であり、 $N = \langle \hat{N} \rangle$ は化学ポテンシャルの関数であるように、 U も (T, V, μ) の関数である。一方で、実際の系は、粒子浴に接した化学ポテンシャル一定の系を考えるわけではなく、箱に閉じ込められた粒子数一定の系を考えることがほとんどである。この場合は、例えば、式 (1.48) に与えた等温圧縮率の表式のように、粒子数固定の表式と粒子数が化学ポテンシャルの関数である表式の間を結ぶ熱力学関係式を用いるのが一つのやり方である。具体的に、等温圧縮率 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N}$ を評価してみよう。式 (1.49) から、圧縮率は粒子数の揺らぎと

$$\kappa = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{\beta V}{N^2} \left(\langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2 \right) \quad (2.190)$$

の関係がある。ここで、化学ポテンシャルを変えたときの粒子数の変化分は

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_v \frac{\partial f_{B/F}(\varepsilon_{k_v})}{\partial \mu} = \begin{cases} \sum_v f_B(\varepsilon_{k_v})(1 + f_B(\varepsilon_{k_v})) & \text{for bosons} \\ -\sum_v f_F(\varepsilon_{k_v})(1 - f_F(\varepsilon_{k_v})) & \text{for fermions} \end{cases} \quad (2.191)$$

と計算される。この式から、Bose 粒子系であれば、低エネルギーに一粒子準位がたくさんあればあるほど等温圧縮率が大きくなることがわかる。一方で Fermi 粒子系は、 $f_F(1 - f_F)$ が μ まわりでピーク構造をとるので、化学ポテンシャルまわりに一粒子準位がたくさんあればあるほど圧縮率が大きい。逆に、一粒子準位がほとんどないエネルギーに化学ポテンシャルがきた場合には、圧縮率が小さくなる。

別のやり方として、 $N = N(T, V, \mu)$ を μ について解いて、 $\mu = \mu(T, V, N)$ を求め、熱力学量を N の変数として考えることもできる。例えば、定積熱容量を計算しようとした場合、エントロピー $S(T, V, \mu) = -\left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}$ もしくは内部エネルギー $U = U(T, V, \mu)$ を温度微分することになるが、 N を変数として求めたい場合には、 $\mu = \mu(T, V, N)$ を代入して $U = U(T, V, N) = U(T, V, \mu(T, V, N))$ として

$$C_v(T, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (2.192)$$

から計算する必要がある。このとき、与えられた N にしようと μ を動かそうとすると、 μ は独立変数ではなく温度によっても変わってしまうので、熱容量を求めるときに $\mu(T, V, N)$ の温度微分も考慮しなければならない。

さらに粒子数を固定する場合には、自然な変数として (T, V, N) を選ぶことになるため、Helmholtz の自由エネルギーが最小となる状態が実現することにも注意する。

2.5 理想 Fermi-Dirac 気体

ここでは、Fermi-Dirac 統計に従う自由粒子系の性質を詳しく見ていくことにしよう。現実の系としては、例えば、金属中における自由電子の性質をよく説明することが知られている。

グランドポテンシャルは (2.167) より

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi_F = -k_B T \sum_k \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}] \quad (2.193)$$

であり、粒子数は、式 (2.171) で与えられる Fermi 分布関数 $f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$ を用いて、

$$N(T, V, \mu) = \sum_k f_F(\varepsilon_k) \quad (2.194)$$

で与えられる。また、内部エネルギーは式 (2.176) より

$$U(T, V, \mu) = \sum_k \varepsilon_k f_F(\varepsilon_k) \quad (2.195)$$

と書ける。ここで、状態を指定するラベル ν での和を \sum_k としている。この節では、Fermi 粒子だけ扱うので、添え字の F は落とすことにする。

§2.4.3 で見たように、Fermi 分布関数は、絶対零度において、化学ポテンシャル μ より低いエネルギーのみ 1 で、高いところは 0 の階段関数となる。これは、化学ポテンシャル μ よりエネルギーの低い準位のみ Fermi 粒子がひとつずつ占有していることを意味している。Fermi 粒子は Pauli の排他則よりひとつの量子状態にひとつしか占有できないので、エネルギーの低い状態から順に占有するしかない。有限温度では、化学ポテンシャル μ の近傍の $k_B T$ の範囲のみ Fermi 粒子は熱励起されることを見てきた。これは、 μ に比べて非常にエネルギーの低い準位の量子状態を熱励起しようとする、それを熱励起可能な $k_B T$ ほどの範囲にはすでに Fermi 粒子がいるので、Pauli の排他則より熱励起が阻害されるからである。これにより、低温では、化学ポテンシャル μ の近傍の粒子のみしか熱励起することができなくなる。このように絶対零度もしくは極低温では、熱的に励起可能な Fermi 粒子は著しく制限される。この性質を **Fermi 縮退**と呼ぶ。Fermi 縮退に由来して、Fermi 粒子は極低温で古典粒子とは全く異なる性質を発現することを以下で詳しく見ていく。

2.5.1 フェルミエネルギー

Fermi 粒子系では、絶対零度において化学ポテンシャル μ で 1 から 0 に飛び、有限温度においてはこの近傍の粒子のみが熱励起され熱力学的性質に寄与する。絶対零度における化学ポテンシャル μ は **Fermi エネルギー**と呼ばれ、 ε_F と書くことにする。粒子数 N は、絶対零度において Fermi エネルギー以下にある状態の数に等しい。

2.5.2 状態密度

グランドポテンシャルや粒子数を式 (2.193) や式 (2.194) から計算しようとする、状態に関する和 (波数和) を評価する必要がある。一方で、和の中には波数は直接現れず、エネルギー ε_k を通じて波数依

存することになっている。そのため、 \mathbf{k} の和からエネルギーの和 (積分) へと変数変換した方が計算しやすいだろう。エネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ の適当な関数を $X(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ としたとき、

$$\sum_{\mathbf{k}} X(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.196)$$

を計算したいとする。これまで、周期境界条件のもとでこの和を実行してきた方法を概観してみよう。3次元を仮定し、波数は周期境界条件によって $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x などは整数) の離散値をとるとき、 $L \rightarrow 0$ の極限では式 (2.106) より、

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \quad (2.197)$$

の置き換えができる。 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ で与えられるように波数の大きさのみに依存するのであれば、

$$\sum_{\mathbf{k}} X(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} X(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \times 4\pi k^2 dk \quad (2.198)$$

となる。さらに、 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ に変数変換すれば、 $d\varepsilon = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$ より、

$$\sum_{\mathbf{k}} X(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} X(\varepsilon) \times 4\pi \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} \frac{m}{\hbar^2} d\varepsilon = 2\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} X(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.199)$$

が得られる。

この方法は、波数の絶対値 k からエネルギー ε へ変数変換できることを前提としており、エネルギーが波数の長さだけでなくその方向に依存する場合には、このやり方は使えない。より一般的には、状態密度 $D(\varepsilon)$ を以下のようにエネルギーが $\varepsilon < \varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon + d\varepsilon$ の範囲にある状態の数 (波数での和の数) として以下のように定義する。

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \sum_{\mathbf{k}: \varepsilon < \varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon + d\varepsilon} 1 \quad (2.200)$$

これを使えば、

$$\sum_{\mathbf{k}} X(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\varepsilon} \sum_{\mathbf{k}: \varepsilon < \varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon + d\varepsilon} X(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\varepsilon} \sum_{\mathbf{k}: \varepsilon < \varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon + d\varepsilon} X(\varepsilon) = \int d\varepsilon \frac{1}{d\varepsilon} \sum_{\mathbf{k}: \varepsilon < \varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon + d\varepsilon} X(\varepsilon) = \int X(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.201)$$

となって、エネルギーの積分に変えることができる。ここでの積分記号は波数の中にある $d\varepsilon$ に対して取るものである。一方で、式 (2.200) の定義のままだと、 $D(\varepsilon)$ は計算しづらいので、状態数 $\Omega(\varepsilon)$ を、 ε よりエネルギーの低い状態の数として

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}: \varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon} 1 \quad (2.202)$$

として導入すると、 $D(\varepsilon)d\varepsilon = \Omega(\varepsilon + d\varepsilon) - \Omega(\varepsilon)$ なので、

$$D(\varepsilon) = \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (2.203)$$

	1 次元	2 次元	3 次元 ($V = L^3$)	n 次元
状態密度 $D(\varepsilon)$	$L \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}$	$\frac{L^2 m}{2\pi \hbar^2}$	$2\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$	$\frac{n V_n(L)}{2} \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{n/2} \varepsilon^{n/2-1}$
スピン縮退が ある場合の $D(\varepsilon)$	$2L \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}$	$\frac{L^2 m}{\pi \hbar^2}$	$4\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$	$n V_n(L) \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{n/2} \varepsilon^{n/2-1}$
上記の $D(\varepsilon)$ の ε_F を用いた表現	$\frac{N}{2\varepsilon_F^{1/2}} \varepsilon^{-1/2}$	$\frac{N}{\varepsilon_F}$	$\frac{3N}{2\varepsilon_F^{3/2}} \sqrt{\varepsilon}$	$\frac{nN}{2\varepsilon_F^{n/2}} \varepsilon^{n/2-1}$
Fermi エネルギー ε_F	$\frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{N}{4L} \right)^2$	$\frac{\pi \hbar^2 N}{m L^2}$	$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$	$\frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{N}{2V_n(L)} \right)^{2/n}$

表 2.1 自由粒子の状態密度の次元依存性。 $V_n(r) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(1 + \frac{n}{2})} r^n$ は半径 r の n 次元球の体積である。

具体的には、 $V_1(r) = 2r$ 、 $V_2(r) = \pi r^2$ 、 $V_3(r) = \frac{4\pi r^3}{3}$ など。Fermi エネルギーはスピン縮退を考慮している。

のように微分として計算できることになる。ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \right)^2$ であるから、条件 $\varepsilon_{\mathbf{k}} < \varepsilon$ は、 $\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} < \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \frac{L}{2\pi}$ となる。これを満たす整数 (n_x, n_y, n_z) のセットの数は、半径 $\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \frac{L}{2\pi}$ の球の中にある一辺 1 の立方体の数に等しく、それは、その球の体積に他ならない。 $V = L^3$ を用いれば、

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{m\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.204)$$

となるので、これをエネルギーで微分すれば、

$$D(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (2.205)$$

が得られる。これは、式 (2.199) と完全に一致する。

ここまでは、3 次元系のものであるが、1 次元や 2 次元、さらにそれを一般化して n 次元での状態密度も同様に計算できる。その結果は、表 2.1 に示されている。1 次元では、状態密度は $\varepsilon^{-1/2}$ に比例して低エネルギーで発散することと、2 次元ではエネルギーによらずに状態密度が一定であることに注意する。

ところで、電子などの Fermi 粒子はスピンの自由度を有している。 $s = 1/2$ のスピンを持つとすると、スピンに関して \uparrow, \downarrow の 2 つが縮退している。これは、出発点だったハミルトニアンが

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow} \quad (2.206)$$

であることに対応する。これにより各波数に対応する状態は 2 倍になるので、状態密度も 2 倍になる。よって、これ以降では、スピン縮退まで考慮して、2 倍された状態密度

$$D(\varepsilon) = 4\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (2.207)$$

を用いることにする^{*11}。

状態密度を用いれば、粒子数は、式(2.194)より

$$N(T, V, \mu) = \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (2.208)$$

と書くことができる。ここで、絶対零度を考えると、 $f(\varepsilon) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$ なので、

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (2.209)$$

となる。この式を用いて自由 Fermi 粒子の Fermi エネルギー ε_F を計算してみよう。3次元の場合には、式(2.207)より、

$$N = 4\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2\varepsilon_F^{3/2}}{3} \quad (2.210)$$

となるので、これを ε_F について解けば、

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (2.211)$$

が得られる。これを式(2.207)に代入すると、状態密度は

$$D(\varepsilon) = \frac{3N}{2\varepsilon_F^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} \quad (2.212)$$

とシンプルな形でかける。さらに1次元や2次元の場合にも同様に計算ができ、その結果は、表2.1に示されている。

3次元の自由 Fermi 粒子系で、温度が Fermi エネルギーより十分低い $k_B T \ll \varepsilon_F$ の温度領域では、量子性が顕著になる。Fermi 粒子系における量子性とは Pauli の排他律に他ならない。排他律によって、十分温度が低いときに、Fermi エネルギーから離れたエネルギーを有する Fermi 粒子は、熱励起が阻害される。この効果は、Fermi エネルギーから $k_B T$ の範囲にある状態のみが熱励起されることを意味しており、これが Fermi 縮退と呼ばれる現象である。これを、式(2.144)で与えられる熱的 de Broglie 波長を用いて書き換えると、

$$\frac{4\pi}{3} \lambda_T^3 \gg \frac{V}{N} \quad (2.213)$$

が得られる。この結果は、粒子の周りの熱的 de Broglie 波長程度の領域が粒子あたりの体積より十分大きいことを意味しており、粒子の間の熱的 de Broglie 波長の重なりが生じることが量子性の顕在化と等価である。

^{*11} ここで導入したように状態密度を $D(\varepsilon)$ をスピン縮退がない場合の結果を2倍した表式を使うか、スピン縮退がない場合の状態密度を $D(\varepsilon)$ と定義して、スピン縮退がある場合を $2D(\varepsilon)$ とするかは教科書に依る。

ここで、具体的に、金属中の自由電子を考えて、そこでの Fermi エネルギーを見積もってみよう。物質中における電子の密度は、アボガドロ数 (炭素 12 において 12g 中に含まれる原子数) によって見積もることができ、オーダーとしては $10^{22}[\text{cm}^{-3}] (= 10^{28}[\text{m}^{-3}])$ である。この値を N/V として用いれば

$$\varepsilon_F = \frac{(1.05 \times 10^{-34}[\text{m}^2\text{kg/s}])^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}[\text{kg}]} \times (3 \times 3.14^2 \times 10^{28}[\text{m}^{-3}])^{2/3} \simeq 2.69 \times 10^{-19}[\text{J}] \quad (2.214)$$

となる。単位を電子ボルトに直すと

$$\varepsilon_F \simeq \frac{2.69 \times 10^{-19}[\text{J}]}{1.60 \times 10^{-19}[\text{J/eV}]} \simeq 1.68[\text{eV}] \quad (2.215)$$

となり、現実の物質における Fermi エネルギーは 1 eV のオーダーとなる。これは温度に換算すると、

$$\varepsilon_F/k_B \simeq \frac{2.69 \times 10^{-19}[\text{J}]}{1.38 \times 10^{-23}[\text{J/K}]} \simeq 1.95 \times 10^4[\text{K}] \quad (2.216)$$

になり、Fermi エネルギーは 1 万 K のオーダーとなる。これは、現実の物質を考える上で、室温が Fermi エネルギーに対して十分低温である、すなわち Fermi 縮退領域にあり、量子効果が顕著な領域であることを意味している。

2.5.3 Sommerfeld 展開

前節で述べたとおり、Fermi 粒子の代表格である電子は、現実の系において金属中に集団として存在するが、ここでは、室温は、Fermi エネルギーに対して十分に低く、金属中の自由電子は Fermi 縮退領域にあるものと見なしてよい。このように、 $k_B T \ll \varepsilon_F$ である Fermi 縮退領域では、温度が十分低いので、物理量を温度によってべき展開できる。

低温では、化学ポテンシャルも絶対零度の値 ε_F からほとんど変化していないので、 $k_B T \ll \mu$ の下で考える。このとき、十分なめらかな任意の解析関数 $X(\varepsilon)$ に対して、

$$\int_0^\infty X(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\mu X(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} X'(\mu) + O((k_B T)^4) \quad (2.217)$$

と書くことができる。これを、**Sommerfeld 展開**と呼ぶ。以下で、これを示してみよう。

$X(\varepsilon)$ の原始関数を

$$\bar{X}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon X(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (2.218)$$

によって定義する。 I を部分積分すれば、

$$I = \bar{X}(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty d\varepsilon \bar{X}(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (2.219)$$

が得られる。このうち、第 1 項は、定義より $\bar{X}(0) = 0$ であり、また $f(\infty) = 0$ よりゼロとなるので、第 2 項がこの積分に寄与する。Fermi 分布関数は低温 ($k_B T \ll \mu$) で μ 近傍において急激な変化をすること

から、 $\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ は μ 近傍で鋭いピークを持つ。よって、第2項の積分には ε が μ 近傍のみが寄与する。今、 $X(\varepsilon)$ は十分なめらかな解析関数であるから、 $\bar{X}(\varepsilon)$ を $\varepsilon = \mu$ の周りで Taylor 展開をすると

$$\begin{aligned}\bar{X}(\varepsilon) &= \bar{X}(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n \bar{X}(\varepsilon)}{d\varepsilon^n} \right|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^n \\ &= \bar{X}(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} X^{(n-1)}(\mu) (\varepsilon - \mu)^n\end{aligned}\quad (2.220)$$

とかける。ここで、 $\bar{X}(\varepsilon)$ の定義と

$$X^{(n-1)}(\mu) = \left. \frac{d^{n-1} X(\varepsilon)}{d\varepsilon^{n-1}} \right|_{\varepsilon=\mu} = \left. \frac{d^n \bar{X}(\varepsilon)}{d\varepsilon^n} \right|_{\varepsilon=\mu} \quad (2.221)$$

の表記を用いた。これを式 (2.219) に代入すると、

$$I = -\bar{X}(\mu) \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} X^{(n-1)}(\mu) \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (2.222)$$

を得る。ここで、十分低温 ($k_B T \ll \mu$) であるとして、積分範囲を $(-\infty, \infty)$ とすると、

$$\begin{aligned}I &= -\bar{X}(\mu) df(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} X^{(n-1)}(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \\ &= \bar{X}(\mu) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n! \beta^n} X^{(n-1)}(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} x^n \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx\end{aligned}\quad (2.223)$$

ここで、 $f(-\infty) = 1$ 、 $f(\infty) = 0$ 及び

$$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = -\frac{\beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} \quad (2.224)$$

を用い、さらに、 $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ に変数変換をした。関数 $g(x) = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}$ は $g(-x) = g(x)$ を満たす偶関数であるから、上式の中の積分は n が奇数のとき 0 となり、偶数の場合は公式

$$\int_0^{\infty} x^n \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = n!(1 - 2^{1-n})\zeta(n) \quad (2.225)$$

を用いて^{*12}

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^n \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 2n!(1 - 2^{1-n})\zeta(n) \quad (2.226)$$

^{*12}自然数 n に対して証明する。部分積分を使えば、 $\int_0^{\infty} x^n \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -\int_0^{\infty} x^n \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{1 + e^x} \right) dx = \int_0^{\infty} nx^{n-1} \frac{1}{1 + e^x} dx = \int_0^{\infty} nx^{n-1} \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx = \int_0^{\infty} nx^{n-1} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} e^{-kx} dx$ となる。ここで、 $kx = x'$ に置換すると、 $n \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^n} \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx$ となる。この積分は Γ 関数であるが³、今自然数 n を考えているから、部分積分を適用して階乗の形で $\int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx = (n-1)!$ を得る。さらに、 $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^n} = \left(\frac{1}{1^n} - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \cdots \right) = \left(\frac{1}{1^n} + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \cdots \right) - 2 \left(\frac{1}{2^n} + \frac{1}{4^n} + \frac{1}{6^n} + \cdots \right) = (1 - 2^{1-n}) \left(\frac{1}{1^n} + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \cdots \right) = (1 - 2^{1-n})\zeta(n)$ であるから、表題の式が証明できる。

