

# 相転移の熱統計力学

LoiuG\*

2022/03/05<sup>†</sup>

連続的な物質量をとる粒子<sup>1)</sup>の集団が、相転移現象という不連続性を示す原理は今尚最前線の研究対象の一つである。おおまかには、膨大な数の粒子それぞれがもつゆらぎ・不確定性の協力現象という描像が得られている。

相転移は、非常に多くの粒子が集まった系 (マクロな系)<sup>2)</sup>特有の現象であり、熱力学および統計力学で記述され则认为られる。しかし、詳細なメカニズムについては、特に固液相転移などはほとんど得られていない。しかし、磁性相転移については、流体とのアナロジーで熱力学の記述を上手く適用し、統計力学で現象を数理的に解析することが可能になっている。

## 1 熱力学における相転移の記述

熱力学上で相転移は、平衡状態が遷移する際の熱力学変数の不連続性として現れる。系の平衡状態を温度  $T$ , 体積  $V$ , 粒子数  $N$  の組で指定したとき、平衡状態の遷移は  $p$ - $V$  グラフ上で表すことになる。流体における不連続性は一般に図1のようにになっていることが多い。

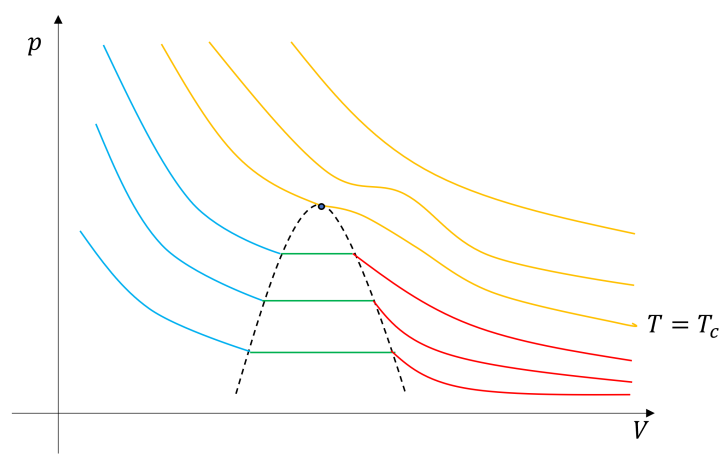


図1: 温度ごとの等温準静操作における  $p$ - $V$  グラフ (右上のほうが高温)

図中の緑の部分にあたる状態では、相共存が起きている。また、温度  $T = T_c$  を臨界温度といい、 $T > T_c$  での系 (図中の黄色の部分に当たる状態) は超臨界流体という状態になっている。この状態は  $T < T_c$  では存在していた相の区別がない状態である。

\* <https://pr440.github.io>

<sup>†</sup> 同日に行われた”数物交流会 MaphyCS”の定期講演で発表した際のレジюме。

1) 量子論では離散的な値しかとれないとされるものの、その幅は相転移現象のスケールと比べはるかに小さい。

2) 以下で扱う熱力学・統計力学的系の状態は全て平衡状態にある。このため、流体の過冷却や強磁性体のヒステリシスといった非平衡系の現象はここでは触れない。

相転移の視覚的記述方法としてよく採られるものが、下の図2のような相図である。 $p$ - $T$  平面上の曲線で仕切られた領域が各相を示し、その相を超えるような等温操作あるいは定圧操作により相転移が生じることを示している。また、気相と液相の境界線は  $T = T_c$  で途切れており、この先が気相と液相の区別がつかない超臨界状態であることを示している。

