

統計力学II (2023年度)

担当：村上 修一

1 グランドカノニカル分布

1.1 熱平衡条件と化学ポテンシャル

例えば2つの系 A,B があるとする。(これらの系は十分大きな自由度を持つと仮定しておく。) 以前導出したように、もし A,B の間にエネルギーのやり取りができるとすると、それらの間の熱平衡の条件は、系 A の温度 T_A と系 B の温度 T_B とが等しいことであった。ここで温度 T は $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$ で定義されており、ミクロカノニカル分布の立場から、全系のエネルギーの総和を一定としてエントロピーを最大 (=状態数を最大) にする条件から導かれた。

今度は系 A,B として、単一の種類の粒子が多数集まっているような系を考えて、A,B の間にエネルギーに加えて粒子のやり取りも可能であるとする。すると前の議論と同様に、全体をミクロカノニカル分布として扱うこととすれば、全体でのエネルギーの総和、および全体での粒子数の総和は一定に保たれるという条件のもとに、エントロピーを最大とすればよい。

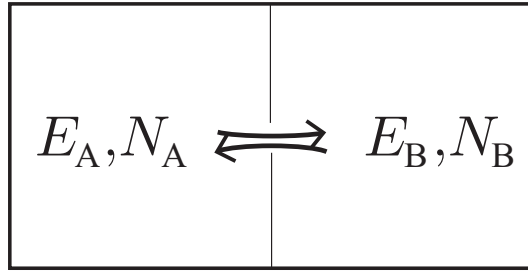


図 1.1: 系 A,B の間に粒子とエネルギーのやり取りがある場合

系 A がエネルギー E_A 、粒子数 N_A を持つときの状態数を $W_A(E_A, N_A)$ 、エントロピーを $S_A(E_A, N_A)$ 、系 B についても同様にすると、全系のエントロピーは

$$S(E_A, E_B, N_A, N_B) = k_B \log(W_A(E_A, N_A)W_B(E_B, N_B)) = S_A(E_A, N_A) + S_B(E_B, N_B) \quad (1.1)$$

であり、これを $E = E_A + E_B$ 、 $N = N_A + N_B$ を一定に保って最大にすることを考えると

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_A} (S(E_A, E_B, N_A, N_B))_{E_A+E_B=\text{const.}} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{N_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{N_B} \quad (1.2)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial N_A} (S(E_A, E_B, N_A, N_B))_{N_A+N_B=\text{const.}} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right)_{E_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)_{E_B} \quad (1.3)$$

つまり $(\frac{\partial S}{\partial E})_N, (\frac{\partial S}{\partial N})_E$ が系 A,B で同一の値を持つことが、平衡状態となる条件である。このことより、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_U = -\frac{\mu}{T} \quad (1.4)$$

として、温度 T および化学ポテンシャル (chemical potential) μ を定義する。上の導出から全エネルギーと全粒子数が一定とすると、平衡状態では、状態数を最大に、すなわちエントロピーを最大にするような形に粒子の個数が A,B 間に配分されることとなる。例えば温度 T が等しい一方で、化学ポテンシャルが等しくなく $\mu_A > \mu_B$ となっていると仮定すると

$$\frac{\partial}{\partial N_A} (S(E_A, E_B, N_A, N_B))_{N_A+N_B=N} = \frac{\mu_B - \mu_A}{T} < 0 \quad (1.5)$$

となり、エントロピーが大きくなるためには粒子数 N_A が少なくなる方向に粒子が移動することとなる。すなわち $A \rightarrow B$ (化学ポテンシャルの高い側 \rightarrow 低い側) の向きに粒子が移動する。

式 (1.4) を微分形式で書くと

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN \quad (1.6)$$

となる。書きなおせば $dU = TdS + \mu dN$ であるが、気体の場合には、体積変化があるときに外部からされる仕事 $-pdV$ も考慮すれば

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.7)$$

と書ける。この式は以前熱力学・統計力学で得ていた式に、最後の項 μdN が加わったものであり、粒子数が変化する場合に内部エネルギーがどのように変化するかを表わしている。なお上の導出では粒子が 1 種類の場合のみを考えたとしたが、粒子が 2 種類以上ある場合には、それぞれの粒子の数のやり取りに関連して化学ポテンシャルが定義される。そのため、それぞれの粒子の種類に対応する化学ポテンシャルを $\mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots$ と書くと

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu^{(i)} dN^{(i)} \quad (1.8)$$

となる。 $i = 1, \dots, K$ は粒子の種類を表わす添え字である。

上で行った導出をこの微分式を用いて見直してみると以下のようにになる。系 A,B に関してそれぞれ

$$dU_A = T_A dS_A - p_A dV_A + \sum_{i=1}^K \mu_A^{(i)} dN_A^{(i)} \quad (1.9)$$

$$dU_B = T_B dS_B - p_B dV_B + \sum_{i=1}^K \mu_B^{(i)} dN_B^{(i)} \quad (1.10)$$

となる。ここで全エネルギー一定 ($dU_A = -dU_B$)、系の全体積一定 ($dV_A = -dV_B$)、 i 番目の種類の粒子数の総和一定 ($dN_A^{(i)} = -dN_B^{(i)}$) という条件を課すと

$$dS_A = \frac{1}{T_A} \left(dU_A + p_A dV_A - \sum_{i=1}^K \mu_A^{(i)} dN_A^{(i)} \right) \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} dS_B &= \frac{1}{T_B} \left(dU_B + p_B dV_B - \sum_{i=1}^K \mu_B^{(i)} dN_B^{(i)} \right) \\ &= -\frac{1}{T_B} \left(dU_A + p_B dV_A - \sum_{i=1}^K \mu_B^{(i)} dN_A^{(i)} \right) \end{aligned} \quad (1.12)$$