となる。よって

$$I = \int_0^\mu X(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n \geq 2}^{\text{even}} \frac{(2 - 2^{2-n})}{\beta^n} X^{(n-1)}(\mu) \zeta(n) \quad (2.227)$$

となる。但し、和は 2 以上の偶数で取る。 n が 2 までの範囲ではこの式は $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$ を用いて

$$I = \int_0^\mu X(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} X'(\mu) + O(\beta^{-4}) \quad (2.228)$$

とかける。これで、式 (2.217) が示された。

2.5.4 自由 Fermi 粒子系の化学ポテンシャル

Sommerfeld 展開である式 (2.217) を用いて、低温における物理量を計算してみよう。注意点としては、§2.4.5 の最後にも書いたとおり、グランドカノニカル集団を考えているので、 (T, V, μ) が自然な変数であるが、実際の系は粒子が箱に閉じ込められていて粒子数 N が変化しない。すなわち、化学ポテンシャルの関数としてではなく、粒子数の関数として物理量を求めたいので、 $N = N(T, V, \mu)$ を μ について解く必要がある。そのため、まずは粒子数を Sommerfeld 展開してみよう。

有限温度での粒子数は

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.229)$$

と書けるが、温度によって粒子数が変化しないとすると、これは絶対零度の粒子数

$$\int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (2.230)$$

に等しい。ところで、式 (2.229) に対して Sommerfeld 展開を適用すると、

$$N = \int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) + O((k_B T)^4) \quad (2.231)$$

のようになる。これと、式 (2.230) との差をとると、

$$\int_{\varepsilon_F}^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) + O((k_B T)^4) = 0 \quad (2.232)$$

となる。十分低温では $\mu - \varepsilon_F \ll \mu, \varepsilon_F$ であるから、上式は

$$(\mu - \varepsilon_F) D(\varepsilon_F) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} D'(\varepsilon_F) + O((k_B T)^4) = 0 \quad (2.233)$$

と近似される。よって、

$$\frac{\mu}{\varepsilon_F} = 1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \frac{\varepsilon_F D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} + O((k_B T)^4) \quad (2.234)$$

を得る。この表式の右辺第2項は $D'(\varepsilon_F)$ のみ正負両方を取りそれ以外は正であるから、その第二項の符号は $D'(\varepsilon_F)$ の正負のみに依存する。すなわち、温度上昇に伴い μ がどのように変化するかは、Fermi エネルギーでの状態密度の微係数の符号によって決定される。表 2.1 から、1次元では $D(\varepsilon) \propto 1/\sqrt{\varepsilon}$ であり傾きは負なので、温度と共に化学ポテンシャルは増加する。一方3次元では、 $D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ であり傾きは正であるから、温度と共に化学ポテンシャルは減少する。2次元では $D(\varepsilon)$ は温度に依らないから、化学ポテンシャルも低温では温度に依存しなくなる。

実際に式 (2.212) を代入すると、3次元の場合には、粒子数一定の条件の下で、

$$\frac{\mu}{\varepsilon_F} = 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + O((k_B T)^4) \quad (2.235)$$

となる。一方で2次元の場合には、表 2.1 より状態密度はエネルギーに依存しないので、

$$\frac{\mu}{\varepsilon_F} = 1 + O((k_B T)^4) \quad (2.236)$$

となり、1次元では、

$$\frac{\mu}{\varepsilon_F} = 1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + O((k_B T)^4) \quad (2.237)$$

のように、温度上昇で化学ポテンシャルが増加することになる。

2.5.5 自由 Fermi 粒子系のエネルギーと熱容量

次に、系の内部エネルギー $U(T, V, N)$ を求めてみよう。式 (2.195) より、内部エネルギーは状態密度を使って

$$U(T, V, \mu) = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.238)$$

となる。これを式 (2.217) の Sommerfeld 展開を適用すると、

$$U(T, V, \mu) = \int_0^\mu \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon D(\varepsilon)) \Big|_{\varepsilon=\mu} + O((k_B T)^4) \quad (2.239)$$

のようになる。ここで、内部エネルギーを $U(T, V, N) = U(T, V, \mu(T, V, N))$ のように粒子数の関数として求めたいので、粒子数一定の条件で計算した状態密度の表式 (2.212) をまず代入すると

$$U = \frac{3N}{5} \varepsilon_F \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{5/2} + \frac{3\pi^2 (k_B T)^2 N}{8\varepsilon_F} \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{1/2} + O((k_B T)^4) \quad (2.240)$$

が得られる。さらに、粒子数の関数としての化学ポテンシャル μ の低温展開での表式 (2.235) を代入すると、

$$U(T, V, N) = \frac{3N\varepsilon_F}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + O((k_B T)^4) \right) \quad (2.241)$$

を得る。エネルギーの温度変化が T^2 であることは重要である。これは、Fermi エネルギー近傍の $k_B T$ 程度のエネルギー領域の粒子が熱的に $k_B T$ 程度励起されることに起因している。Fermi エネルギーに比べて非常に低い準位を占有している粒子は熱的に励起できないことが、 T^2 の温度依存性に寄与しているという意味で本質的に Pauli の排他律を起源とする量子現象である。

次に、定積熱容量 C_v を計算してみよう。今内部エネルギーが粒子数一定の下で与えられているので、

$$C_v(T, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{\pi^2 N k_B}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} + O((k_B T)^3) \quad (2.242)$$

と計算できる。Fermi 粒子において、熱容量が低温で温度に比例するのは極めて重要である。古典粒子では熱容量は等分配則より粒子の持つ自由度分の運動エネルギーから $\frac{3Nk_B}{2}$ となるが、これとは、おおよそ $\frac{k_B T}{\varepsilon_F}$ 倍だけ異なる。これは、Fermi エネルギー近傍の $k_B T$ 程度のエネルギー領域の粒子のみ熱容量に寄与する、すなわち熱励起できる自由度として生き残っており、それ以外の粒子の自由度は凍結していることを意味している (Fermi 縮退)。より一般には、熱容量に寄与する粒子の数は Fermi エネルギーの状態密度にも比例するはずなので、 $D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$ から、

$$C_v(T, V, N) = \frac{\pi^2 k_B^2 D(\varepsilon_F)}{3} T + O((k_B T)^3) \quad (2.243)$$

と表すこともできる。温度に対する比例定数は、よく γ と書かれる ($\gamma = \pi^2 k_B^2 D(\varepsilon_F)/3$)。

現実の物質である金属においては、熱容量に対する寄与は、上記のような Fermi 粒子である電子からの寄与 γT (電子比熱) と格子振動からの寄与 $\propto T^3$ (格子比熱) の 2 種類がある。 γ は Fermi エネルギーにおける状態密度という、金属において重要な情報を有しているが、これは熱容量 C_v/T を T^2 の関数としてプロットすると直線にのり、その切片が γ となることから実験的に抽出できることが知られている。

エントロピーは $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}$ より

$$S(T, V, N) = \int_0^T dT' \frac{C_v(T', V, N)}{T'} = \frac{N k_B}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} + O((k_B T)^3) \quad (2.244)$$

と求まる。グランドポテンシャル $J = -pV = U - TS - \mu N$ に、上のエントロピーの表式と、化学ポテンシャルの表式 (2.235)、内部エネルギーの表式 (2.241) を代入すると、Sommarfeld 展開の範囲内で、

$$-pV = J = -\frac{2N\varepsilon_F}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + O((k_B T)^4) \right] = -\frac{2}{3} U \quad (2.245)$$

となる。この式から圧力は、

$$p = \frac{2U}{3V} \quad (2.246)$$

となる。これを縮退圧と呼ぶ。

2.5.6 自由 Fermi 粒子系の磁性

2.5.6.1 Pauli 常磁性

次に、自由 Fermi 粒子系の磁性を見てみよう。ここでは、スピン 1/2 を持つ Fermi 粒子として電子を考えて、その性質を議論してみる。各々の電子のスピン角運動量を $\hbar s$ とすると、それは磁気モーメント

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{s} \quad (2.247)$$

として振る舞う。ここで、電子に対しては $g = 2.0023 \dots$ であり、 μ_B は Bohr 磁子と呼ばれ、電子の電荷の絶対値を e 、質量を m として、 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ と定義される。ここで、電子スピンと磁気モーメントは逆向きであることに注意する。磁場 (正確には磁束密度) \mathbf{B} の中に磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ が存在する場合には、エネルギーが $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ だけ変化する。以降では、簡単のため、磁場を z 方向にとり $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ とする。 $s_z = +1/2$ すなわち $\sigma = \uparrow$ の電子の磁気モーメントは $-g\mu_B/2$ であり、 $s_z = -1/2$ すなわち $\sigma = \downarrow$ の電子の磁気モーメントは $g\mu_B/2$ であるので、 $\sigma = \uparrow$ と \downarrow の電子がいることで磁場によって生じるエネルギーは、それぞれ $\frac{g\mu_B B}{2}$ 、 $-\frac{g\mu_B B}{2}$ となる。

式 (2.206) からハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{g\mu_B B}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} - \frac{g\mu_B B}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{g\mu_B B}{2} \right) \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{g\mu_B B}{2} \right) \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow} \quad (2.248) \end{aligned}$$

となる。この式から、 $s_z = +1/2$ のスピンを持つ電子の準位が一様に $\frac{g\mu_B B}{2}$ だけエネルギーが高くなり、逆に $s_z = -1/2$ のスピンを持つ電子の準位は一様に $\frac{g\mu_B B}{2}$ だけエネルギーが低くなる。エネルギー準位の変化は状態密度を通して現れるので、 $s_z = +1/2$ 、 $-1/2$ の電子に対する部分状態密度をそれぞれ $D_{\uparrow}(\varepsilon)$ 、 $D_{\downarrow}(\varepsilon)$ は、磁場のない場合にスピン縮退を含んだ状態密度 $D(\varepsilon)$ を用いて、

$$D_{\uparrow}(\varepsilon) = \frac{1}{2} D(\varepsilon - g\mu_B B/2) \quad (2.249)$$

$$D_{\downarrow}(\varepsilon) = \frac{1}{2} D(\varepsilon + g\mu_B B/2) \quad (2.250)$$

と書けることになる。そのグラフを図 2.11 に示した。これより、 $s_z = +1/2$ と $s_z = -1/2$ の電子の粒子数をそれぞれ N_{\uparrow} 、 N_{\downarrow} とすると、

$$N_{\uparrow} = \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \int D_{\uparrow}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2} \int_{g\mu_B B/2}^{\infty} D(\varepsilon - g\mu_B B/2) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.251)$$

$$N_{\downarrow} = \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \int D_{\downarrow}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2} \int_{-g\mu_B B/2}^{\infty} D(\varepsilon + g\mu_B B/2) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.252)$$

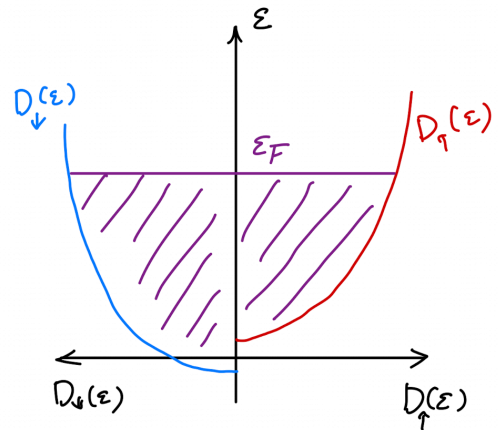


図 2.11 磁場によって生じる状態密度の変化。

となる。ここで、電子集団によって現れる磁気モーメントの和の z 成分を \hat{M} とすると、

$$\hat{M} = -\frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} + \frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow} \quad (2.253)$$

と書ける。磁場によって $s_z = +1/2$ と $s_z = -1/2$ の粒子数の期待値で差が生じると、磁気モーメントの和の期待値が有限になる。この磁気モーメントの和の期待値 $\langle \hat{M} \rangle$ は磁化と呼ばれる熱力学量であり、

$$\langle \hat{M} \rangle = -\frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\langle \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle) = -\frac{g\mu_B}{2} (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \quad (2.254)$$

で与えられる。磁場を印加すると磁化が非ゼロになる。その低磁場極限での線形成分を χ と書いてみよう。

$$\langle \hat{M} \rangle = V\chi B + O(B^2) \quad (2.255)$$

ここで、 χ は (単位体積あたりの) 磁化率もしくは帯磁率と呼ばれる。この式から、磁化率は

$$\chi = -\frac{g\mu_B}{2V} \lim_{B \rightarrow 0} \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{B} \quad (2.256)$$

と表すことができる。

この式を計算する上で、式 (2.251) と式 (2.252) の表式の積分範囲が一致していないのは扱いづらいので、変数変換することにより、

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon + g\mu_B B/2) d\varepsilon \quad (2.257)$$

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon - g\mu_B B/2) d\varepsilon \quad (2.258)$$

が得られる。この式より、 $s_z = +1/2$ と $s_z = -1/2$ の状態密度の底を合わせたときは、化学ポテンシャルが $s_z = +1/2$ で $g\mu_B B/2$ だけ下がり、 $s_z = -1/2$ で $g\mu_B B/2$ だけ上昇したとみることにもできる。これらを式 (2.256) に代入すれば、

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{g^2\mu_B^2}{4V} \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) \lim_{B \rightarrow 0} \frac{f(\varepsilon + g\mu_B B/2) - f(\varepsilon - g\mu_B B/2)}{g\mu_B B} \\ &= -\frac{g^2\mu_B^2}{4V} \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) f'(\varepsilon) \end{aligned} \quad (2.259)$$

が得られる。

絶対零度極限に注目すると、 $f'(\varepsilon) \rightarrow -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ なので、

$$\chi(T=0) \equiv \chi_0 = \frac{g^2\mu_B^2}{4V} D(\varepsilon_F) \quad (2.260)$$

となり、定積熱容量と同じく、Fermi エネルギーの状態密度に比例することがわかる。特に、3次元自由電子気体の場合には $D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$ より、

$$\chi_0 = \frac{3N}{8V} \frac{g^2\mu_B^2}{\varepsilon_F} \quad (2.261)$$

となる。このように、Fermi エネルギーにおける状態密度が非ゼロの系では、温度を下げていったときに絶対零度に向かって磁化率が一定値となる。これを Pauli 常磁性と呼ぶ。

次に温度変化を見ていくことにしよう。式 (2.259) から磁化率は、部分積分を行うことで、

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2}{4V} \int_0^\infty d\varepsilon D'(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (2.262)$$

と書ける。この式に Sommerfeld 展開である式 (2.217) を適用すると、

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{g^2 \mu_B^2}{4V} \left[D(\mu) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} D''(\mu) + O((k_B T)^4) \right] \\ &= \frac{g^2 \mu_B^2}{4V} \left[D(\varepsilon_F) + D'(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} D''(\varepsilon_F) + O((k_B T)^4) \right] \end{aligned} \quad (2.263)$$

が得られる ($(k_B T)^2 D''(\mu) \simeq (k_B T)^2 D''(\varepsilon_F) + (k_B T)^2 D'''(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F)$ の第2項は次で示すように $O((k_B T)^4)$ である)。これに化学ポテンシャルの表式である式 (2.234)、すなわち、

$$\mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \frac{\varepsilon_F^2 D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} + O((k_B T)^4) \quad (2.264)$$

を代入すると、

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{g^2 \mu_B^2}{4V} \left[D(\varepsilon_F) - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \frac{\varepsilon_F^2 D'(\varepsilon_F)^2}{D(\varepsilon_F)} + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} D''(\varepsilon_F) + O((k_B T)^4) \right] \\ &= \frac{g^2 \mu_B^2 D(\varepsilon_F)}{4V} \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \varepsilon_F^2 \left(\left\{ \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \right\}^2 - \frac{D''(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \right) + O((k_B T)^4) \right] \end{aligned} \quad (2.265)$$

となる。ここで、3次元理想 Fermi 粒子系を考えると、 $D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$ であるから、

$$\left\{ \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \right\}^2 - \frac{D''(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} = \frac{1}{2\varepsilon_F^2} \quad (2.266)$$

なので、

$$\chi = \chi_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (2.267)$$

が得られる。よって、3次元理想 Fermi 粒子系の場合には、温度上昇によって磁化率は Pauli 常磁性の値から減少することがわかる。

2.5.6.2 Landau 反磁性 ★

前節では、スピンの働く磁場の効果 (Zeeman 効果) を考えたが、電子は電荷を持っており、電子がある速度で運動していれば磁場は当然ながらその運動に影響を与える。これは Lenz の法則として磁場に抗う向きに磁化を発生させるため反磁性と呼ばれる。前節では、この効果を見逃していた。この節では、逆にスピンの働く Zeeman 効果を見逃し、この反磁性の影響を量子論的に取り扱う。

量子力学によれば、磁場中の荷電粒子はベクトルポテンシャルを通じて影響を受ける。素電荷を e とし、電子の電荷を $-e < 0$ と取ったときのベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ の下でのハミルトニアンは、

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 \quad (2.268)$$

で与えられる。ここで、磁場は $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ であるから、空間変化しない静磁場を印加したときベクトルポテンシャルは空間変調を持つことになる。ここで、磁場を z 方向に印加したとき、 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ として、 xy 面内では調和振動子のハミルトニアンとして記述される (量子力学の教科書を参照)。 z 方向は通常

$$\varepsilon_{n,l,k_z} = \frac{e\hbar B}{m} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = 2\mu_B B \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (2.269)$$

のように xy 面内でのエネルギーが離散化される。ここで $n = 0, 1, 2, \dots$ であり、エネルギーは量子数 l によらないが、 l に対して $N_\phi = \frac{BL^2}{h/e} = \frac{eBL^2}{2\pi\hbar}$ 重に縮退している。この縮退度は、 xy 面を貫く磁束 BL^2 が量子磁束 h/e の何本分に相当するかに対応している。このように、 xy 面内のエネルギーがサイクロトロン振動数の \hbar 倍である $\frac{e\hbar B}{m}$ で離散化されることを Landau 量子化という。以降では、この Landau 量子化を認めた上で、この統計力学的な取り扱いを行う。熱力学において、軌道磁化 \mathbf{M}_{orb} は、グランドポテンシャル J を用いて

$$\mathbf{M}_{\text{orb}}(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mathbf{B}} \right)_{T, V, \mu} \quad (2.270)$$

で定義されるため、大分配関数 Ξ を評価する。式 (2.167) より、 $\ln \Xi$ は

$$\ln \Xi = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_l \sum_{k_z} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n,l,k_z} - \mu)} \right) \quad (2.271)$$

と与えられる。ここで、係数の 2 はスピンの寄与である。 l に関する縮退度と波数 k_z の和を積分に直せば、

$$\ln \Xi = 2 \frac{eBL^2}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n,l,k_z} - \mu)} \right) \quad (2.272)$$