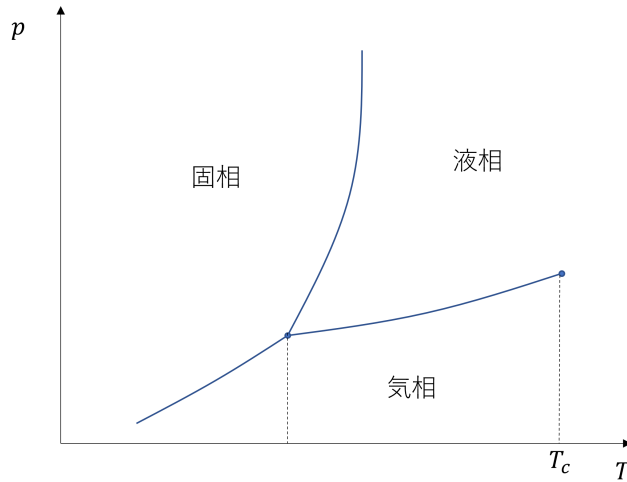


図 2: 相図の例

## 2 強磁性体の相転移現象

磁性体は、温度によりその磁性を変化させることが知られている。具体的には、温度を低くしていくことで、外部磁場をかけないと磁化を持たない常磁性の状態から、外部磁場が0の状態でも磁性を保つ強磁性の状態に変化する。温度が関係することから、これも相転移現象の一つだと考えるのが自然だろう。

熱力学の対象は、 $(V, N)$  を示量変数としてとる限りは主に流体系である。しかし、磁化  $M$  はマクロな示量変数として見ることができ、またその磁化  $M$  の変化に対するエネルギー変化率としての示強変数として、外部磁場  $H$  をとることができる。

磁性体は、その形状により一方向に磁化が向きやすくなる形状異方性という性質をもつことが電磁気学の結果から分かっている。ここでは特定の方向にしか磁化が向かず、外部磁場もその方向にしかかけないとして  $M, H$  とスカラー量で表す。

熱力学で扱うマクロな系は、少数のマクロな物理量で特徴づけることができる。Helmholtz の自由エネルギー  $F[T; X]$  ( $X$ は示量変数の組) は、系の  $T, X$  以外のマクロな物理量の関数形をその偏導関数で与えるような、系の全ての情報をもった関数形を持っている。このため  $F[T; X]$  は完全な熱力学関数という。

流体の Helmholtz の自由エネルギー  $F[T; V, N]$  が、

$$p(T; V, N) = - \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}$$

で圧力  $p$  を与えることを踏まえて、磁性体の Helmholtz の自由エネルギー  $F[T; M, N]$  を、

$$H(T; M, N) = \frac{\partial F[T; M, N]}{\partial M}$$

を満たすように構成する。

ただ、現実の系で磁化  $M$  を操作するということは考えにくく、実験との対応を見るためには系の状況を  $(T, H; N)$  で見たほうがよい。熱力学では Helmholtz の自由エネルギーの凸性<sup>3)</sup>を利用して Legendre 変換を行うことで、別の変数での完全な熱力学関数を構成することができる。変数  $M$  に対し Legendre 変換を施して得る関数を  $G[T, H; N]$  と表そう<sup>4)</sup>。

$$G[T, H; N] := \min_M \left\{ F[T; M, N] - M \frac{\partial F[T; M, N]}{\partial M} \right\} = \min_M \{ F[T; M, N] - MH(T; M, N) \}$$

$G[T, H; N]$  は次式で系の磁化  $M(T, H; N)$  を与える。

$$M(T, H; N) := - \frac{\partial G[T, H; N]}{\partial H}$$

磁性相転移は、系の磁化の値の外部磁場に対する不連続性をもって判断する<sup>5)</sup>。磁化  $M(T, H; N)$  は示量性をもつので、次式で与えられる 1 粒子あたりの磁化は  $(T, H)$  にしか依存しない。簡単のため、 $m(T, H)$  に着目して相転移の現れ方を見よう。

$$m(T, H) = \frac{M(T, H; N)}{N}$$

温度  $T < T_c$  で強磁性を示す系では、図 3 のような不連続性を示す。 $\pm m_s(T)$  は 1 粒子当たりの自発磁化と呼ばれる。

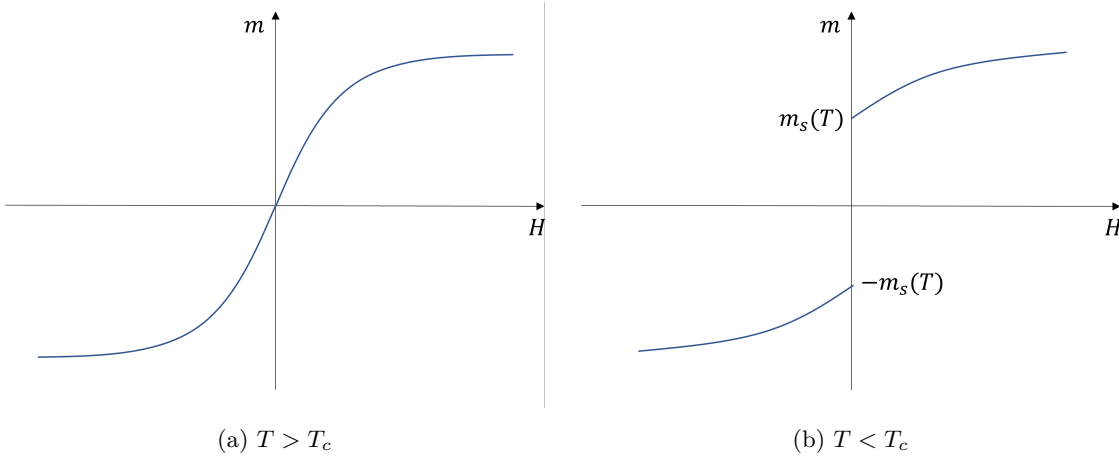


図 3: 等温準静操作における  $m$ - $H$  グラフ

図 3 から、外部磁場を一定にして温度を変化させたときの  $m$ - $T$  のグラフも図 4 のように書くことができる。 $(T, m)$  は、 $H > 0$ ,  $H < 0$  では曲線上、 $H = 0$  では領域上の値をとる。これにより、流体系と同じように相図を描くことができる。図 5 に示す通り、 $T < T_c$  では、 $(0, 0)$  と  $(T_c, 0)$  を結ぶ直線を跨ぐと相転移が起こる<sup>6)</sup>。

磁化  $m$  と外部磁場  $H$  の定量的な関係として、次の Curie の法則が  $T \gg T_c$  で成り立つことが知られている。

$$\chi := \left. \frac{\partial m(T, H)}{\partial H} \right|_{H=0} \propto \frac{1}{T}$$