となる。ここで、 $V = L^3$ として、式 (2.211) を用いて、 V を消去し、 ε_F を用いて書けば、

$$\ln \Xi = \frac{3N\mu_B B}{2\sqrt{2}m^{1/2}\varepsilon_F^{3/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \ln \left(1 + e^{-\beta \left\{ 2\mu_B B \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu \right\}} \right) \quad (2.273)$$

となる。ここで、磁場が弱い極限として $\beta\mu_B B \ll 1$ を考える。このとき、適当な関数 $g(x)$ に対する Euler-Maclaurin の公式^{*13}

$$\sum_{n=0}^{\infty} g(n + 1/2) \simeq \int_0^{\infty} dx g(x) + \frac{1}{24} g'(0) \quad (2.274)$$

^{*13}Euler-Maclaurin の公式は一回微分までで $\sum_{n=a}^b f(n) \simeq \int_a^b f(x) dx + \frac{f(b) + f(a)}{2} + \frac{1}{12} [f'(b) - f'(a)]$ である。これを用い

を用いると、

$$\ln \Xi \simeq \frac{3N\mu_B B}{\sqrt{2}m^{1/2}\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty dk_z \left[\int_0^\infty dx \ln \left(1 + e^{-\beta \left(2\mu_B Bx + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu \right)} \right) - \frac{\beta\mu_B B}{12} \frac{1}{1 + e^{\beta \left(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu \right)}} \right] \quad (2.275)$$

となる。ここで、被積分関数が k_z に対して偶関数であることを用いた。この式の第1項を $\ln \Xi_0$ とし、第2項を $\ln \Xi_1$ と書くことにする。 $\ln \Xi_0$ において、 $\varepsilon = 2\mu_B Bx + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ とおけば

$$\ln \Xi_0 = \frac{3N\mu_B B}{\sqrt{2}m^{1/2}\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty dk_z \frac{1}{2\mu_B B} \int_{\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}}^\infty d\varepsilon \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right) \quad (2.276)$$

となる。さらに、 k_z - ε 平面内での積分をまずは ε を固定して k_z で積分することにすれば、

$$\begin{aligned} \ln \Xi_0 &= \frac{3N}{2\sqrt{2}m^{1/2}\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty d\varepsilon \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}/\hbar} dk_z \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right) \\ &= \frac{3N}{2\sqrt{2}m^{1/2}\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right) \end{aligned} \quad (2.277)$$

これは磁場に依存しない。さらに式 (2.212) を用いると、

$$\ln \Xi_0 = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right) \quad (2.278)$$

となるので、これは、磁場がないときの大分配関数の対数と一致する。

次に第2項である $\ln \Xi_1$ を評価する。

$$\ln \Xi_1 = -\frac{N(\mu_B B)^2 \beta}{4\sqrt{2}m^{1/2}\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty dk_z \frac{1}{1 + e^{\beta \left(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu \right)}} \quad (2.279)$$

に対して、 $\varepsilon_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ とおけば、

$$\begin{aligned} \ln \Xi_1 &= -\frac{N(\mu_B B)^2 \beta}{4\sqrt{2}m^{1/2}\varepsilon_F^{3/2}} \sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon_z \frac{\varepsilon_z^{-1/2}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_z - \mu)}} \\ &= -\frac{N(\mu_B B)^2 \beta}{8\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty d\varepsilon_z \varepsilon_z^{-1/2} f(\varepsilon_z) \end{aligned} \quad (2.280)$$

ると、 $x \rightarrow \infty$ で (一回微分も含めて) ゼロとなる滑らかな関数 $f(x)$ に対して $\sum_{n=0}^\infty f\left(n + \frac{1}{2}\right) \simeq \int_0^\infty f\left(x + \frac{1}{2}\right) dx + \frac{f(1/2)}{2} - \frac{f'(1/2)}{12}$

と一回微分まで展開できる。ここで変数変換 $u = x + 1/2$ により $\sum_{n=0}^\infty f\left(n + \frac{1}{2}\right) \simeq \int_{1/2}^\infty f(u) du + \frac{f(1/2)}{2} - \frac{f'(1/2)}{12}$ である。さらに、

$\int_0^\infty f(x) dx = \int_0^{1/2} f(x) dx + \int_{1/2}^\infty f(x) dx$ より、 $\sum_{n=0}^\infty f\left(n + \frac{1}{2}\right) \simeq \left(\int_0^\infty f(x) dx - \int_0^{1/2} f(x) dx \right) + \frac{f(1/2)}{2} - \frac{f'(1/2)}{12}$ を得る。

また、 $x = 0$ 近傍での Taylor 展開によって、 $\int_0^{1/2} f(x) dx \simeq \int_0^{1/2} [f(0) + f'(0)x] dx = \frac{f(0)}{2} + \frac{f'(0)}{8}$ と $f(1/2) \simeq f(0) + \frac{1}{2}f'(0)$

および $f'(1/2) \simeq f'(0)$ が得られるので、これらを代入すれば、 $\sum_{n=0}^\infty f\left(n + \frac{1}{2}\right) \simeq \int_0^\infty f(x) dx + \frac{1}{24}f'(0)$ を得る。

を得る。 $f(\varepsilon)$ はフェルミ分布関数である。ここで、式 (2.270) より軌道磁化は

$$M_{\text{orb}}^z(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial J}{\partial B} \right)_{T, V, \mu} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial B} \right)_{T, V, \mu} = - \frac{N \mu_B^2 B}{4 \varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty d\varepsilon_z \varepsilon_z^{-1/2} f(\varepsilon_z) \quad (2.281)$$

となる。さらに絶対零度極限を取れば、

$$M_{\text{orb}}^z(T=0) = - \frac{N \mu_B^2 B}{2 \varepsilon_F} \quad (2.282)$$

となる。よって、絶対零度における軌道磁化による磁化率は

$$\chi_0^{\text{orb}} = - \frac{M_{\text{orb}}^z(T=0)}{VB} = - \frac{N}{2V} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} \quad (2.283)$$

となる。これは、Pauli 常磁性と同様温度に依存せず、 $\chi_0^{\text{orb}} < 0$ であるため、磁場と逆方向に磁化が生じることがわかる。これを Landau 反磁性と呼ぶ。スピンに由来した Pauli 常磁性は式 (2.261) で与えられており、 $g = 2$ とすれば $\chi_0 = \frac{3N}{2V} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F}$ となるので、 χ_0^{orb} と符号が逆で 3 倍大きいことがわかる。

2.6 理想 Bose-Einstein 凝縮

この章では、Bose-Einstein 統計に従う自由粒子からなる気体を考える。格子振動や電磁場を扱った §2.3 では、それらを調和振動子の集合に書き換えて、その量子準位を「粒子」と見なすことで phonon や photon を導入した。一方で、例えば ^4He など、偶数個の陽子または中性子からなる原子は Bose-Einstein 統計に従うことが知られているが、これは、本当の意味で粒子なので、この粒子集団を箱に閉じ込めれば、粒子数は保存する。すなわち、温度変化などによって粒子数が増加したり減少したりすることはない。以下では、このような Bose 粒子からなる量子理想気体を考える。定式化自体はグランドカノニカル集団で行うが、化学ポテンシャルから粒子数へ変数変換を行い、粒子数を固定した場合の現象を扱うことにする。

2.6.1 Bose-Einstein 凝縮

§2.4.1 でみたように Bose-Einstein 統計に従う粒子は、相互作用がなかったとしてもその統計性を起源として引力的な効果は存在している。これは、粒子がひとつの量子状態にいくらかでも占有できることに由来している。実際、粒子数が N 個の系において、その基底状態はもっともエネルギーの低い量子準位（一粒子基底状態）に N 個粒子が占有する状態となるだろう。表 2.1 に示すように、状態密度 $D(\varepsilon)$ は、系の体積に比例する巨視的な量であるが、たとえエネルギーの低い量子準位が 1 個だけとして $D(\varepsilon)$ から見ると熱力学極限でゼロだとしても、絶対零度ではその単一の量子状態を N 個あるすべての粒子が占有することになる。

ここでは、まず 3 次元理想 Bose 気体を考える。そのときの状態密度は、スピン縮退がないので、表 2.1 より、

$$D(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (2.284)$$

となる。 $D(\varepsilon)$ は、体積 V に比例し、 $\varepsilon \rightarrow 0$ 極限でゼロとなっているが、これは、最低エネルギー量子準位が V のオーダーで存在しないことを意味しているだけであり、最低エネルギー量子準位が 1 個（もしくは 1 のオーダー）だけ存在することとは矛盾しない。以下では、Bose 分布関数 $f_B(\varepsilon)$ を $g(\varepsilon)$ と書くことにする。

$D(\varepsilon)$ では記述できない最低エネルギー量子準位に巨視的な数の粒子が占有する可能性があり、それは熱力学極限で有意に寄与する。よって、粒子数を $\varepsilon = 0$ の最低エネルギー量子準位を占有するもの N_0 と $\varepsilon > 0$ の状態を占めるもの N' に分けて考える。自由粒子系においては、最低エネルギーを与える単一の状態 $\mathbf{k} = 0$ とそれ以外を分けて考えることを意味しており、形式的に

$$N = \sum_{\mathbf{k}} g(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = N_0(T) + N'(T) \quad (2.285)$$

と書いてみよう。ここで、 N' は

$$N'(T) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} g(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \int_0^\infty D(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.286)$$

で与えられる。

絶対零度では、 $N_0(T=0) = N$ である一方、高温では、 $\varepsilon > 0$ の状態に粒子が励起されて N_0 に $O(N)$ の巨視的な数の粒子は占有しないと予想される。これは、温度が高いとき熱力学極限で $N_0 = 0$ であり、温度を下げていくと $N_0(T) \neq 0$ となることを期待させる。このように、ある温度以下で最低エネルギー準位に巨視的な数の粒子が占有し $N_0(T) \neq 0$ となることを **Bose-Einstein 凝縮** と呼ぶ。以下では、その温度を T_c と書くことにする。Bose-Einstein 凝縮がおきている状況では、式 (2.285) の第 1 項が $O(N)$ となるので、 $g(\varepsilon=0)$ が発散しなければならない、すなわち化学ポテンシャル μ がゼロとなり、 $N_0(T)$ が直接決定できないことに注意する。また、ここまでの議論を見てわかるとおり、粒子数が N で固定されていないといけないので、phonon や photon のように真空から「粒子」を熱的に生成できるような「粒子数」が不定な系では、Bose-Einstein 凝縮が起きない。Bose-Einstein 統計から見ると、これらの系では、化学ポテンシャルが常にゼロな (化学ポテンシャルが定義できない) ので、凝縮を記述できないとも言える。

まずは、 $\varepsilon > 0$ の状態を占有する粒子数 $N'(T)$ を式 (2.286) を評価してみよう。最低準位のエネルギーは $\varepsilon_0 = 0$ なので、通常は Bose-Einstein 統計の条件より $\mu < 0$ であることに注意する。簡単のため、 $C = 2\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2}$ とおいて、状態密度を $D(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}$ と書くと、

$$\begin{aligned} N' &= \int_0^\infty D(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon \\ &= C\beta^{-3/2} I_{1/2}(\beta\mu) \end{aligned} \quad (2.287)$$

となる。ここで、積分を

$$I_k(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^k}{e^{x-\alpha} - 1} dx \quad (2.288)$$

と書くことにする。ここで、 $\mu < 0$ から、 α は負の実数である。ここで、 $I_k(\alpha)$ は、 α が $-\infty$ から 0 に向かって増加したとき、0 から $\zeta(k+1)\Gamma(k+1)$ へと単調に増加する関数である^{*14}。

^{*14} $|\lambda| < 1$ として、実数 $s > 0$ に対して、以下の積分を計算する。 $\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{\lambda^{-1}e^x - 1} dx = \int_0^\infty x^{s-1} \frac{\lambda e^{-x}}{1 - \lambda e^{-x}} dx = \int_0^\infty x^{s-1} \sum_{n=1}^\infty \lambda^n e^{-nx} dx$ ここで、 $x' = nx$ とおくと $\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{\lambda^{-1}e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^\infty \frac{\lambda^n}{n^s} \int_0^\infty e^{-x'} x'^{s-1} dx' = \phi(s, \lambda) \Gamma(s)$ と計算できる。ここで、 Γ 関数は $\Gamma(s) = \int_0^\infty e^{-x} x^{s-1} dx$ のように定義される。また、多重対数関数 $\text{Li}_s(\lambda)$ (もしくは Appell 関数 $\phi(s, \lambda)$) として、 $\text{Li}_s(\lambda) = \sum_{n=1}^\infty \frac{\lambda^n}{n^s}$ を導入した。ここで、 $\lambda = 1$ のとき、Riemann の ζ 関数 $\zeta(s) = \text{Li}_s(1) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s}$ と ($s > 1$ の解析接続が不要な範囲で) 一致する。 $\text{Li}_s(\lambda)$ は λ の関数として冪の和であるから、 $s > 1$ のとき、 $\lambda = 0$ から 1 まで変化すると、0 から $\zeta(s)$ まで単調増加する。以上の結果から、積分 $I_k(\alpha)$ は $I_k(\alpha) = \text{Li}_{k+1}(e^\alpha) \Gamma(k+1)$ と書くことができる。これよりは負の実数として定義された α がゼロに向かって増加すると、 $I_k(\alpha)$ は 0 から $\zeta(k+1)\Gamma(k+1)$ へと単調に増加することがわかる。一方、 $s \leq 1$ すなわち $k \leq 0$ では、 $\text{Li}_s(\lambda \rightarrow 1)$ におけるべきの和は発散するので、 $I_k(\alpha)$ は、 $\lambda = 0$ から 1 まで変化すると、0 から ∞ へと単調増加する。

特に、 $k = 1/2$ のとき、 $I_{1/2}(\alpha)$ は $\alpha = 0$ で最大値

$$I_{1/2}(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2) \simeq \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612 \quad (2.289)$$

をとる。図 2.12 にそのグラフを示している。式 (2.287) の方程式から

$$\frac{N'\beta^{3/2}}{C} = I_{1/2}(\beta\mu) \quad (2.290)$$

が得られるが、左辺は μ に依存しないため、左辺と右辺の交点が N' を決める化学ポテンシャルを与える。 $N' \leq N$ ではあるものの、前述の通り、 $\varepsilon_0 = 0$ で Bose 分布関数が発散することが $N_0 \neq 0$ となる必要十分条件であるため、これは、 $\mu = 0$ と等価である。よって、 $\mu < 0$ のときは、 $\varepsilon > 0$ の領域に (熱力学極限で寄与する) すべての粒子が許容されることになる。すなわち、 $N' = N$ である。このとき、

$$\frac{N\beta^{3/2}}{C} = I_{1/2}(\beta\mu) \quad (2.291)$$

の左辺と右辺で交点を持てば、すべての粒子が N' の方に許容されて $N_0 = 0$ となる。係数 $\beta^{3/2} = (k_B T)^{-3/2}$ は温度低下と共に増加するから、左辺の直線は温度を下げると上側に移動する。 $I_{1/2}(\beta\mu)$ には上限があったので、その上限値 $I_{1/2}(0)$ が $\frac{N\beta^{3/2}}{C}$ を超えると、図 2.12 で示すように、左辺と右辺の関数が交点を持たなくなってしまう。これより低温では N' で N 個の粒子を許容できなくなる。すなわち、 $N - N' > 0$ となって、 $N_0 > 0$ となる。このとき、 $\mu = 0$ である。

N' が N 個の粒子を許容できなくなる臨界温度を $\beta_c = 1/(k_B T_c)$ とすると、この温度で $N = N'$ だから

$$N = N'_{\max} = C\beta_c^{-3/2} I_{1/2}(0) \quad (2.292)$$

が転移温度を決める方程式である。この式から T_c は

$$T_c = \frac{1}{k_B} \left(\frac{N}{C I_{1/2}(0)} \right)^{2/3} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{\zeta(3/2)V} \right)^{2/3} \quad (2.293)$$

となる。この温度以下では、 $N - N'$ 個の粒子は $\varepsilon > 0$ の状態を占有できないので、溢れた分の粒子が最低エネルギー準位を占有することになる。このように $T < T_c$ で実現する最低エネルギー準位に巨視的な数の粒子が占有した状態は、 $T > T_c$ の状態と熱力学的に異なる「相」(他と区別できる様な物理的状态)である。この低温相を凝縮相と呼び、系は T_c で通常相から凝縮相へと相転移することになる。

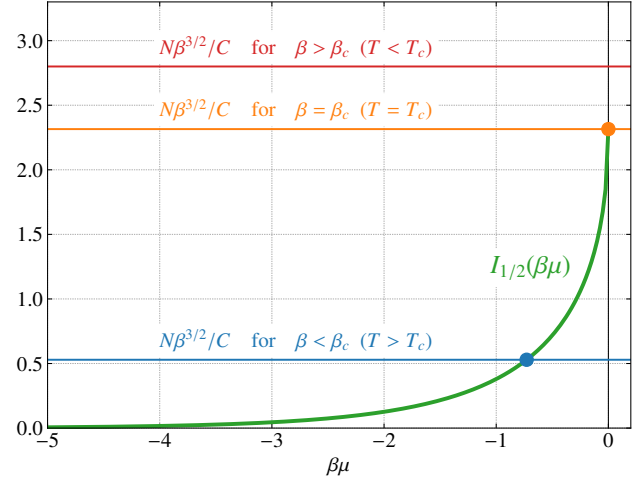


図 2.12 方程式 (2.291) の両辺のグラフ。化学ポテンシャル μ の関数としてプロットしている。グラフの交点があるとき、粒子数 N を $\varepsilon > 0$ の領域ですべて収容可能である。

§2.4.1 で見たように、Bose-Einstein 粒子にはその統計性を起源とした量子効果による有効的な引力が存在し、それによって Bose-Einstein 凝縮が生じる。ここでは、量子効果を与える特徴的な長さである熱的 de-Broglie 波長 (式 (2.144)) との関係を議論してみよう。凝縮相の条件 $T < T_c$ を変形すると、

$$\lambda_T^3 > \zeta(3/2) \frac{V}{N} \approx 2.612 \frac{V}{N} \quad (2.294)$$

が得られる。この式から、粒子間で熱的 de Broglie 波長に重なりが生じているときに量子効果が生じて、凝縮状態が現れていると理解することができる。

次に、臨界温度以下での最低エネルギー準位を占有する粒子数を計算してみよう。 $T \leq T_c$ では、 N' の中の $I_{1/2}(\beta\mu)$ はその最大値 $I_{1/2}(0)$ に固定される。これは、臨界温度以下では化学ポテンシャルがゼロであることを意味する。よって、 N' は

$$N' = C\beta^{-3/2} I_{1/2}(0) = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (2.295)$$

となるので、

$$N_0 = N - N' = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (2.296)$$

が得られる。これらの温度依存性は図 2.13 に示した。

次に転移温度より高温を考える。このとき、 $N_0 = 0$ であり、すべての粒子が $\varepsilon > 0$ の状態を占有しているから、 $N = N' = C\beta^{-3/2} I_{1/2}(\beta\mu)$ から化学ポテンシャルが決定される。この式の両辺を式 (2.292) で割ると、

$$1 = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{I_{1/2}(\beta\mu)}{I_{1/2}(0)} \quad (2.297)$$