3)  $(V, N)$  に対する下への凸性。

4) 流体系では Gibbs の自由エネルギーにあたるものである。 $N$  に対し下への凸性を持つ。

5) 移り合う相はどちらも常磁性であることに注意する。ここでの相転移は常磁性が強磁性に変化することではない。

6) 脚注 2) 参照。

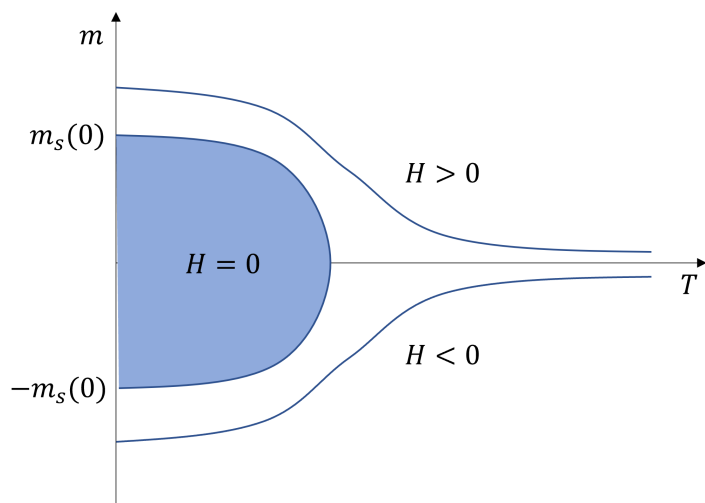


図 4: 外部磁場一定の下での  $m$ - $H$  のグラフ

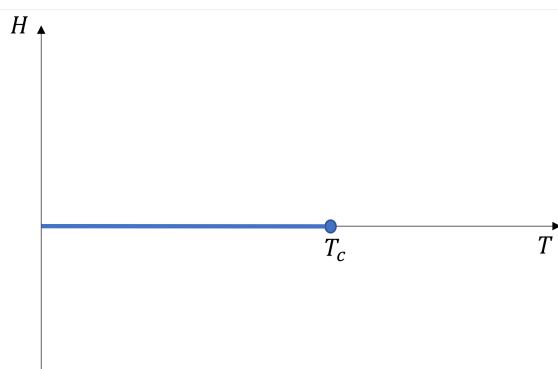


図 5: 強磁性体の相図

### 3 Ising 模型による磁性相転移の再現

身近な流体の相転移から、磁性相転移の熱力学的記述を構成した。熱力学を再現するように構築された統計力学からこの振る舞いを導くことで、(少なくとも磁性についての) 相転移は理解できたとと言えるだろう。

Ising 模型は、磁性体の簡易なモデルでありながら、磁性相転移の本質的現象を的確に捉えられており、相転移を示す不連続性をよく再現する。以下ではこの事実を俯瞰していく。導出において強力な手段である平均場近似についても述べる。

#### 3.1 統計力学の準備

Ising 模型を説明する前に、統計力学の手法を簡単に紹介しておく<sup>7)</sup>。

統計力学は、膨大な数の粒子の集団が取り得る状態、すなわち系のハミルトニアン<sup>8)</sup>の固有状態の一つ一つに等しい確率を割り振り、粒子集団が成す系のマクロな物理量を、各状態のその物理量の平均値で与える、という発想を原理とする。このようにして系に与えた確率分布をミクロカノニカル分布という。

7) この節ではカノニカル分布 (3.1) により熱力学がどのように再現できるかが分かれば、この後の内容を理解できるように書いたつもりだが、論理の飛躍や計算の省略が甚だしいため、詳細は [3] を参照してほしい。

8) 詳しくは量子力学の教科書を参照。また、量子多体系の理論から、同種粒子の集団は、粒子の配置を入れ替えただけでは状態を区別できないことが分かっている。この節での記述はそれを考慮したものになっていることに注意。

図6のように、二つの部分に区切られて、エネルギー的にしか相互作用し合えないような粒子の集団の系が、十分時間が経過して定常状態になったときを考える。右側の系は左側の系より十分大きく  $E \ll B$  である。また、外界からの作用はないため、全系のエネルギーは  $U := E + B$  で一定である。定常状態ではエネルギーのやり取りが無視できるほど小さくなっており、全系の取り得る状態はそれぞれの系の状態の組み合わせで決まる。

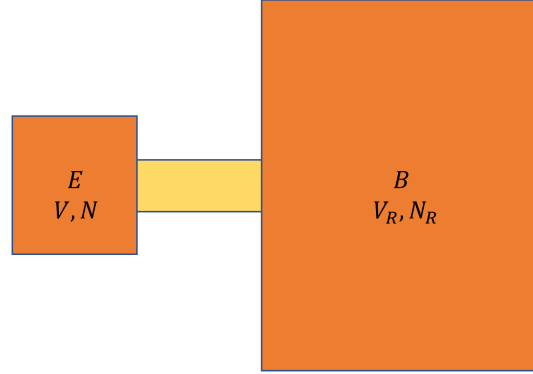


図6: カノニカル分布が表す系の設定 (左が記述される系で、右側は熱浴)

図6の右側の系がエネルギー  $B$  以下であるような状態の数を  $\Omega_R(B)$  と表すと、全系に対しミクロカノニカル分布を与えたときに、図6の左側の系が  $i$  番目のエネルギー固有状態  $E_i^{(9)}$  を取る確率は、

$$p^{(\text{can}),\beta} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_{V,N}(\beta)} \quad (3.1)$$