が得られる。ここから、化学ポテンシャル μ が決定できる (図 2.13)。

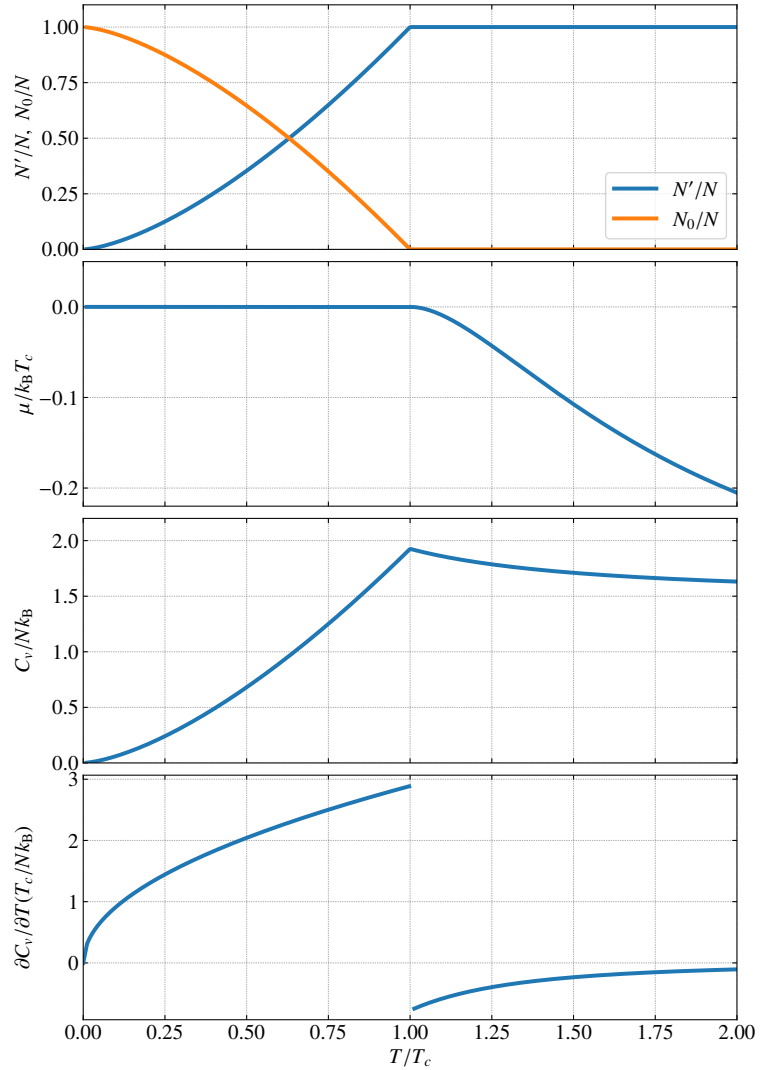


図 2.13 上の図から N' と N_0 、化学ポテンシャル、比熱、比熱の温度微分の温度依存性。

2.6.2 相転移温度以下での性質

系の内部エネルギー $U = U(T, V, \mu)$ は、

$$U = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.298)$$

と書ける。ここで $\varepsilon = 0$ の寄与はないことに注意する。

$$I_{3/2}(\alpha) = \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^{x-\alpha} - 1} \quad (2.299)$$

を用いると、

$$U = C\beta^{-5/2} I_{3/2}(\beta\mu) = Nk_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{I_{3/2}(\beta\mu)}{I_{3/2}(0)} \quad (2.300)$$

となる。 $T \leq T_c$ では $\beta\mu = 0$ より

$$U(T, V, N) = Nk_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{I_{3/2}(0)}{I_{3/2}(0)} = Nk_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(5/2)}{\frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2)} \simeq 0.770 Nk_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (2.301)$$

となって、エネルギーは温度の $5/2$ 乗に比例する^{*15}。この結果から、内部エネルギーを $U = AT^{5/2}$ と書けば、容易に以下の関係式が得られる。

$$\text{定積熱容量 } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{5}{2} \frac{U}{T} \quad (2.302)$$

$$\text{エントロピー } S = \int_0^T \frac{C_v}{T'} dT' = \frac{5}{3} \frac{U}{T} \quad (2.303)$$

$$\text{Helmholtz の自由エネルギー } F = U - TS = -\frac{2U}{3} \quad (2.304)$$

$$\text{圧力 } p = -\frac{J}{V} = -\frac{F}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (2.305)$$

ここで、 $\mu = 0$ より、グランドポテンシャルが自由エネルギーに等しい ($J = F$) ことを使った。

この中で具体的に定積熱容量を見てみると、

$$C_v = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = Nk_B \frac{15\zeta(5/2)}{4\zeta(3/2)} \simeq 1.926 Nk_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (2.306)$$

となり、 $T = T_c$ では古典極限の値である $\frac{3Nk_B}{2}$ より大きいことがわかる。

2.6.3 相転移温度以上での性質 ★

$T \geq T_c$ では、式 (2.297) によって決まる化学ポテンシャルを内部エネルギーの表式 (2.300) に代入すれば、 $U = U(T, V, N)$ が求まる。ただ、これを解析的に求めるのは不可能である。そのため、 T_c 近傍に限っ

^{*15} $\zeta(5/2) \simeq 1.341$ である。

て議論を行うことにしよう。 $T = T_c$ では化学ポテンシャルはゼロであるので、まずは、式 (2.297) において、 $I_{1/2}(\beta\mu)$ が $I_{1/2}(0)$ からどれだけずれるかを評価してみる。ここで、 $|\alpha| \ll 1$ である負の α に対して

$$I_{1/2}(\alpha) \simeq I_{1/2}(0) - \pi\sqrt{-\alpha} \quad (2.307)$$

が成り立つことを用いる^{*16}。これを式 (2.297) に代入すれば、

$$1 = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{I_{1/2}(\beta\mu)}{I_{1/2}(0)} \simeq \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left(\frac{-\pi\sqrt{-\beta\mu}}{I_{1/2}(0)} + 1\right) \quad (2.308)$$

となる。これを $\beta\mu$ について解けば、 $T \gtrsim T_c$ のとき、 $(T - T_c)$ で冪展開すれば、

$$\beta\mu \simeq -\frac{I_{1/2}(0)^2}{\pi^2} \left[\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} - 1 \right]^2 \simeq -\frac{\zeta(3/2)^2}{4\pi} \left[\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} - 1 \right]^2 \simeq -\frac{9\zeta(3/2)^2}{16\pi} \left(\frac{T}{T_c} - 1\right)^2 \quad (2.309)$$

が得られる。

次に内部エネルギーの表式 (2.300) を $T \gtrsim T_c$ で展開してみよう。このとき、 $\beta\mu \sim 0$ なので、 $I_{3/2}(\beta\mu)$ を $\beta\mu = 0$ 周りで展開する。 $|\alpha| \ll 1$ である負の α に対して

$$I_{3/2}(\alpha) \simeq I_{3/2}(0) + \frac{3}{2}\alpha I_{1/2}(0) \quad (2.310)$$

が成り立つ^{*17}。これを式 (2.300) に代入すれば

$$U \simeq Nk_B T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{3/2}(0)}{I_{1/2}(0)} + \frac{3}{2}\beta\mu\right) \quad (2.311)$$

が得られる。この結果から、 T_c の直上と直下でのエネルギー差を ΔU と書くと

$$\Delta U \equiv \lim_{T \rightarrow T_c + 0} U(T, V, N) - \lim_{T \rightarrow T_c - 0} U(T, V, N) = Nk_B T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{3}{2}\beta\mu \simeq -\frac{27\zeta(3/2)^2}{32\pi} Nk_B T_c \left(\frac{T}{T_c} - 1\right)^2 \quad (2.312)$$

と求まる。この結果から、内部エネルギーは T_c で連続的である。また、エネルギーは $\left(\frac{T}{T_c} - 1\right)$ の 2 次関数なので、その 1 階微分である熱容量も連続的であるが、熱容量の微分は温度に対して不連続となること

^{*16} この式は、 $\alpha = 0$ 周りで Taylor 展開では導けない。 $I_{1/2}(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx$ の被積分関数は α が 0 に近いとき $x = 0$ で発散的な増大を示す。この積分には $x = 0$ 近傍が積分に寄与すると考えられるので被積分関数を $x = 0$ まわりで Taylor 展開すると、 $|\alpha| \ll 1$ として $I_{1/2}(\alpha) - I_{1/2}(0) = \int_0^\infty dx \left(\frac{1}{e^{x-\alpha} - 1} - \frac{1}{e^x - 1} \right) x^{1/2} \simeq \int_0^\infty dx \left(\frac{1}{x-\alpha} - \frac{1}{x} \right) x^{1/2} = \alpha \int_0^\infty dx \frac{1}{x^{1/2}(x-\alpha)}$ が得られる。ここで、 $x^2 = y$ とおくと、 α が負であることに注意して $I_{1/2}(\alpha) - I_{1/2}(0) \simeq 2\alpha \int_0^\infty dy \frac{1}{y^2 - \alpha} = 2\alpha \frac{1}{\sqrt{-\alpha}} \arctan \frac{y}{\sqrt{-\alpha}} \Big|_0^\infty = -\pi\sqrt{-\alpha}$ となる。

^{*17} この式は単純に α 周りで Taylor 展開することで求めることができる。 $I_{3/2}(\alpha) \simeq I_{3/2}(0) + \alpha \frac{dI_{3/2}(\alpha)}{d\alpha} \Big|_{\alpha \rightarrow 0}$ であるが、ここで、 $\frac{dI_{3/2}(\alpha)}{d\alpha} \Big|_{\alpha \rightarrow 0} = \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2} e^{x-\alpha}}{(e^{x-\alpha} - 1)^2} \Big|_{\alpha \rightarrow 0} = \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2} e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{-1}{e^x - 1} x^{3/2} \Big|_0^\infty - \frac{3}{2} \int_0^\infty dx \frac{-1}{e^x - 1} x^{1/2} = \frac{3}{2} I_{1/2}(0)$ と計算できる。

がわかる。それを計算してみよう。熱容量の $T = T_c$ での飛びを $\Delta C'_v$ と書くと

$$\Delta C'_v = \lim_{T \rightarrow T_c + 0} \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right) - \lim_{T \rightarrow T_c - 0} \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 \Delta U}{\partial T^2} = -\frac{27\zeta(3/2)^2}{16\pi} \frac{Nk_B}{T_c} \simeq -3.67 \frac{Nk_B}{T_c} \quad (2.313)$$

が得られる。臨界温度近傍だけでなく、全体の温度領域での振る舞いは図 2.13 に示されている。

2.6.4 状態密度と Bose-Einstein 凝縮

ここまでは、3次元理想気体における Bose-Einstein 凝縮を見てきたが、より次元が低い場合にも有限温度で相転移は起こるだろうか。§2.6.1 でみたように、Bose-Einstein 凝縮はある温度以下で、 $\varepsilon > 0$ の量子準位にすべての粒子が許容できないことによって起こる。すなわち、式 (2.287) で与えられる N' に上限があるからである。一般に状態密度が $D(\varepsilon) = C\varepsilon^k$ であるとき、

$$N' = C\beta^{-(k+1)} I_k(\beta\mu) \quad (2.314)$$

となり、 $I_k(\alpha)$ は $\alpha \rightarrow -0$ に向かって単調増加するから、最大値を与える $I_k(-0)$ が有限であれば相転移が生じることになる。脚注^{*14}で示したとおり、 $k \leq 0$ では、 $I_k(\alpha \rightarrow -0)$ は正に発散する。よって、任意の粒子数 N で $\varepsilon > 0$ の状態に許容できることになる。表 2.1 から、1次元では状態密度のエネルギー依存性が $k = -1/2$ であり、2次元は $k = 0$ なので、2次元以下では Bose-Einstein 凝縮は起きない。

別の見方をすると、3次元の状態密度は $D(\varepsilon \rightarrow 0) = 0$ で、これに含まれない最低エネルギー準位を別個に考えて、その準位を $O(N)$ の粒子が占有するのを Bose-Einstein 凝縮と見ていた。一方、2次元以下では、 $D(\varepsilon \rightarrow 0) > 0$ であり、最低エネルギー準位のごく近傍でも $O(V)$ の状態密度に含まれる寄与があるため、最低エネルギー準位を別個に考える必要がない(最低エネルギーのごく近傍のエネルギーをもつ粒子が $O(1)$ の占有で熱力学的性質に寄与する)。よって、Bose-Einstein 凝縮は起きない。

問題 2.1

電磁場の量子化

Maxwell 方程式から出発して、正準量子化を適用し、式 (2.122) を導け。

問題 2.2

Fermi/Bose 分布のミクロカノニカル分布による導出

全粒子数 N と全エネルギー E が定まった Fermi 粒子系を考える。1つの粒子がとる量子準位をそのエネルギーのほぼ等しいグループに分割し、 i 番目のグループの代表的なエネルギーを ε_i 、その中に含まれる量子準位の数 m_i 、粒子の数 n_i とする。但し、 $m_i, n_i \gg 1$ とする。

1. n_i に関する組 $(n_1, n_2, \dots) = \{n_i\}$ で識別するとき、それぞれのグループに粒子を分配する場合の数 $W(\{n_i\})$ を、 $\{n_i\}$ 及び $\{m_i\}$ を用いて表せ。
2. とりうるすべての場合の数 W は、 $W(\{n_i\})$ を $N = \sum_i n_i$ 及び $E = \sum_i \varepsilon_i n_i$ が一定のもとで足し合わせたものである。しかし、この和を実行するのは非常に困難であるため、最大項の方法を用いる。すなわち、 N が非常に大きい場合、 $\{n_i\}$ の関数である $W(\{n_i\})$ はある $\{n_i\} = \{n_i\}^*$ で非常に鋭いピーク (極大値) をとると仮定する。このとき、Lagrange の未定乗数法を用いることで、 n_i/m_i を求めよ。また、未定乗数を決定し、これが Fermi 分布関数と合致することを確認せよ。
3. Bose 粒子系の場合にも同様にして、場合の数 $W(\{n_i\})$ を求めよ。また、前問と同様な方法により、占有率を計算し、これが Bose 分布関数と合致することを確認せよ。

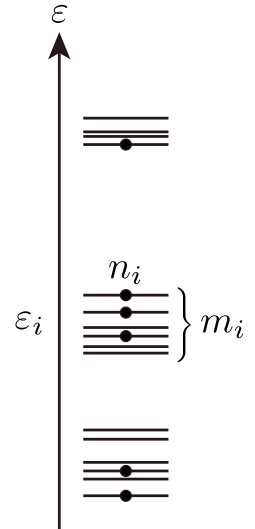


図 2.14 1 粒子エネルギーの分布

問題 2.3

Bose/Fermi 統計と分布関数

大分配関数が Fermi・Bose 統計でそれぞれ

$$\Xi_F = \prod_{\nu} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}) \quad (2.315)$$

$$\Xi_B = \prod_{\nu} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}} \quad (2.316)$$

と与えられている。 ε_{ν} ($\nu = 1, 2, \dots$) は系の取り得る状態のエネルギーである。これらの大分配関数を用いて以下の問いに答えよ。

1. 粒子数の平均 $\langle N \rangle$ と粒子数の揺らぎ $\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$ を Fermi・Bose 統計の場合にそれぞれ求め、結果を分布関数 $f_F(\varepsilon)$ 、 $f_B(\varepsilon)$ を用いて表せ。
2. エントロピーの表式を Fermi・Bose 統計の場合にそれぞれの分布関数を用いて表せ。
3. ν で指定される状態が一つしか無いとしたとき、エントロピーの分布関数の汎関数としての振る舞い (つまり、 $S[f_F]$ および $S[f_B]$) をそれぞれ図示せよ。

問題 2.4 状態密度と Fermi エネルギー

1. 周期境界条件のもとで表 2.1 にあるすべての式を示せ。

2. 式 (2.10) で与えられる固定端境界条件のもとで、表 2.1 にあるすべての式を示せ。

問題 2.5 Fermi 粒子系の特徴

1. 2 次元理想 Fermi 気体の系において、有限温度の化学ポテンシャルを Sommerfeld 展開を用いずに厳密に計算せよ。また、低温で化学ポテンシャルが温度に依存しないことを確認せよ。

2. 式 (2.243) を状態密度の表式をあらわに仮定せずに導け。

問題 2.6

Fermi 粒子系の化学ポテンシャル

理想 Fermi 気体に対して以下の問いに答えよ。

1. 図 2.15 左の有限温度の分布関数 $f(\varepsilon)$ のグラフに関して、2 つの影をつけた領域の面積が等しいことを示せ。
2. 図 2.15 右に、状態密度 $D(\varepsilon)$ 及び有限温度での $D(\varepsilon)f(\varepsilon)$ を破線及び実線で示す。この場合、2 つの影をつけた領域の面積は等しいか？ ε_F は温度 0 での化学ポテンシャルであることに注意せよ。
3. 有限温度での化学ポテンシャル μ の位置がどのようにして決められるかを図 2.15 右の上で幾何学的に説明せよ。
4. 図 2.15 右のような単調増加する状態密度を持つ系では、化学ポテンシャルが温度 0 の付近 ($k_B T \ll \mu$) では温度に関して減少関数であること ($\mu < \varepsilon_F$) を計算を行わずに説明せよ。

問題 2.7

中性子星のエネルギー、圧力

強く縮退している理想 Fermi 気体の例として白色矮星や中性子星を考える。これらの系は、電子あるいは中性子が Fermi 縮退を起こしていると考えられている。温度 0 で、系の持つエネルギーは重力エネルギーを考慮すると

$$E = E_0 + E_G \quad (2.317)$$

とかける。 E_0 は式 (2.241) で理想 Fermi 気体のエネルギーで温度を 0 としたものであり、 E_G は重力によるエネルギーである。ここで、スピン 1/2 の粒子からなる理想 Fermi 気体を考えるとする。

1. E_0 を、星の半径 R 及び粒子数 N 、粒子の質量 m を用いて表せ。また、重力エネルギー E_G が、

$$E_G = -\frac{3}{5} \frac{GM^2}{R} \quad (2.318)$$

となることを示せ。 G は重力定数、 M は星の質量である。星の密度は一定であるとする。

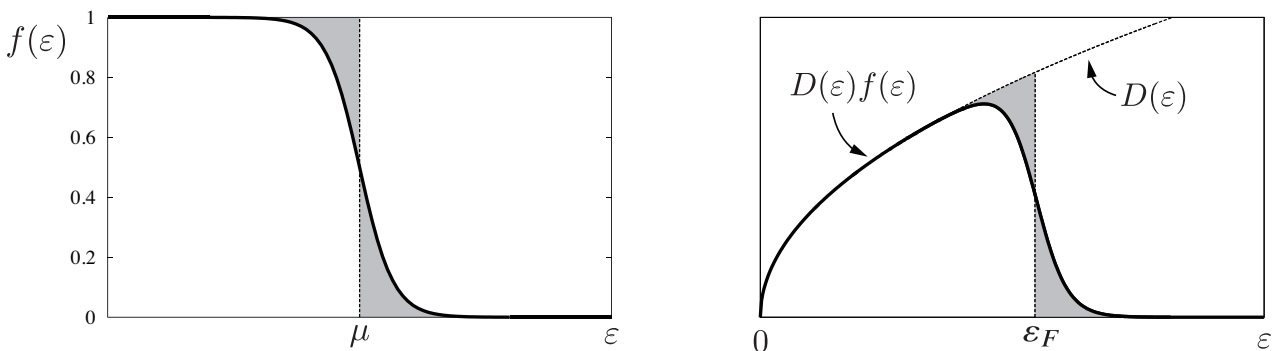


図 2.15 左図: Fermi 分布関数。右図: 状態密度と Fermi 分布関数。 ε_F は温度 0 での化学ポテンシャルを表す。

2. 重力は星を収縮させる方向に働く ($R \rightarrow 0$ で、 $E_G \rightarrow -\infty$) が、Fermi 粒子であることによる縮退圧は、収縮を抑える ($R \rightarrow 0$ で、 $E_0 \rightarrow \infty$)。両者の力が釣り合うことで星の大きさが決まる。最も安定な釣り合いの半径を求めよ。
3. 太陽と同じ重さの中性子星の大きさ (半径) を求めよ。太陽の重さは $2.0 \times 10^{30} \text{kg}$ 、中性子星はスピン $1/2$ の中性子からなるとし、中性子の質量を $1.67 \times 10^{-27} \text{kg}$ とする。