と計算される。この確率分布をカノニカル分布という。ここで、 $\beta$  は

$$\beta \left( \frac{U}{V_R}, \frac{N_R}{V_R} \right) = \frac{\partial \log \Omega_R(U)}{\partial U_R}$$

で図6の右側の系にしか依存しない変数であり、また  $Z(\beta)$  は

$$Z_{V,N}(\beta) = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}] = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

という分配関数と呼ばれる関数で、確率を規格化している。よって、左側の系の物理量  $\hat{f}$  は

$$\langle \hat{f} \rangle_\beta^{(\text{can})} = \frac{\text{Tr}[\hat{f} e^{-\beta \hat{H}}]}{Z_{V,N}(\beta)} = \sum_i \frac{f_i e^{-\beta E_i}}{Z_{V,N}(\beta)}$$

で与えられることになる<sup>10)</sup>。特に、系の全エネルギー  $\langle \hat{H} \rangle_\beta^{(\text{can})}$  は、

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{(\text{can})} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{V,N}(\beta)$$

で与えられる。

カノニカル分布で記述される系の状況は、外界と熱的にのみ接触した熱力学の平衡系と似ている。熱力学では外界は温度  $T$  のみで定められ、カノニカル分布では  $\beta$  を介してのみ系とかわり

9) 量子力学では、同じエネルギー固有値をとりながら異なる状態が存在することがある (このとき系は縮退しているという)。縮退した状態は別々に数え上げるので、ここでは  $i$  番目のエネルギー固有状態のエネルギー固有値が  $E_i$  であるとし、 $i \neq j$  でも  $E_i = E_j$  となることを許して和を取っている。

10) 脚注 3.1) を参照。また、 $f_i$  はエネルギー  $E_i$  の固有状態における  $\hat{f}$  の値。一般にはエネルギー固有状態で確定値を取らない物理量もあるため、この値はその平均値である (確定値を持つなら確定値=平均値であるからこの定義で問題ない)。

を持つ系がある (このような系は熱浴、リザーバーと呼ばれる)。系のエネルギーに対する増減と物理量の次元から

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

という関係が成り立つと考えられる。このため  $\beta$  は逆温度と呼ばれる<sup>11)</sup>。  $k_B$  は Boltzmann 係数と呼ばれる定数である。

また、このアナロジーの上では、カノニカル分布で記述される系のエネルギー  $\langle H \rangle_\beta^{\text{can}}$  は熱力学における内部エネルギー  $U$  にあたると考えられる。

$$U(T; V, N) = \langle H \rangle_\beta^{\text{can}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{V,N}(\beta)$$

相転移する流体系を考えるとときには温度と体積、圧力の関係が見たいので、系の状態を  $(T; V, N)$  で指定し、Helmholtz の自由エネルギー  $F[T; V, N]$  を使って、

$$p(T; V, N) = -\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}$$

で圧力を考えるようにしたい。  $F[T; V, N]$  は等温準静過程での変化がその過程での仕事を与えるように定義されるが、この仕事はカノニカル分布では、熱浴をそのままに系の体積を変化させたときの仕事で再現できる。また、熱力学では内部エネルギー  $U(T; V, N)$  と Helmholtz の自由エネルギー  $F[T; V, N]$  の間に Gibbs-Helmholtz の関係

$$U(T; V, N) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F[T; V, N]}{T} \right)$$

が成り立つとされている。これらのことを踏まえて、カノニカル分布で表される系の Helmholtz の自由エネルギーは、

$$F[T; V, N] = -\frac{1}{\beta} \log Z_{V,N}(\beta)$$

と表される。

## 3.2 Ising 模型

Ising 模型とは、次のようなハミルトニアンで記述される自由度  $N$  の系である。

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (3.2)$$

ただし、 $\sigma_i$  は  $\pm 1$  しか値を取らない変数であり、また  $\langle i j \rangle$  は、 $N$  個の変数から 2 つ選んで作った組の内、相互作用があるものの組のみで和をとることを意味している。

電子スピンの一成分はこのような二値的な振る舞いを見せる物理量として知られている。電子スピンは磁性体の磁性の源とされているので、 $\sigma_i$  を電子スピン<sup>12)</sup> とみなせば、Ising 模型は磁化がある一方向を向きやすくなっているような磁性体を考えることになる<sup>13)</sup>。

磁化  $M$  は次で定義される。

$$M = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (3.3)$$

11) しかし  $\beta$  の次元は (エネルギー)<sup>-1</sup> である。

12) 正確には電子スピンの作る磁気モーメント。以下では電子スピンの作る磁気モーメントを 1 とする単位系で考えている。磁化  $M$  を (3.3) と定義するのもこのため。

13) ただし、電子はスピン以外の自由度を持たないことになるのでこの物質は絶縁体である。絶縁体で磁性を示す物質はあまり多くない。

磁化を (3.3) で定義したため、 $H$  は外部磁場に相当する。 $H$  が個々のスピンをある方向に向かせようとする効果を表すのに対し、 $J$  は相互作用し合うスピンを同じ向きにそろえようとする効果を表している。

磁化  $M$  は、スピンが全体的に揃っているかどうかを示している。このような各粒子の物理量が秩序をもっているかどうかをその大きさに判別できるような物理量を秩序変数という。以降では 2 章の最後と同様、1 粒子あたりの磁化  $m = M/N$  に注目して考えていく。

カノニカル分布を適用して、 $m$  を温度の関数として表そう。系の分配関数は、

$$Z_{H,N}(\beta) = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta H \sum_i \sigma_i}$$

で与えられるから、

$$\begin{aligned} \langle m \rangle_{\beta}^{(\text{can})} &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \frac{1}{N} \frac{(\sum_k \sigma_k) e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta H \sum_i \sigma_i}}{Z_{H,N}(\beta)} \\ &= \frac{1}{N} \frac{\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} (\sum_k \sigma_k) e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta H \sum_i \sigma_i}}{\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta H \sum_i \sigma_i}} \\ &= \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial H} \left[ \log \left( \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta H \sum_i \sigma_i} \right) \right] \\ &= \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial H} \log Z_{H,N}(\beta) \end{aligned}$$

と計算できる。

スピンの相互作用がない場合  $J = 0$  ではさらに計算ができて、

$$\begin{aligned} Z_{H,N}(\beta) &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} e^{\beta H \sum_i \sigma_i} = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \left( \prod_{i=1}^N e^{\beta H \sigma_i} \right) = (e^{\beta H} + e^{-\beta H})^N = (2 \cosh \beta H)^N \\ \therefore \langle m \rangle_{\beta}^{(\text{can})} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \log (e^{\beta H} + e^{-\beta H}) = \frac{e^{\beta H} - e^{-\beta H}}{e^{\beta H} + e^{-\beta H}} = \tanh \beta H \end{aligned}$$

となり、これは図 3 の  $T > T_c$  の場合をよく再現する。すなわち常磁性を示すモデルとなっている。

一般の場合で Ising 模型の厳密解を求めることは難しく、1 次元系や 2 次元格子の上にスピンを配置した系として考える必要がある。 $m$  を計算したい場合には、摂動展開や後述する平均場近似といった近似の手段が使われる。

### 3.3 平均場近似

平均場近似とは、一つのスピンに対して相互作用するスピンを (同じ個数分の) “平均化された” スピンに置き換えるという近似である。どのスピンも  $z$  個のスピンからしか相互作用を受けないような、ハミルトニアン (3.2) をもつ Ising 模型の解析を考えよう。

平均化されたスピンを  $m$  とおく。平均場近似された系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \sum_{i=1}^N (-zmJ\sigma_i - H\sigma_i) = -(zmJ + H) \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

である。よってカノニカル分布で  $\langle m \rangle_{\beta}^{(\text{can})}$  を求めると、

$$\begin{aligned} \langle m \rangle_{\beta}^{(\text{can})} &= \frac{1}{N} \frac{\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} \left( \sum_j \sigma_j \right) e^{\beta(zmJ + H) \sum_{i=1}^N \sigma_i}}{\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_n} e^{\beta(zmJ + H) \sum_{i=1}^N \sigma_i}} \\ &= \tanh(\beta zmJ + \beta H) \end{aligned}$$