問題 2.8

Bose-Einstein 凝縮

スピン 0 の相互作用のない同一の Bose-Einstein 粒子からなる単原子気体が N 個、容器に閉じ込められた系を考える。この系は温度 T で熱平衡状態にあるものとし、化学ポテンシャル μ の大正準集団を用いて取り扱うとして、以下の問いに答えよ。

1. この系において、エネルギー ε を持つ 1 粒子状態の占有率は

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1}$$

によって与えられる。この関数の概形を、エネルギー ε の関数として描け。

この系を構成する粒子は 0 または E の 2 つの 1 粒子エネルギーを取るものとし、エネルギー 0 の準位は縮退がなく、エネルギー E の準位は N 重に縮退しているものとする。ここで、 $E > 0$ とする。エネルギー 0 の準位を占有する粒子数を N_0 、エネルギー E の準位を占有する粒子数を N_1 とするとき、熱力学極限 $N \gg 1$ において、以下の問いに答えよ。

2. $\mu < 0$ のとき、すべての粒子はエネルギー E の準位を占有する。このときの化学ポテンシャル μ を E, k_B, T を用いて表せ。
3. 高温極限から温度を下げていくとき、ある温度で μ がゼロとなる。この温度を T_c とするとき、 T_c を E, k_B を用いて表せ。
4. μ の概形を温度 T の関数として描け。
5. N_0 を E, k_B, T を用いて表し、その概形を温度 T の関数として描け。
6. 1 粒子あたりの内部エネルギー u を E, k_B, T を用いて表し、その概形を温度 T の関数として描け。

第3章

相互作用のある多体系の 協力現象

ここまでで、相互作用のない理想的な量子気体や調和振動子の集団という可解な系を扱ってきた。最後に見たように、Bose 粒子系では相互作用がなくても、ある温度で Bose 凝縮と呼ばれる変化 (相転移) が起き、低温の状態は高温のそれとは明確に区別できる「相」を呈する。このとき、比熱の微分に飛びが生じる。熱力学では、すべての物理量の変化は、熱力学ポテンシャルから計算できるので、この関数がある温度で非解析的になっていることを意味している。一方で、統計力学では、熱力学ポテンシャルは、カノニカル集団などの統計集団として計算でき、温度などの指数関数の単純な和として与えられる。そのため、熱力学ポテンシャルは温度などの連続的な関数となるだろう。このことから、熱力学と統計力学は一見矛盾するように見える。統計力学において、熱力学極限 (粒子数や体積が無限大の極限) をとることで熱力学関数を再現できるので、粒子数や体積を無限大にとることが、相転移現象の本質である。すなわち、有限の粒子数からなる系では、相転移は起きない。実際に粒子数が有限と仮定して体積を無限大 (すなわち粒子数密度がゼロの極限)にとると、Bose 凝縮の転移温度はゼロとなり、相転移を示さない。

身の回りで起こる相転移現象も同様である。例えば、水の状態変化も水分子が有限個数からなる場合には起こらず、気体や液体、固体という状態をとる (定義する) ことができない。同じ運動方程式に従う粒子の集団でも、粒子数が無限大の極限と見なせるほど非常に多いことが物質が多彩な状態をとることの本質であり、どんなに正確に個別の粒子の従う微視的方程式を理解したとしても、それだけでは熱力学的な (巨視的) 現象は理解できないのである。一方で、通常相転移は、(Bose 凝縮は特殊な例として) 粒子の間の微視的相互作用によって駆動される。この章ではまず、相転移の熱力学の復習を行い、その後、相転移を表す最も簡単なモデルのひとつである Ising モデル (スピンの間の微視的相互作用を記述するモデル) を例にとって、その性質を統計力学を用いて調べていくことにする。

3.1 相転移の熱力学の復習

まず熱力学から復習をしてみよう。相転移を議論するためには、熱力学ポテンシャルの解析性が重要である。熱力学においてエントロピー $S(U, V, N)$ は、図 3.1 に示すように、内部エネルギー U に対して上に凸の増加関数である。これは、 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} > 0$ であり、さらに $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} < 0$ からわかる。ここで、定積熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$ が正であることを用いた。

但し、これは、エントロピーがエネルギーに対して滑らかな関数である場合のことである。これを滑らかでない場合に拡張する。一般には、上に凸な関数とは、例えば一変数関数 $f(x)$ を考えたときに、 $0 \leq \lambda \leq 1$ なる λ を用いて、任意の区間 $[x_1, x_2]$ で

$$\lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2) \leq f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \quad (3.1)$$

を満たすもののことである。これは単純に2点 $(x_1, f(x_1))$ と $(x_2, f(x_2))$ を結ぶ線分が関数 $f(x)$ より上に来ないことを意味している (図 3.2 参照)。このとき、図 3.2 の右図に示すように不連続関数であれば、凸関数にはならない。一方で、上に凸であることは、少なくとも関数 $f(x)$ は連続でなければならないが、微分は連続である必要がないことが重要である。

これをエントロピーに当てはめて考えてみる。系 1 である $(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1)$ と系 2 である $((1 - \lambda)U_2, (1 - \lambda)V_2, (1 - \lambda)N_2)$ を用意し、これらをくっつけて間の壁を取り去る操作を考える。合成系は $(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2)$

となる。エントロピーは示量変数なので系 1 のエントロピーは $\lambda S(U_1, V_1, N_1)$ であり、系 2 では $(1 - \lambda)S(U_2, V_2, N_2)$ となる。くっつけて壁を取り去ったあとの合成系のエントロピーは (断熱過程で) それらの和より大きく (もしくは等しく) ならなければならないので、

$$\lambda S(U_1, V_1, N_1) + (1 - \lambda)S(U_2, V_2, N_2) \leq S(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2) \quad (3.2)$$

である。これは凸関数の定義に他ならないので、エントロピーは (U, V, N) に対して上に凸である。

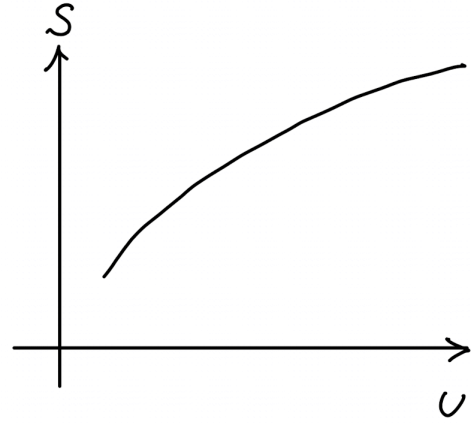


図 3.1 エントロピーのエネルギー依存性。

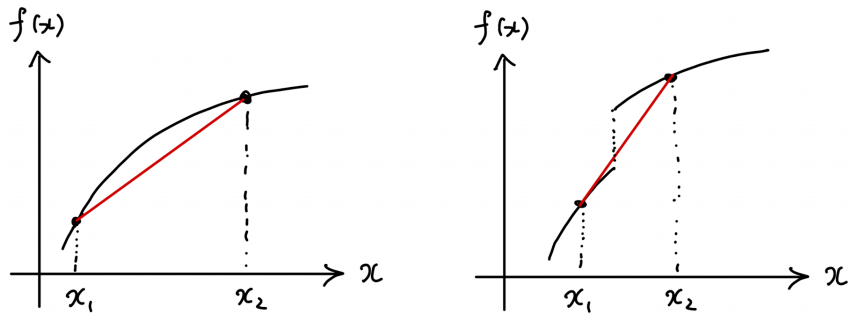


図 3.2 左: 凸関数の概念図。右: 不連続関数の場合は凸関数とはならない。

Legendre 変換を用いて、自由エネルギー $F(T, V, N)$ を導入すると、 $F(T) = U - TS(U)$ も上に凸であり^{*1}、図 3.3 に示すように、温度に関して単調減少関数である。これは、 $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S < 0$ と $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -C_v/T < 0$ から理解できる。ここで、定積熱容量が $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$ と書けることを用いた。一方で、前述の通り、上に凸であることは、少なくとも自由エネルギー F は温度に対して連続でなければならないが、温度の関数として、凸関数の範囲内で微分が不連続であることは許される。自由エネルギーの温度に関する一回微分がある温度 T_c で不連続となる場合、エントロピーが温度の関数として $T = T_c$ で不連続となり、飛びが現れる。この温度を転移温度とよび、より一般には (温度でない場合も含めて) 転移点とよぶ。このように熱力学ポテンシャルの 1 回微分が不連続となる相転移のことを**第一種相転移**もしくは**一次相転移**と呼ぶ (図 3.4 の左図参照)。第一種相転移は、物質の状態変化をはじめとする様々な相の変化に伴って現れる。

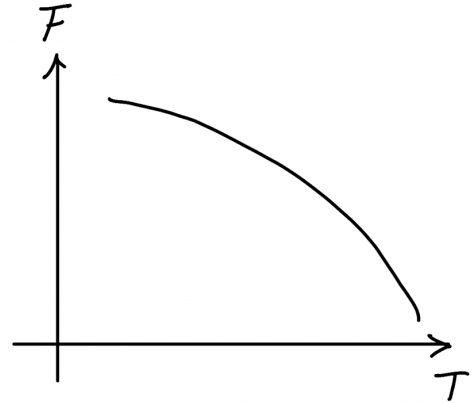


図 3.3 自由エネルギーの温度依存性。

一方で、熱力学ポテンシャルの一回微分は連続であるが二回微分が不連続である場合もある (図 3.4 の右図参照)。これを**第二種相転移**と呼ぶ。もしくは、 n 回微分から不連続となる転移を n 次相転移と呼ぶ。第二種相転移の相転移の場合には、相転移前後の相が持つ対称性に対して制限がかかる。すなわち、第二種相転移の場合には、必ず相転移前後の相が持つ対称性に包含関係があり、相転移で何かしらの対称性の低下を伴う^{*2}。具体的には、常磁性状態から強磁性状態から相転移や常誘電状態から強誘電状態への相転移などがこれに当たる場合がある。

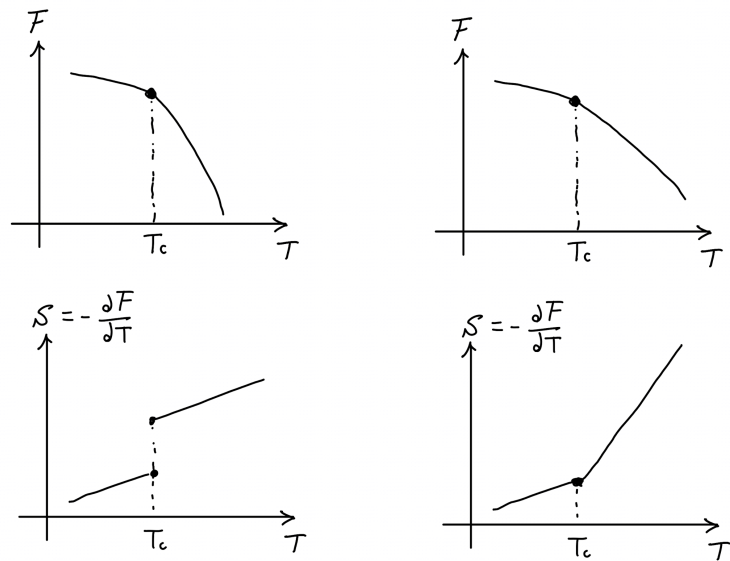


図 3.4 左: 一次相転移の例。右: 二次相転移の例。

次節では、対称性の低下を伴う常磁性状態から強磁性状態への相転移を記述する最も簡単なモデルである Ising 模型を考えて、その性質を明らかにしていく。

^{*1}Legendre 変換は凸性を保持する。

^{*2}対称性の低下を伴う相転移は第二種相転移となる資格があるが、逆は一般に成り立たない。すなわち、対称性の低下を伴う相転移が必ずしも第二種相転移になるわけではない。詳細は統計物理学 (ランダウ、リフシッツ 著・岩波書店) を参照。

3.2 秩序・無秩序転移

前述の通り、第二種相転移においては、相転移点を挟んで、何かしらの対称性を失った状態へと変化する。対称性を失う前の相を**高対称相**もしくは**無秩序相**、対称性を失った後の相を**低対称相**もしくは**秩序相**と呼び、このような対称性の变化を伴う相転移が**秩序・無秩序相転移**である。この相転移を特徴付けるものとして、**秩序変数 (order parameter)**を導入する。無秩序相ではゼロであるが、秩序相では非ゼロになる量として定義される。一般には、第二種相転移には、何かしらの秩序変数が存在し、秩序・無秩序相転移となる。

ここまでは、少し抽象的なので、具体的な例を見ていくことにしよう。鉄や磁鉄鉱は室温では磁石となることが知られている。これを熱すると、ある温度で磁石としての性質を失う。この温度をキュリー温度と呼ぶ。

例えば、強磁性体を考えてみる。物質の磁性の主な起源は、微視的には電子スピンである。この電子スピンの磁気モーメントの和が巨視的磁気モーメント (磁化) となる。簡単な場合として、電子が結晶格子を形成する原子核に束縛された絶縁体を考える。隣接する原

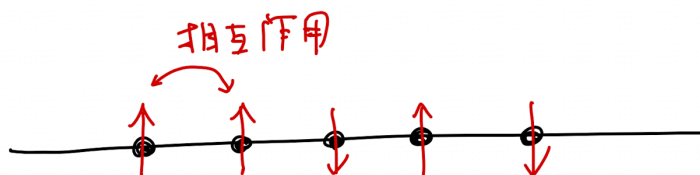


図 3.5 隣接する原子核に固定された電子スピンの間に働く相互作用の模式図。

子核に固定された電子スピンの間には、それらのスピンの同じ方向を向かせる力が働くとしよう (図 3.5)。温度が低ければ、その力によってすべてのスピンは同じ方向を向くようなエネルギーの最も低い状態をとるだろう。一方で、この状態からエネルギーを増加させていくと取り得る状態数は指数関数的に増加する。すなわち、温度が高くなるとエントロピーの効果によって、スピンがバラバラな状態が実現する。これは自由エネルギーにおける $F = U - TS$ の第一項と第二項の競合として理解できる。高温でスピンがバラバラであれば、電子スピンの熱平均はゼロとなり、磁化もゼロとなって磁石とはならないが、ある温度以下でエントロピーの効果より、スピンが同じ方向を向かせる力が勝つことで、電子スピンの揃い、磁化が非ゼロになるだろう。ある温度で磁化がゼロから非ゼロになるということは、その点で熱力学関数が非解析的でなくてはならないので、相転移となる。ここでいう磁化が秩序変数に対応し、低温のスピンの揃ったが秩序相 (強磁性相・磁気秩序相)、高温のスピンのバラバラな相を無秩序相 (常磁性相) と呼ぶ。すなわち、この相転移は秩序・無秩序相転移である。また、後で詳しく述べるように、秩序相では系 (ハミルトニアン) の持つ対称性が失われている。その意味で、秩序相が低対称相となる。

3.2.1 Ising 模型

この節では、秩序・無秩序相転移を記述する最も簡単な模型として、Ising 模型を導入する。Ising 模型とは結晶格子に局在した電子スピンの間の相互作用を記述する模型であり、そのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_{i=1}^N s_i \quad (3.3)$$

と与えられる。ここで、格子点 i の電子スピンの向きは、 ± 1 の 2 値をとる変数 s_i として簡単化しており、また結晶格子上で隣接するスピンの間のみで相互作用をすると仮定する。すなわち、 $\langle ij \rangle$ は隣接する (これを最近接と呼ぶ) スピンの組についての和を意味する。 J は相互作用の大きさであり、ここでは正として、スピン間には同じ方向を向かせたいという力が働くと仮定する。また、 h は磁場の大きさを表す (s_i は電子スピンの方向と逆である)。ここで、格子点の数は N 個あり、熱力学極限では $N \rightarrow \infty$ をとるとしよう。

3.2.2 1 次元 Ising 模型の性質

ここでは、まず 1 次元の場合で磁場がないときを考えてみる。このとき、Ising 模型のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} \quad (3.4)$$

と与えられる。この模型の熱力学的性質を知りたいければ、分配関数を計算すればよい。カノニカル集団を考えたとき、分配関数 Z は

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1, s_2=\pm 1, \dots} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{s_1=\pm 1, s_2=\pm 1, \dots} \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} \right] \quad (3.5)$$

と与えられる。ここで、Ising 模型において、状態はそれぞれが ± 1 をとる $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ の値の組みで与えられるので、全部で 2^N 個の和をとることになる。

まず、試しに s_1 で和をとってみよう。その和だけ取り出せば

$$Z = \sum_{s_2=\pm 1, s_3=\pm 1, \dots} \exp \left[\beta J \sum_{i=2}^{N-1} s_i s_{i+1} \right] \sum_{s_1=\pm 1} e^{\beta J s_1 s_2} \quad (3.6)$$

と書ける。ここで、 $\sum_{s_1=\pm 1} e^{\beta J s_1 s_2}$ は s_2 に依存するよう見えるが、 s_2 も ± 1 しかとりえないので、 $s_2 = +1$ のとき $\sum_{s_1=\pm 1} e^{\beta J s_1} = e^{\beta J} + e^{-\beta J}$ であり、 $s_2 = -1$ のときも $\sum_{s_1=\pm 1} e^{-\beta J s_1} = e^{\beta J} + e^{-\beta J}$ なので、 s_2 に依存しない。よって、 s_1 に関する和は実行でき、

$$Z = 2 \cosh \beta J \sum_{s_2=\pm 1, s_3=\pm 1, \dots} \exp \left[\beta J \sum_{i=2}^{N-1} s_i s_{i+1} \right] \quad (3.7)$$

となる。スピン間の相互作用の数は $N-1$ 個なので、これを繰り返せば、

$$Z = (2 \cosh \beta J)^{N-1} \sum_{s_N=\pm 1} 1 \quad (3.8)$$

となり、最終的に

$$Z = 2^N \cosh^{N-1} \beta J \quad (3.9)$$

を得る。

分配関数が求まってしまうば、熱力学量は容易に計算ができる。自由エネルギーは

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} [N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh \beta J] \quad (3.10)$$

であり、内部エネルギーは

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -(N-1)J \tanh \beta J \quad (3.11)$$

エントロピーは

$$S = k_B \beta (U - F) = k_B N \ln 2 + k_B (N-1) (-\beta J \tanh \beta J + \ln \cosh \beta J) \quad (3.12)$$

と計算できる (図 3.6 参照)。

これらの結果からわかるとおり、熱力学関数は温度に対して解析的であり、一次元 Ising 模型では相転移が起きないことがわかる。相転移は生じないものの、温度を下げていけば、スピンは同じ方向に揃いたがるだろう。もちろん最近接では $-Js_i s_{i+1}$ という相互作用があるので、スピンが同じ方向を向いた方がエネルギー的に得になるが、すべての最近接間で同様の相互作用があるので、 $s_i s_{i+2}$ や $s_i s_{i+3}$ など長距離のスピンの積も正になると期待される。一般に、このようなサイト i と j のスピンの積の期待値 $\langle s_i s_j \rangle$ をスピン相関と呼ぶ。ここで期待値 (熱平均) は、

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{s_1=\pm 1, s_2=\pm 1, \dots} O e^{-\beta H} \quad (3.13)$$

で定義される。元々ハミルトニアンには最近接相互作用しかないので、2つのサイトが離れば離れるほどスピンの間の相関は小さくなると期待される。実際にそれを計算してみよう。ここで、 i と j はサイトのナンバリングとして整数をとり、その距離を $j-i=n$ と定義する。 s_i は ± 1 をとるので $s_i^2 = 1$ であり、これを使えば、

$$\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i s_{i+1} s_{i+1} s_{i+2} s_{i+2} \dots s_{i+n-1} s_{i+n-1} s_{i+n} \rangle \quad (3.14)$$

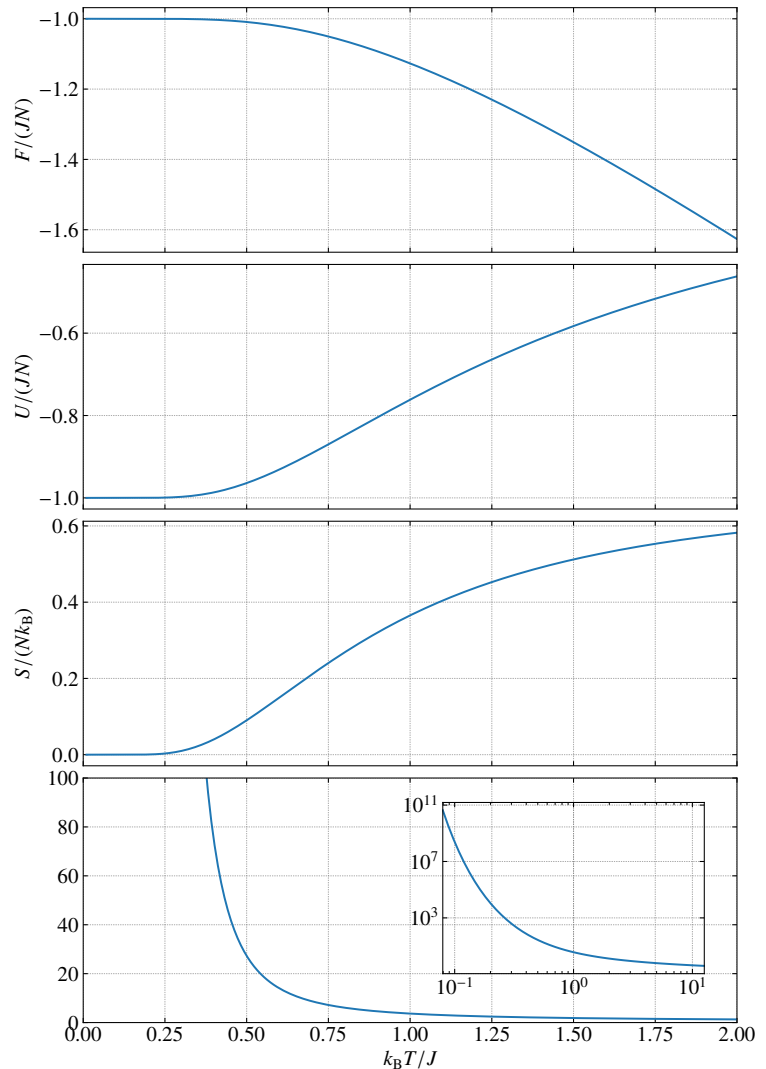


図 3.6 上の図から、1 次元イジング模型のサイトあたりの自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピー、相関長の温度依存性。

と書くことができる。すなわち、最近接相互作用の積の形で書けることになる。これを評価するために、Ising 模型のハミルトニアンである式 (3.4) を

$$\tilde{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^{N-1} J_i s_i s_{i+1} \quad (3.15)$$

のように相互作用定数がサイトに依存する形で一般化してみよう。このとき、分配関数は

$$\tilde{Z} = 2^N \prod_{j=1}^{N-1} \cosh \beta J_j \quad (3.16)$$

と書けることが容易にわかる。このように一般化する理由は、 J_i で $e^{-\beta \tilde{\mathcal{H}}}$ を微分すると、 $s_i s_{i+1}$ だけが指数関数の肩から落ちてくるからである。すなわち、

$$\frac{\partial}{\partial J_i} \tilde{Z} = \sum_{s_1=\pm 1, s_2=\pm 1, \dots} \frac{\partial}{\partial J_i} e^{-\beta \tilde{\mathcal{H}}} = \sum_{s_1=\pm 1, s_2=\pm 1, \dots} \beta s_i s_{i+1} \exp \left[\beta \sum_{j=1}^{N-1} J_j s_j s_{j+1} \right] \quad (3.17)$$

これより、最近接スピン相関は、

$$\left. \frac{\partial}{\partial J_i} \tilde{Z} \right|_{\{J_i\}=J} = Z \beta \langle s_i s_{i+1} \rangle \quad (3.18)$$

と書くことができる。式 (3.16) を用いれば

$$\langle s_i s_{i+1} \rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial J_i} \right|_{\{J_i\}=J} = \tanh \beta J \quad (3.19)$$

と計算できることがわかる。同様にして、

$$\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i s_{i+1} s_{i+1} s_{i+2} s_{i+2} \dots s_{i+n-1} s_{i+n-1} s_{i+n} \rangle \quad (3.20)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta^n} \sum_{\{s\}} \left(\frac{\partial}{\partial J_i} \frac{\partial}{\partial J_{i+1}} \dots \frac{\partial}{\partial J_{i+n-1}} e^{-\beta \tilde{\mathcal{H}}} \right) \Big|_{\{J_i\}=J} \quad (3.21)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta^n} \frac{\partial}{\partial J_i} \frac{\partial}{\partial J_{i+1}} \dots \frac{\partial}{\partial J_{i+n-1}} \tilde{Z} \Big|_{\{J_i\}=J} \quad (3.22)$$

$$= \tanh^n \beta J \quad (3.23)$$

を得る。ここで、相関関数をサイト間の距離 n に対する指数関数として

$$\langle s_i s_j \rangle = \exp \left(-\frac{n}{\xi} \right) \quad (3.24)$$

のように表したとき、 ξ を相関長と呼ぶ。1 次元 Ising 模型では

$$\xi = -\frac{1}{\ln \tanh \beta J} \quad (3.25)$$

となる。この結果から、温度低下とともに相関長が大きくなり、絶対零度で相関長が発散することがわかる(図 3.6 参照)。相関長が発散することは、すべてのスピンの同じ方向に揃うことを意味するので、磁化が有限となることと同義である。1次元では、すべてのスピンの揃うのは絶対零度のみであり、有限温度では磁気秩序が現れないことを意味する。

3.2.3 Peierls の議論 ★

ここでなぜ 1 次元の場合に有限温度で磁気秩序が現れないのかを考察してみよう。基底状態はすべてのスピンの同じ方向を向いたときであるが、第一励起状態は、ある 1 つの最近接でのみエネルギーが高い、すなわち図 3.7 上のようなあるところでスピンの +1 と -1 の領域を分かれている状態である。この状態と基底状態のエネルギー差は $2J$ である一方で、取り得る状態の数はどこにその壁を置くかの場合の数であるから $N-1$ 個となる。よって、この励起状態に対する自由エネルギーの変化分は

$$\Delta F = 2J - k_B T \ln(N-1) \quad (3.26)$$

と見積もることができる。熱力学極限 $N \rightarrow \infty$ を考えると、 $T \neq 0$ で第 2 項しか寄与しなくなるので、有限温度であればスピンをバラバラにするようなエントロピーの寄与が常に勝ってしまう。よって、有限温度では磁気秩序が現れない。

一方、2 次元では話が変わってくる。すべて +1 となる基底状態に対して、その励起状態を考えると、スピンの -1 の状態が図 3.7 下に示すような島を作ればよい。このとき、励起エネルギーは、島を囲む最近接ペアの個数を l として $2Jl$ となるだろう。これは、島を囲むループの長さと解釈することができ、エネルギー的にはできる限りそのループの長さを短くしたいという「張力」のようなものが働いていると解釈される。では、場合の数はどうなるだろうか。これを正確に評価することは難しいが、長さ l の閉じた線を描くことを考えると、2 次元の最近接数である 4 方向のうち、来た道以外の 3 方向が選択肢として存在するので、長さ l のループを作る場合の数は、 3^l と見積もることができる。よって、自由エネルギーの変化分は、

$$\Delta F \sim 2Jl - k_B T \ln 3^l = l(2J - k_B T \ln 3) \quad (3.27)$$

となる。この式から、 $T_c = 2J/\ln 3 \approx 1.82J$ としたとき、 $T < T_c$ では -1 からなる島 (ループ) を作ると自由エネルギーが増加してしまうため磁気秩序が安定するが、 $T > T_c$ では島 (ループ) をたくさん作った方が ΔF が下がっていくので、磁気秩序相が不安定となる。よって、2 次元の Ising 模型では有限温度で秩序・無秩序相転移が現れると期待される。

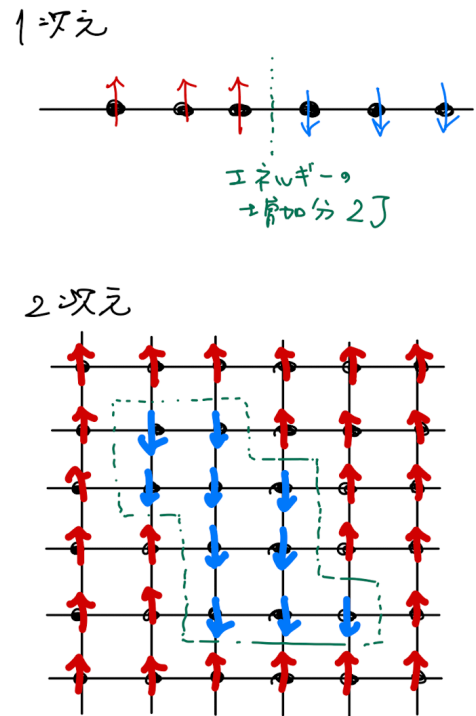


図 3.7 上図: 1 次元の場合の励起状態。

下図: 2 次元の場合の励起状態。

3.2.4 Ising 模型の磁化

前節では、2次元(以上)の Ising 模型において、スピン期待値の和である磁化が非ゼロになる秩序相が有限温度で実現する可能性を議論した。ここでは、その磁化とハミルトニアンや自由エネルギーとの関係について対称性の観点から詳しく議論してみよう。

式 (3.3) で定義される Ising 模型で記述される系のサイトあたりの磁化 m を

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i \rangle \quad (3.28)$$

によって定義しよう。これは、

$$m = \frac{1}{N} \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} \left(\sum_i s_i \right) e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{N} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z = -\frac{1}{N} \frac{\partial F(h)}{\partial h} \quad (3.29)$$

のように自由エネルギーの磁場微分として与えられることがわかる。一方で、ハミルトニアンはすべてのスピンを $\{s_i\} \rightarrow \{-s_i\}$ のように反転させかつ $h \rightarrow -h$ と磁場を反転させても変わらないので、自由エネルギーは

$$F(h) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(h) = \frac{1}{\beta} \ln \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}(h)} = \frac{1}{\beta} \ln \sum_{\{-s_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}(-h)} = F(-h) \quad (3.30)$$

となり、磁場の偶関数である。この結果から、 m は自由エネルギーの一回微分なので、 $m(h)$ は h に対して奇関数である。これより、 $m(0) = -m(0) = 0$ であるから、磁場がないときに自発磁化は存在しないようにみえる。しかしながら、これは m が h の連続関数であると仮定した場合である。スピンの数 N が有限の場合には、 $h = 0$ で連続的な解析関数を足しているだけなので、 m は h に対して連続関数であるべきであるが、 $N \rightarrow \infty$ である熱力学極限では、 m は h の連続関数であるとは限らない。すなわち、

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\lim_{h \rightarrow 0} m \right) = 0 \quad (3.31)$$

であるが、

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(\lim_{N \rightarrow \infty} m \right) = m_0 \neq 0 \quad (3.32)$$

となりうることに注意する。

ハミルトニアンは、 $h = 0$ ですべてのスピンに対して $\{s_i\} \rightarrow \{-s_i\}$ の置き換え (スピン反転) に対して変化しないことが重要である。これは、ハミルトニアンがスピン反転に対する不変性 (対称性) を有することを意味している。一方、 m は自明にこの変換に対して、 $m \rightarrow -m$ となる。故に系がハミルトニアンの対称性を有するのであれば、 m もスピン反転に対して不変であり、 $m = -m$ からサイトあたりの磁化 m はゼロでなければならない。逆に、磁化が非ゼロであるということは、系がハミルトニアンの対称性より低い状態となっていることを意味する。このように、ハミルトニアンの持つ対称性より低い状態が実現することを、**自発的対称性の破れ**とよぶ。Ising 模型においては、低温で現れるだろう磁気秩序相がそれに当たる。この自発的対称性の破れは、 $N \rightarrow \infty$ における特異性の帰結であり、有限のスピンからなる系では現れないことに注意する。

3.3 平均場理論

これまで議論してきたように秩序・無秩序相転移の本質は、粒子もしくはスピンの間に相互作用が働き、それによる協力現象によって引き起こされること、そして、それらの数 N が無限大 (熱力学極限) を考えることにある。しかしながら、粒子が多数ありかつそれらが相互作用している系、いわゆる多体系を厳密に解くことは特殊な場合を除いて不可能である。ここでも、式 (3.3) に与えられる Ising 模型を考えることにしよう。特に、ここでは次元や格子形状を限定せず、 $J > 0$ の相互作用をするスピン $s_i = \pm 1$ がある格子上に局在しているとする。そのハミルトニアンを再掲すると

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_{i=1}^N s_i \quad (3.33)$$

である。この模型において、あるスピン s_i に注目すると、そのスピンと相互作用をするいくつかのスピンの統計和をとる (分配関数の計算する) ときに変化してしまうことが問題を複雑にしている。もし、周りのスピンの統計和をとるときに一定値を見ることができれば、磁場項と形式的に同じになり、相互作用をしない独立なスピン集団となる。以下では、このような思想の下で提案されているいくつかの近似を見ていくことにしよう。

3.3.1 Bragg-Williams 近似

N 個のスピンのうち、 $+1$ を取っているものの数を N_+ 、 -1 を取っているものの数を N_- とする。定義より、 $N = N_+ + N_-$ である。このとき配置の場合の数は

$$W = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (3.34)$$

とかける。よってエントロピーは Stirling の公式 $\ln N! \simeq N \ln N - N$ を用いることで

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = k_B (\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!) \\ &\simeq k_B (N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-) = -k_B \left(N_+ \ln \frac{N_+}{N} + N_- \ln \frac{N_-}{N} \right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

と表すことができる。ここで、

$$m = \frac{N_+ - N_-}{N} \quad (3.36)$$

はサイトあたりの磁化であり、 $N = N_+ + N_-$ から

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(1 + m) \quad (3.37)$$

$$\frac{N_-}{N} = \frac{1}{2}(1 - m) \quad (3.38)$$

であることを用いると、エントロピーは

$$S \simeq -k_B N \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right) = k_B N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \ln (1 - m^2) - \frac{m}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} \right] \quad (3.39)$$

と書くことができる。

次に、 N_+ と N_- を与えたとき (すなわち m を決めたときの) のエネルギーを計算してみよう。磁場の項は、 $-h \sum_{i=1}^N s_i = -h(N_+ - N_-) = -Nhm$ となることは定義より明らかである。一方で、相互作用の項の扱いは難しい。ここでは、相互作用は、最近接スピン対の向きが同じであれば $-J$ のエネルギーとなり、異なれば $+J$ のエネルギーとなる。すなわち、最近接スピン対が $++$ 、 $--$ 、 $+-$ となるときのボンドの個数をそれぞれ N_{++} 、 N_{--} 、 N_{+-} とすると、相互作用のエネルギーは

$$-J(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) \quad (3.40)$$

と書ける。ここで、あるサイトのスピンと相互作用をする最近接スピンの個数を z とすると、全最近接ボンド数は $\frac{zN}{2}$ である。よって、 $N_{++} + N_{--} + N_{+-} = \frac{zN}{2}$ である。 N_+ と N_- を与えても、その条件の中で様々なスピン配置があり、スピン配置ごとで N_{++} 、 N_{--} 、 N_{+-} の値が異なる。その平均値をそれぞれ $\langle N_{++} \rangle$ 、 $\langle N_{--} \rangle$ 、 $\langle N_{+-} \rangle$ と定義しよう^{*3}。しかしながらこの平均値さえも、計算することは非常に困難である。 $++$ や $--$ は $+-$ の配置よりも好まれるので、最近接スピン対の配置には本来相関があるが、ここではそれが独立であるという近似を行う。これを **Bragg-Williams 近似** と呼ぶ^{*4}。1つの格子点のスピンの $+1$ または -1 である確率を $p_+ = N_+/N$ 、 $p_- = N_-/N$ とすると、 $\frac{zN}{2}$ 個あるボンドの内、 $++$ である確率が p_+p_+ と近似できるので、 $\langle N_{++} \rangle \simeq \frac{zN}{2} p_+p_+$ となるだろう。同様にすると、

$$\langle N_{++} \rangle \simeq \frac{zN}{2} p_+p_+ = \frac{zN}{8} (1+m)^2 \quad (3.41)$$

$$\langle N_{--} \rangle \simeq \frac{zN}{2} p_-p_- = \frac{zN}{8} (1-m)^2 \quad (3.42)$$

$$\langle N_{+-} \rangle \simeq \frac{zN}{2} (p_+p_- + p_-p_+) = \frac{zN}{4} (1-m^2) \quad (3.43)$$

となる。これらを用いるとエネルギーは

$$E \simeq -J(\langle N_{++} \rangle + \langle N_{--} \rangle - \langle N_{+-} \rangle) - h(N_+ - N_-) = -\frac{NzJm^2}{2} - Nhm \quad (3.44)$$