が得られる。

$\langle m \rangle_\beta^{\text{can}}$  は実際の系での 1 粒子あたりの磁化で、(3.3) からこれはスピンの”平均”の形式をとっている。平均場近似が実際の系の物理量を与えるためには、ここで  $\langle m \rangle_\beta^{\text{can}} = m$  となることを要請しなければならない。

$$\tanh(\beta z m J + \beta H) = m$$

この方程式をセルフコンシステント方程式という。

$H = 0$  でのセルフコンシステント方程式の解を見よう。図 7 は、 $y = x, \tanh x/2, \tanh x, \tanh 2x, \tanh 10x$  のグラフである。 $\frac{\partial}{\partial x} \tanh x = 1/\cosh^2 x$  であることから分かるように、 $\beta m J = 1$  を境にしてセルフコンシステント方程式は  $m = 0$  以外に 2 つ解をもつようになる。その解は温度依存性を持つ関数  $m = \pm m_s(T)$  で表せて、 $T \rightarrow 0$  で  $m_s(T) \rightarrow 1$  となる。

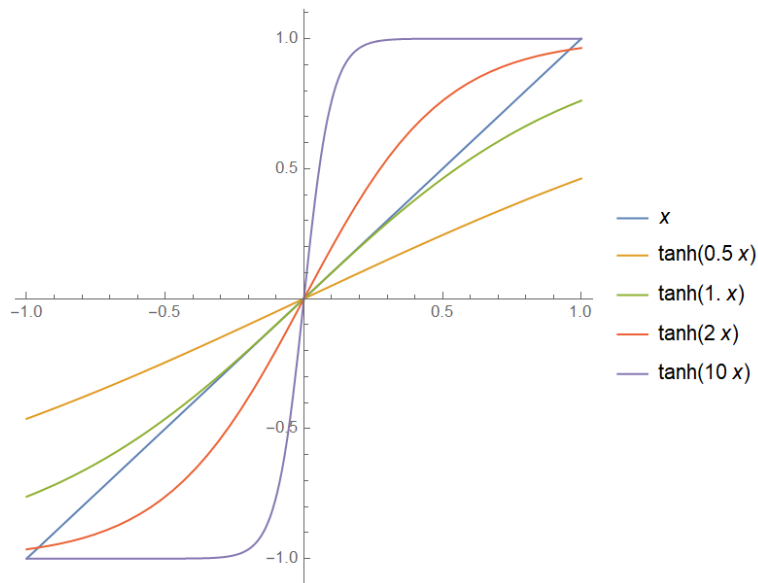


図 7:  $y = x, \tanh x/2, \tanh x, \tanh 2x, \tanh 10x$  のグラフ

$m = 0$  以外に 2 つ解をもつようになるということは、系が  $H = 0$  において  $m = 0$  以外の磁化の値  $m = \pm m_s(T)$  を取り得るということ、すなわち強磁性体への相転移を起こし得ることを示している。強磁性状態と常磁性状態の臨界点 (Curie 温度と呼ばれる)  $T_c$  は、

$$k_B T_c = zJ$$

を満たすことがわかる。

実際の系では、2 章で述べたように  $H > 0$  から近づければ  $m = m_s(T)$  を、 $H < 0$  から近づければ  $m = -m_s(T)$  を取り、 $m = 0$  は取らない。また、1 次元系ではそもそも相転移現象を起こさないことが厳密解から分かっている。このように、平均場近似は近似理論でしかなく、計算結果の正当性は別の手段を使って考えなければならない。

## 参考文献

- [1] 宮下精二, ゆらぎと相転移. 丸善出版, 2018.
- [2] 田崎晴明, 熱力学 — 現代的な視点から. 培風館, 2000.
- [3] 田崎晴明, 統計力学 I, II. 培風館, 2008.