となる。

本来、 m は各微視的状態ごとで決まる変数であるから、カノニカル集団を考えて状態和をとるときには、

$$Z = \sum_m W(m) e^{-\beta E(m)} = \sum_m e^{-\beta(E(m) - TS(m))} \quad (3.45)$$

とする必要がある。式 (1.29) のときと同様に、指数関数の中の $\tilde{F} \equiv E - TS$ が最小となる m (これを m^* と書く) のみが熱力学極限で和に寄与する。よって、本来の自由エネルギー F は、 \tilde{F} が m の関数としての最小値をとるときの値として決定される。すなわち、 F は $F = \tilde{F}(m^*)$ で与えられるものであり、 m^* は

^{*3}ここで、平均値 (期待値) を取る操作に対しては m を固定する空間に限定することをやめてしまえば、必然的に m と共役な示強変数として磁場 h を導入しなければならない。少なくとも $\langle N_{++} \rangle \simeq \frac{zN}{2} p_+p_+$ の近似に対しては、 m を固定した空間での平均操作ではない。自由エネルギーを磁化 m の関数として求めたければ、分配関数における和は自分で決めた m になるものだけに限定しなければならない。

^{*4}元々、2元合金の原子配置を議論するために近似である。

温度、粒子数、および磁場の関数であるから、 $F = F(T, N, h)$ であり、 m には依存しない。すなわち、磁化の関数 $\tilde{F}(m)$ は自由エネルギーではない。ここでは、 m の関数としての \tilde{F} を疑似自由エネルギーと呼ぶことにする^{*5}。この疑似自由エネルギーは

$$\tilde{F}(m) = U - TS \quad (3.46)$$

$$= -\frac{NzJm^2}{2} - Nk_B T \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - \frac{m}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} \right] - Nhm \quad (3.47)$$

と書ける。パラメータ m は疑似自由エネルギーを最小化するように決定される。よって、

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial m} = -N(zJm + h) + \frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} = 0 \quad (3.48)$$

が磁化 m^* を決める必要条件である。これより

$$\frac{1+m}{1-m} = e^{2\beta(zJm+h)} \quad (3.49)$$

なので、

$$m = \tanh[\beta(zJm + h)] \quad (3.50)$$

が $m = m^*$ を決定する方程式となる。この方程式の解の中で、 \tilde{F} の最小値を与えるものが磁化 m^* となる。ここで、まずは $h = 0$ のときを考えてみよう。 m^* を決める方程式は、

$$m = \tanh(\beta zJm) \quad (3.51)$$

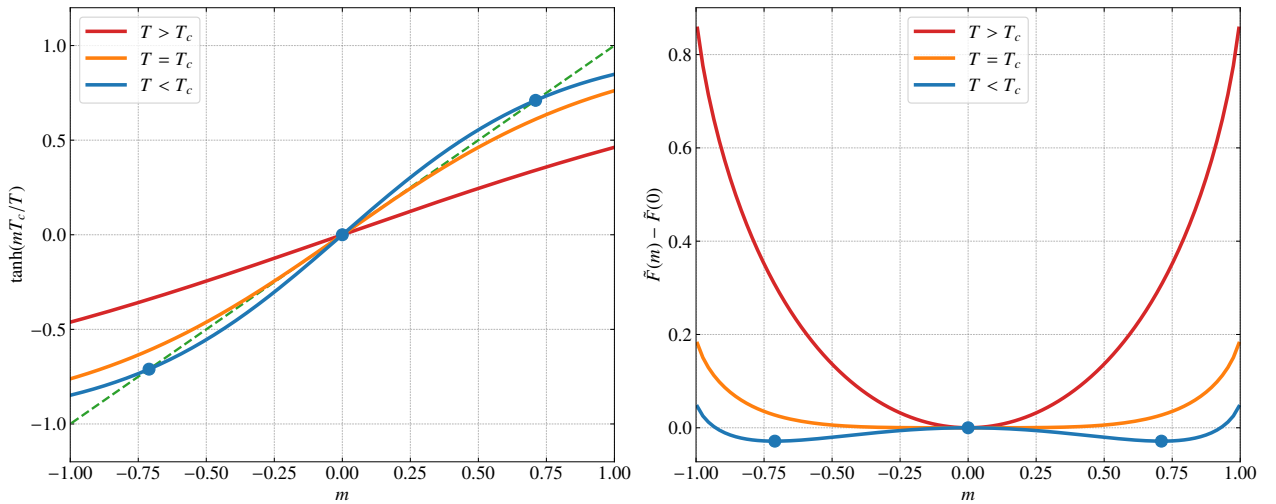


図 3.8 $h = 0$ における自己無撞着方程式 (3.51) の右辺のグラフ (左図)。丸印は自己無撞着方程式の解を表す。 $h = 0$ における疑似自由エネルギーの m 依存性 (右図)。丸印は自己無撞着方程式の解であり、また、疑似自由エネルギーの極小または極大値を与える。

^{*5}疑似自由エネルギーではない本来の自由エネルギーを m の関数として求めたければ、 h の関数としての自由エネルギー $F = F(T, N, h)$ を h から m へと Legendre 変換すればよい。

であり、 $\tanh x \simeq x$ なので、図 3.8 の左図より、 $\beta z J m \leq m$ のとき解は $m = 0$ のみで、 $\beta z J m > m$ のとき解は 3 つある。境界の温度を T_c とすると、 $\frac{zJ}{k_B T_c} = 1$ より

$$T_c = \frac{zJ}{k_B} \quad (3.52)$$

である。 $\tanh(\beta J m)$ は m に対して奇関数なので、 $T < T_c$ における非ゼロの解を $m = \pm m_0$ と書くことにしよう。 $\tilde{F}(m)$ の 2 回微分は

$$\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial m^2} = N k_B T_c \frac{T/T_c - (1 - m^2)}{1 - m^2} \quad (3.53)$$

であるから、 $m \sim \pm 1$ で温度に依らず下に凸である一方で、 $m \sim 0$ では $T < T_c$ で上に凸だが、 $T > T_c$ では下に凸になる。すなわち、 $T > T_c$ では $\tilde{F}(m)$ は常に下に凸で、 $m = 0$ の解が実現するが、 $T < T_c$ では、 $m = 0$ の解は極大であり、極小値は $m \pm m_0$ の解である (図 3.8 の右図)。 $\tilde{F}(m)$ が最小となる $m = m^*$ の温度依存性を図 3.10 に示す。 $T \geq T_c$ では $m^* = 0$ であるが、 $T = T_c$ で連続的にゼロから式 (3.51) できまる有限の値になることがわかる。 $T < T_c$ のときが秩序相で、 $T \geq T_c$ の時が無秩序相となる。元々ハミルトニアンは $h = 0$ ですべての s_i を $-s_i$ に変えたときに不変という対称性を有するが、この変換で m の符号は変わるので、秩序相では実現する状態はハミルトニアン対称性を破っている。これが自発的対称性の破れに対応する。

次に磁場が非ゼロの場合を考えてみよう。図 3.9 に示すように、磁場を正 ($h > 0$) に印加していくと、 $T \leq T_c$ では $m > 0$ の解における自由エネルギーが最小となることから、それが m^* を与える。この m^* は自己無撞着方程式の中で最も絶対値が大きいものである。一方で、 $T \geq T_c$ においては、 $h = 0$ で $m = 0$ にあった \tilde{F} の最小値が $m > 0$ の側に移動することがわかる。よって、磁場が負の場合まで含めれば、式 (3.51) の解のうち絶対値が最も大きいものが疑似自由エネルギー $\tilde{F}(m)$ を最小とすることがわかり、それが m^* を与える。

3.3.2 分子場近似

次に別の近似法を考えてみよう。 $J > 0$ の相互作用を持つ Ising 模型において、スピンの熱平均はサイトに依らず一様な状態が実現する期待される。よって、 $\langle s_i \rangle$ はサイトあたりの磁化と見なすことができ、 $m = \langle s_i \rangle$ となる。ここで、平均値 m からのスピンの揺らぎを $\delta s_i = s_i - m$ と定義する。式 (3.3) から、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} (m + \delta s_i)(m + \delta s_j) - h \sum_{i=1}^N s_i \quad (3.54)$$

と書き直すことができる。ここで、近似として平均値からのずれ δs_i が小さいとして、その 2 次項を落とすことを考える。すなわち、 $(m + \delta s_i)(m + \delta s_j) \simeq m^2 + m\delta s_i + m\delta s_j = ms_i + ms_j - m^2$ と変形できるので、

$$\mathcal{H} \simeq -Jm \sum_{\langle ij \rangle} (s_i + s_j) - h \sum_{i=1}^N s_i + \frac{zJNm^2}{2} = -(Jzm + h) \sum_{i=1}^N s_i + \frac{zJNm^2}{2} \equiv E_{\text{MF}} \quad (3.55)$$

となる。ここで、最近接スピンの個数は $\frac{zN}{2}$ であることを用いた。近似されたハミルトニアンにおいては、サイト間の相互作用が z 個ある周りのスピンの平均値 m から有効的な磁場 $-Jzm$ としてあるサイトのスピンに働いているように見なせる。この有効的な場を**分子場**もしくは**平均場**とよぶ。また、式 (3.55) により平均値からのずれの2次以上を無視する近似を**分子場近似**もしくは**平均場近似**と呼ぶ。この近似により、問題が外場 $\tilde{h} = Jzm + h$ の下での独立な N 個のスピン系に簡単化されることがわかる。定数項を除けば、ある1個のサイト i のスピンだけ考えればよく、それを $h_{\text{MF}}^{(i)}$ と書けば、

$$h_{\text{MF}}^{(i)} = -(Jzm + h)s_i \quad (3.56)$$

の系を解けばよい。このハミルトニアンの下では、分配関数は

$$z_{\text{MF}}^{(i)} = \sum_{s_i=\pm 1} e^{\beta(Jzm+h)s_i} = 2 \cosh [\beta(Jzm + h)] \quad (3.57)$$

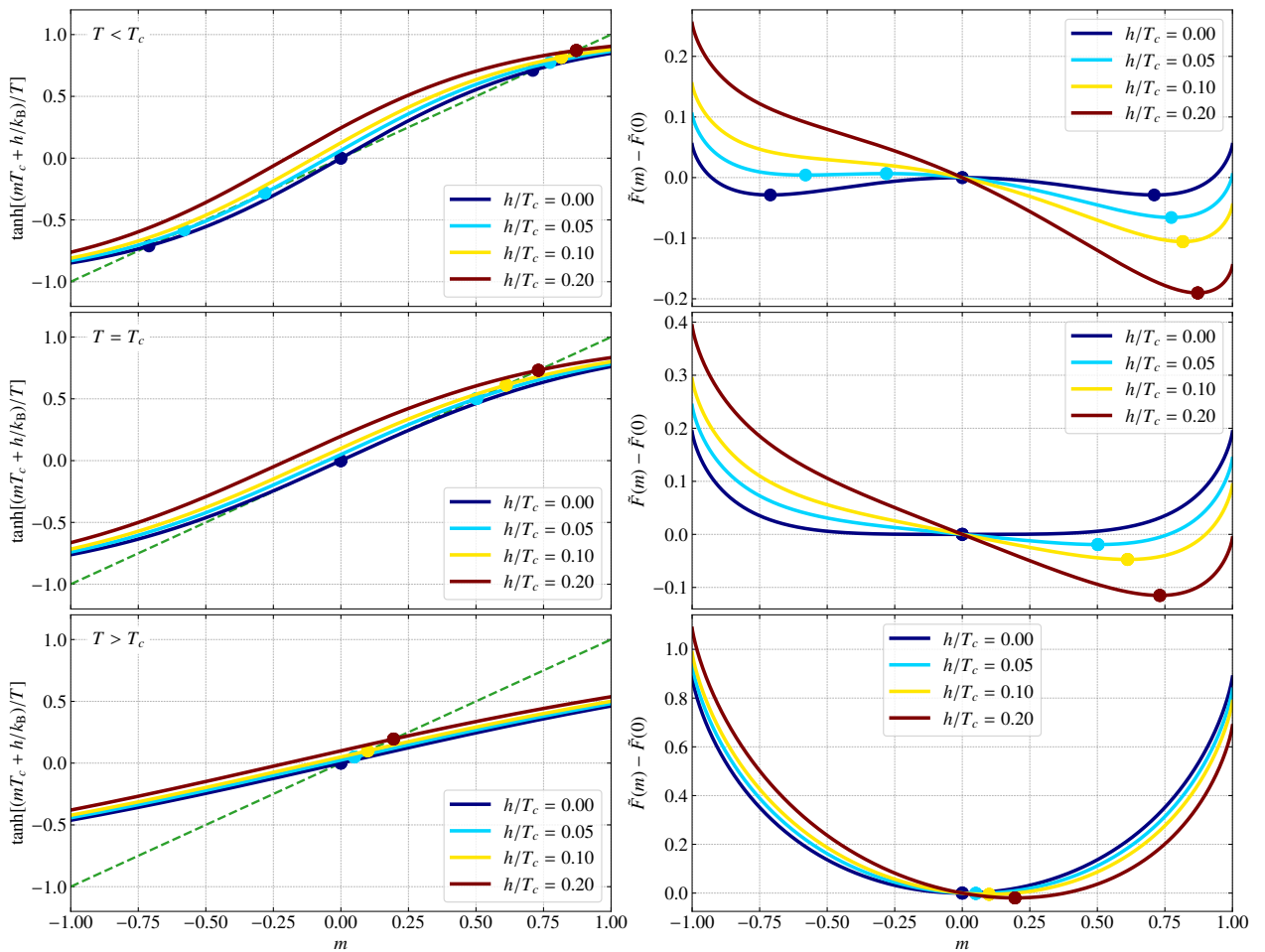


図 3.9 $h \neq 0$ における自己無撞着方程式 (3.49) の右辺のグラフ (左図)。丸印は交点を自己無撞着方程式の解を表す。 $h \neq 0$ における疑似自由エネルギーの m 依存性 (右図)。丸印は自己無撞着方程式の解であり、また、疑似自由エネルギーの極小または極大値を与える。

であり、スピンの期待値は

$$\langle s_i \rangle = \frac{1}{z_{\text{MF}}^{(i)}} \sum_{s_i=\pm 1} s_i e^{\beta(Jzm+h)s_i} = \tanh[\beta(Jzm+h)] \quad (3.58)$$

これが m と等しくならなければいけないので

$$m = \tanh[\beta(Jzm+h)] \quad (3.59)$$

が m を決める方程式となる。この式は、自身のスピンの平均値 m が周りの平均場を生み出すスピンの平均値と合致するように決める方程式という意味で、**自己無撞着方程式** (self-consistent equation) と呼ばれる。この式は見てわかるとおり、Bragg-Williams 近似の式 (3.51) と全く同じものである。

ここで、平均場近似における系の自由エネルギーを求めてみよう。分配関数は

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E_{\text{MF}}} \quad (3.60)$$

によって計算したい。ここで、磁化 $mN = \sum_i s_i$ を固定していると見なせば、式 (3.55) より

$$E_{\text{MF}} = -(Jzm+h)Nm + \frac{zJNm^2}{2} \quad (3.61)$$

のように m の関数として与えられる。よって、状態和 $\sum_{\{s_i\}}$ を $mN = \sum_i s_i$ という条件が課されていた

和 $\sum'_{\{s_i\}} \equiv \sum_{\{s_i\}}^{mN=\sum_i s_i}$ と \sum_m に分ける必要がある。ここで、 m を決めたときの状態数 $W(m) = \sum'_{\{s_i\}} 1$ は式 (3.39) に他ならない。よって、

$$\begin{aligned} Z_{\text{MF}} &= \sum_m W(m) e^{-\beta E_{\text{MF}}(m)} \\ &= \sum_m e^{-\beta(E_{\text{MF}}(m) - TS(m))} \end{aligned} \quad (3.62)$$

が得られる。Bragg-Williams 近似の時と同様に、 $E_{\text{MF}}(m) \propto N$ であり熱力学極限で和に寄与するのは、 $\tilde{F}_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}(m) - TS(m)$ が最小となる m の時のみである。 E_{MF} も Bragg-Williams 近似のものと全く同じなので、結局平均場近似での疑似自由エネルギーも式 (3.47) で与えたものと全く同じになる。

3.3.3 平均場近似における熱力学量の振る舞い

ここでは、平均場近似における熱力学量の温度依存性を調べてみよう。自己無撞着方程式である式 (3.59) を出発点とする。この自己無撞着方程式の解のうち、実現する磁化を $m^*(T, N, h)$ とする。これは、自己無撞着方程式の解の中で絶対値が最大となる m である。自己無撞着方程式を再掲すると

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T}m + \frac{h}{k_B T}\right) \quad (3.63)$$

	全温度領域	$T \lesssim T_c$ ($h = 0$)	$T \gtrsim T_c$ ($h = 0$)
$F(T, N, h)$	$\frac{Nk_B T_c}{2} \left[m^{*2} + \frac{T}{T_c} \ln(1 - m^{*2}) \right] - Nk_B T \ln 2$	$-Nk_B T \ln 2 - \frac{3Nk_B}{4} \frac{(T_c - T)^2}{T_c}$	$-Nk_B T \ln 2$
$U(T, N, h)$	$-\frac{Nk_B T_c m^{*2}}{2} - Nhm^*$	$-\frac{3Nk_B}{2} (T_c - T)$	0
$C_v(T, N, h)$	$k_B \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{\left(m^* + \frac{h}{k_B T_c} \right)^2 (1 - m^{*2})}{1 - (1 - m^{*2})T_c/T}$	$\frac{3Nk_B}{2} \frac{3T - 2T_c}{T} \simeq \frac{3Nk_B}{2}$	0
$m^*(T, N, h)$	$m = \tanh \left(\frac{T_c}{T} m + \frac{h}{k_B T} \right)$ の絶対値最大の解	$\sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}}$	0
$\chi(T, N, h)$	$\frac{1 - m^{*2}}{k_B T_c (T/T_c - 1 + m^{*2})}$	$\frac{1}{2k_B (T_c - T)}$	$\frac{1}{k_B (T - T_c)}$

表 3.1 平均場近似における転移温度近傍での内部エネルギー、自由エネルギー、エントロピー、熱容量、磁化、磁化率の温度変化。

であり、上記の方程式を解くことで $m^* = m^*(T, N, h)$ の関数として求めることができる。これによって得られた $m^* = m^*(T, N, h)$ を用いれば、内部エネルギーとエントロピーは

$$U(T, N, h) = -\frac{Nk_B T_c m^{*2}}{2} - Nhm^* \quad (3.64)$$

$$S(T, N, h) = k_B N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - m^{*2}) - \frac{m^*}{2} \ln \frac{1 + m^*}{1 - m^*} \right] \quad (3.65)$$

で与えられる。また、自由エネルギーは式 (3.49) を用いて変形することにより、

$$F(T, N, h) = \frac{Nk_B T_c}{2} \left[m^{*2} + \frac{T}{T_c} \ln(1 - m^{*2}) \right] - Nk_B T \ln 2 \quad (3.66)$$

となる。

次に熱容量を計算してみよう。これは内部エネルギーを温度で微分して求めることができるが、 $m^*(T, N, h)$ の温度微分が必要である。これは、自己無撞着方程式 (3.63) から計算できる。この両辺を温度微分して $\frac{\partial m^*}{\partial T}$ について解けば、

$$\frac{\partial m^*}{\partial T} = -\frac{T_c}{T^2} \frac{\left(m^* + \frac{h}{k_B T_c} \right) (1 - m^{*2})}{1 - (1 - m^{*2})T_c/T} \quad (3.67)$$

を得る。ここで、自己無撞着方程式より $\frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{T_c}{T} m + \frac{h}{k_B T} \right)} = 1 - \tanh^2 \left(\frac{T_c}{T} m + \frac{h}{k_B T} \right) = 1 - m^2$ を用いた。よって熱容量は

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\partial U}{\partial T} = -Nk_B T_c m^* \frac{\partial m^*}{\partial T} - Nh \frac{\partial m^*}{\partial T} \\ &= k_B \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{\left(m^* + \frac{h}{k_B T_c} \right)^2 (1 - m^{*2})}{1 - (1 - m^{*2})T_c/T} \end{aligned} \quad (3.68)$$

となる。特に $h = 0$ では

$$C_v = k_B \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{m^{*2}(1 - m^{*2})}{1 - (1 - m^{*2})T_c/T} \quad (3.69)$$

と書ける。

さらに、式 (3.63) を h で微分して $\chi = \frac{\partial m^*}{\partial h}$ について解けば、磁化率 χ も以下のように計算することができる。

$$\chi = \frac{1 - m^{*2}}{k_B T_c (T/T_c - 1 + m^{*2})} \quad (3.70)$$

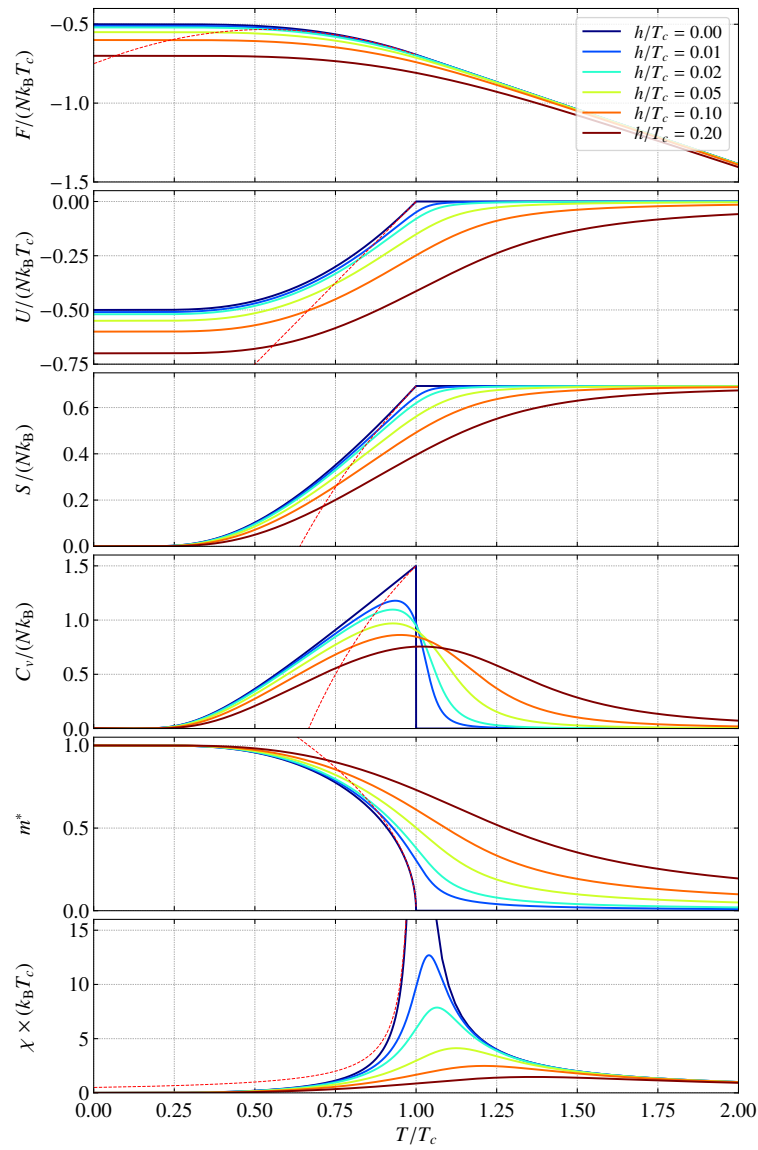


図 3.10 Ising 模型に対して平均場近似を適用した結果。上からサイトあたりの自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピー、熱容量、磁化および磁化率の温度依存性。赤の点線は、 $T \lesssim T_c$ での漸近形。

3.3.4 転移点近傍の性質

最後に、平均場近似において相転移点近傍の振る舞いを見てみよう。自己無撞着方程式 (3.63) において、 $h = 0$ を考えれば、

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T} m\right) \quad (3.71)$$

と書くことができる。 $T \gtrsim T_c$ では、この自己無撞着方程式には $m = 0$ の解しかない。一方、 $T \lesssim T_c$ では $m \neq 0$ の解 $\pm m^*$ が実現する。この相転移温度直下の磁化の立ち上がりの冪を調べてみる。

$|T - T_c| \ll T_c$ から、 $m^* \ll 1$ であるので、式 (3.71) の右辺を展開して

$$m^* = \frac{T_c}{T} m^* - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 m^{*3} \quad (3.72)$$

となる。これを变形して、この式から $|T - T_c| \ll T_c$ であることに注意すると、

$$\left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \simeq \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 m^{*2} \simeq \frac{1}{3} m^{*2} \quad (3.73)$$

となる。 $\frac{T_c}{T} - 1 = \frac{T_c - T}{T} \simeq \frac{T_c - T}{T_c}$ より、 T_c 近傍の表式として

$$m^* \simeq \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}} \quad (3.74)$$

を得る。すなわち磁化は、転移温度からのずれ $|T_c - T|$ の $1/2$ 乗と振る舞うことがわかる。

この結果を用いれば、様々な物理量の転移温度近傍での振る舞いを計算することができる。表 3.1 にその結果をまとめている。重要な点として、内部エネルギーは $T = T_c$ で連続的であるが、熱容量は転移点で不連続となる。自由エネルギーの2階微分が不連続であることから、この相転移が2次相転移であることがわかる。

また、磁化率は、相転移温度前後で、

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{2k_B(T_c - T)} & (T \lesssim T_c) \\ \frac{1}{k_B(T - T_c)} & (T \gtrsim T_c) \end{cases} \quad (3.75)$$

と振る舞う。これは、磁化率が $\chi \propto |T - T_c|^{-1}$ で発散することを意味している。

最後に転移点 ($T = T_c$) での磁化 m^* と磁場 h の関係をみてみよう。 $h \ll k_B T$ のとき、自己無撞着方程式 (3.63) の右辺を展開すると、

$$m^* = m^* + \frac{h}{k_B T_c} - \frac{1}{3} m^{*3} \quad (3.76)$$

から、

$$h = \frac{k_B T_c}{3} m^{*3} \quad (3.77)$$

が得られる。これより、転移温度直上では、磁化は磁場の $1/3$ 乗に比例して現れることがわかる。

問題 3.1

格子気体模型の平均場近似

格子気体模型のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\varepsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \quad (\varepsilon > 0) \quad (3.78)$$

を考える。 n_i は格子上のサイト i に粒子が存在するときは $+1$ 、存在しないときは 0 の値を取る。和は Ising 模型のときと同様に最近接の組についてとられる。サイト数を N 、配位数を z とする。粒子数は $N_m = \sum_{i=1}^N n_i$ によって与えられる。

1. 格子気体模型は、適当は変数変換を行うと Ising 模型に帰着する。格子気体模型の大分配関数は $\Xi = \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N_m)}$ とかける。ここで、 μ は化学ポテンシャルであり、状態和 Tr は n_i と N_m についての和を表す。この大分配関数を Ising 模型の分配関数 Z を用いて表せ。つまり、

$$\Xi = e^{-\beta E_0} Z(J, h), \quad Z(J, h) = \text{Tr} \exp \left[\beta J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j + \beta h \sum_{i=1}^N s_i \right] \quad (3.79)$$

と書けることを示し、 E_0 、 J 、 h を格子気体模型の変数を用いて表せ。

2. 格子気体の圧力を $p = \frac{1}{N\beta} \ln \Xi$ と定義する。圧力を Ising 模型の変数を用いて表せ。Ising 模型の分配関数は計算しなくてよい。
3. Ising 模型に分子場近似を適用し、対応する格子気体の性質を調べる。Ising 模型の分子場近似に関しては、前回の結果を使ってよい。Ising 模型の磁化 $m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i$ と格子気体模型の密度

$\rho = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i = \frac{N_m}{N}$ の関係を示し、格子気体の状態方程式が分子場近似を用いて

$$p = -2zJ\rho^2 + k_B T \ln \frac{1}{1-\rho} \quad (3.80)$$

となることを示せ。

4. 状態方程式 (3.80) の性質を調べ、格子気体の相転移温度 T_c と、相転移点での密度 ρ 、圧力 p を求めよ。

問題 3.2

三重臨界点

自由エネルギーが

$$F = \frac{a}{2} m^2 + \frac{b}{4} m^4 + \frac{c}{6} m^6 \quad (c > 0) \quad (3.81)$$

で与えられている系を考える。実現される磁化 m は F が最小値をとる値で決められる。

1. $a < 0$ のとき、実現される磁化 m の値を求めよ。
2. 同様にして $a > 0, b > 0$ の場合を考察せよ。
3. 同様にして $a > 0, b < 0$ の場合を考察せよ。この場合、さらにいくつかの場合に分けて考える必要があることに注意せよ。
4. 以上の結果より、 $a-b$ 平面での相境界の位置を示し、1次転移か2次転移かを述べよ。また、自由エネルギーの形を m の関数として定性的に描け。考えられる自由エネルギーの形は4通りある。対応する $a-b$ 平面の4つの領域も図示せよ。1次転移から2次転移に変わる点を三重臨界点と呼ぶ。三重臨界点はどこか。

問題 3.3

磁気異方性のあるスピン模型

各サイト i にスピンの長さ S の量子スピン S_i を考え、それらが以下のハミルトニアンに従うとする。

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z - D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (3.82)$$

ここで、第1項は最近接サイト間の相互作用、第2項がスピンを z 軸に向かせようとする磁気異方性を与える。

1. $S = 1/2$ の量子スピンを考えたとき、 D の有無によって磁化の温度依存性や相転移の性質などの熱力学的性質が変化しないことを示せ。
2. 以下の問題では $S = 1$ の量子スピン系を考える。このハミルトニアンに平均場近似を適用したとき、ハミルトニアンが

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \frac{NzJm^2}{2} - Jzm \sum_i S_i^z - D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (3.83)$$

と書けることを示せ。但し、 $m = \langle S^z \rangle$ とする。

3. $S = 1$ の量子スピンにおいて S_i^z は $-1, 0, 1$ の3つの値をとることに注意して、平均場近似の下でのサイト辺りの自由エネルギー f を m を用いて書き下せ。
4. 前問によって得られた f を m について冪展開することで、三重臨界点 $(T_{\text{tri}}, D_{\text{tri}})$ を決定せよ。

第A章

凸関数とLegendre変換

A.1 凸関数

定義 A.1.1

1 変数凸関数

区間 $I \subset \mathbb{R}$ を定義域とする実数値関数 $f: I \rightarrow \mathbb{R}$ が下に凸であるとは、任意の $x_1, x_2 \in I$ ($x_1 < x_2$) と任意の $0 \leq \lambda \leq 1$ に対して

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \leq \lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2) \quad (\text{A.1})$$

を満たすものをいう。同様に、

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \geq \lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2) \quad (\text{A.2})$$

を満たす関数 $f(x)$ を上に凸であるという。

命題 A.1.2

1 変数凸関数の性質

$f(x)$ が区間 I 上で下にもしくは上に凸であるとき、以下が成り立つ。

1. $f(x)$ は区間 I の内点 (境界を含まない点) で連続である。
2. $f(x)$ は区間 I から高々可算個の点を除いて微分可能であり、その微係数は連続である。
3. $f(x)$ は区間 I の内点で左右の微係数 $D^\pm f$ が存在し、それらは微係数の左右の極限 $f'(x \pm 0)$ とそれぞれ等しい。ここで、 $D^\pm f$ は

$$D^\pm f(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow \pm 0} \frac{f(x + \epsilon) - f(x)}{\epsilon}$$

で定義する。

4. $f(x)$ が下に凸であるとき、区間 I の内点 x で、 $f'(x-0) \leq f'(x+0)$ を満たす。また、 $f(x)$ が上に凸であるとき、区間 I の内点 x で、 $f'(x-0) \geq f'(x+0)$ を満たす。

5. $f(x)$ が下に凸であるとき、区間 I の内点 a, b が $a < b$ であるならば、 $f'(a+0) \leq f'(b-0)$ を満たす。また、 $f(x)$ が上に凸であるとき、区間 I の内点 a, b が $a < b$ であるならば、 $f'(a+0) \geq f'(b-0)$ を満たす。

重要な点は、凸関数であれば連続関数であることである。また、微分不可能な点が存在しても良いが、その近傍は微分可能であることに注意せよ。また、 $f(x)$ が下 (上) に凸であるとき、左右の微係数 $f'(x-0), f'(x+0)$ がそれぞれ増加 (減少) 関数であることもわかる。

A.2 Legendre 変換

定義 A.2.1

1 変数関数に対する Legendre 変換

開区間 $I \subset \mathbb{R}$ で下に凸な関数 $f: I \rightarrow \mathbb{R}$ に対して、 $f'(x \pm 0)$ の下限と上限をそれぞれ p_1, p_2 とする。開区間 $I^* = (p_1, p_2)$ の任意の p に対して、 $f'(x - 0) \leq p \leq f'(x + 0)$ を満たす x を $x^*(p)$ と書いたとき、 $g(p) = px^*(p) - f(x^*(p))$ によって定義される関数 $g: I^* \rightarrow \mathbb{R}$ を f の **Legendre 変換** という。

$f: I \rightarrow \mathbb{R}$ が上に凸の関数の場合は、上の定義で $f'(x - 0) \geq p \geq f'(x + 0)$ と変更する。

一回微分可能なとき $f'(x - 0) = f'(x + 0)$ であるから、 $f'(x) = p$ とすればこれを x について解くことで、Legendre 変換は単に $g(p) = px - f(x)$ となる。

命題 A.2.2

Legendre 変換の同値な定義

以下は定義 A.2.1 と同値である。

1. f が下に凸であるとき、 $g(p) = \max_{x \in I} \{px - f(x)\}$ で定義される関数 $g: I^* \rightarrow \mathbb{R}$ を f の Legendre 変換という。
2. f が上に凸であるとき、 $g(p) = \min_{x \in I} \{px - f(x)\}$ で定義される関数 $g: I^* \rightarrow \mathbb{R}$ を f の Legendre 変換という。

正確には最大 \max と最小 \min は存在するかを示す必要があるのですが、その代わりに上限 \sup 、下限 \inf を用いて定義されることがあるが、上記の Legendre 変換においては \max, \min を用いても同じであることが示される。

命題 A.2.3

逆変換

関数 f から定義 A.2.1 で定められた Legendre 変換によって得られた上に凸な関数 g に対して、再度定義 A.2.1 で定められた Legendre 変換を行うと、元の関数 f に戻る。

定理 A.2.4

Legendre 変換の性質

定義 A.2.1 で定められた Legendre 変換は、凸性を変えない。すなわち、 f が下に凸であれば、 g は下に凸であり、 f が上に凸であれば g は上に凸である。

別の定義として、定義 A.2.1 における $g(p)$ の符号を逆に定義する流儀もある。

定義 A.2.5

1 変数関数に対する Legendre 変換その 2

開区間 $I \subset \mathbb{R}$ で下に凸な関数 $f: I \rightarrow \mathbb{R}$ に対して、 $f'(x \pm 0)$ の下限と上限をそれぞれ p_1, p_2 とする。開区間 $I^* = (p_1, p_2)$ の任意の p に対して、 $f'(x - 0) \leq p \leq f'(x + 0)$ を満たす x を $x^*(p)$ と書いたとき、 $h(p) = f(x^*(p)) - px^*(p)$ によって定義される関数 $h: I^* \rightarrow \mathbb{R}$ を f の **Legendre 変換** という。

$f: I \rightarrow \mathbb{R}$ が上に凸の関数の場合は、上の定義で $f'(x-0) \geq p \geq f'(x+0)$ と変更する。

この定義において、同値な表現は、 f が下に凸であるとき、 $h(p) = \min_{x \in I} (f(x) - px)$ で定義される関数 $h: I^* \rightarrow \mathbb{R}$ が f の Legendre 変換であり、 f が上に凸であるとき、 $h(p) = \max_{x \in I} (f(x) - px)$ で定義される関数 $h: I^* \rightarrow \mathbb{R}$ が f の Legendre 変換となる。

定義 A.2.1 の逆変換は、 $f(x) = xp^*(x) - g(p^*(x))$ であるから、定義 A.2.5 に対する逆変換は、 $f(x) = h(p^*(x)) + xp^*(x)$ となることに注意せよ。ここで、 $f(x)$ が下に凸な場合には、 $p^*(x)$ は $-h'(p-0) \leq x \leq -h'(p+0)$ によって定まる。また、この変換に対しては、 $f(x)$ と $-h(p)$ の凸性が一致する。すなわち、 f が下に凸であれば、 h は上に凸であり、 f が上に凸であれば h は下に凸である。

熱力学では、多変数関数を考えて、その中の 1 つの変数に対して Legendre 変換を施すことが多い。このとき、定義 A.2.1 を用いてしまうと、Legendre 変換する変数に対してのみ凸性が保持され、それ以外の変数に対しては凸性が入れ替わるので扱いづらい。よって、定義 A.2.5 を用いることが多い。定義 A.2.5 では、Legendre 変換した変数に対して凸性が入れ替わるがそれ以外の変数に対しては凸性が保持される。

例 A.2.6

内部エネルギーと Helmholtz の自由エネルギー

内部エネルギー $U(S, V, N)$ は (S, V, N) に対して下に凸であるので、Legendre 変換は、

$$F(T, V, N) = \min_S \{U - TS\} = U(S^*(T, V, N), V, N) - TS^*(T, V, N)$$

によって与えられる。ここで、 T を与えたときに $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} \Big|_{S-0} \leq T \leq \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} \Big|_{S+0}$ を満たす S を $S^*(T, V, N)$ と書いた。 $U(S, V, N)$ は S で一回微分可能なので、この場合は、 $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}$ であり、 $F(T, V, N) = U - TS$ となる。このとき、 $F(T, V, N)$ は T に関して上に凸で、それ以外の変数に対しては下に凸である。

逆変換は、

$$U(S, V, N) = \max_T \{F + TS\} = F(T^*(S, V, N), V, N) + ST^*(S, V, N)$$

である。ここで、 S を与えたときに $-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} \Big|_{T-0} \leq S \leq -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} \Big|_{T+0}$ を満たす T を $T^*(S, V, N)$ と書いた。 F が T に対して一回微分可能であれば、 $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N}$ であり、 $U(S, V, N) = F + TS$ となる。