となるが、全エントロピー $S = S_A + S_B$ が極大値となるようにするには、 $dS = dS_A + dS_B = 0$ となる必要がある。これが $dU_A, dV_A, dN_A^{(i)}$ の値に関わらず恒等的に成り立たなければならないので

$$T_A = T_B, \quad p_A = p_B, \quad \mu_A^{(i)} = \mu_B^{(i)} \quad (1.13)$$

が言える。

以下では簡単のため粒子を 1 種類の場合に限る。(なお多種類の場合への拡張は容易である。)
(1.7) を Legendre 変換することにより、

$$H \equiv U + pV, \quad dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (1.14)$$

$$F \equiv U - TS, \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (1.15)$$

$$G \equiv U - TS + pV, \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (1.16)$$

としてエンタルピー H 、Helmholtz 自由エネルギー F 、Gibbs 自由エネルギー G が定義されることは以前のとおりである。これらの式から分かるように、 S と T 、 p と V とは互いに共役な熱力学変数であり、Legendre 変換によってどちらが独立変数となるかが互いに入れ替わる。それと同様に、 μ と N も共役な変数であるため、これに関しても Legendre 変換を考えることができる。Helmholtz 自由エネルギー F に対してこの Legendre 変換を施して

$$J \equiv U - TS - N\mu, \quad dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (1.17)$$

と書き、この $J = J(T, V, \mu)$ を**グランドポテンシャル** (grand potential) または**熱力学ポテンシャル** (thermodynamic potential) という。この式から

$$-S = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad -p = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad -N = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (1.18)$$

が得られる。

このグランドポテンシャル $J = J(T, V, \mu)$ は実は簡単な形

$$J = -pV \quad (1.19)$$

で表わされる。これを導出するために変数の示量性、示強性に着目しよう。グランドポテンシャル J 及び体積 V は示量変数であるが、温度 T および化学ポテンシャル μ は示強変数である。そのため系の大きさを λ 倍にすると $J = J(T, V, \mu)$ は

$$J(T, \lambda V, \mu) = \lambda J(T, V, \mu) \quad (1.20)$$

となる。この両辺を λ で微分して $\lambda = 1$ とおくことにする。すると、右辺は $J(T, V, \mu)$ となり、一方左辺は (1.18) より

$$\left. \frac{d}{d\lambda} J(T, \lambda V, \mu) \right|_{\lambda=1} = V \left(\frac{\partial}{\partial(\lambda V)} J(T, \lambda V, \mu) \right)_{T, \mu} \Big|_{\lambda=1} = V \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -pV \quad (1.21)$$

すなわち

$$J = -pV \quad (1.22)$$

となる。なおこの式から

$$dJ = -pdV - Vdp \quad (1.23)$$

となるので、これと (1.17) より

$$Vdp - SdT - Nd\mu = 0 \quad (1.24)$$

が得られる。これを **Gibbs-Duhem の関係** という。また (1.22) より、 J の定義式 (1.17) を用いると、Helmholtz の自由エネルギー F と Gibbs の自由エネルギー G は、

$$F = N\mu - pV, \quad G = N\mu \quad (1.25)$$

となる。つまり μ は、粒子 1 個あたりの Gibbs 自由エネルギーという意味を持っている。

なお U, H, F, G, J それぞれの表式から Maxwell 関係式が導かれるので、これを列挙しておく。内部エネルギー U の式から

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

エンタルピー H の式から

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

Helmholtz 自由エネルギー F の式から

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

Gibbs 自由エネルギー G の式から

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

となる。

同様にグランドポテンシャル J からは

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

が導かれる。

1.2 グランドカノニカル分布の導出

ミクロカノニカル分布においては系は孤立しておりその全エネルギーが保存されていた。そこで系の外の熱浴と接するようにして、系と熱浴とのエネルギーのやり取りを許すことにより、カノニカル分布が導入された。この場合の熱平衡の条件は、系の温度と熱浴の温度とが等しいという条件に帰着され、その温度を T とすると、系のエネルギー E となるような状態を取る確率は $e^{-\beta E}$ に比例するということとなっていた。

ここで導入するグランドカノニカル分布ではさらに、図 1.2 にあるように注目している系 A とその外部にある大きな系 B との間に粒子のやり取りをも許すことにする。すなわちこの外部の系

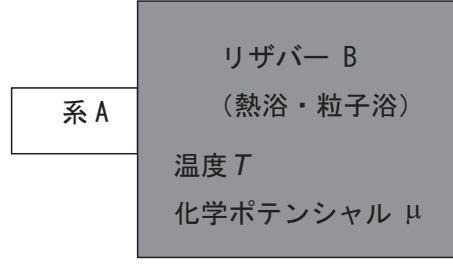


図 1.2: 系 A とリザーバー B との接触

は熱浴 (heat bath) と同時に粒子浴 (particle bath) の役割も果たしていて、熱浴・粒子浴、またはリザーバー (reservoir) と呼ぶこととする。(熱浴の定義と同様にして) B が粒子浴とみなせるためには、粒子浴 B が注目している系 A に比べて非常に「大きい」とする。この場合は B に入っている粒子数が系 A に比べて非常に大きいとする。

リザーバー B の温度は T 、化学ポテンシャルは μ に保たれているとする。(リザーバーの定義から、系 A との間に熱や粒子のやり取りがあったとしても、それは系 B が非常に大きいことから系 B の温度や化学ポテンシャルに変化をもたらさないとしている。) 以前扱ったように、系 A と熱浴 B の間には自由に熱および粒子のやり取りができ、熱平衡状態となっているとするので、系 A の温度および化学ポテンシャルは常に一定値 T, μ に保たれる。すると系 A が、エネルギー E_n 、粒子数 N_n をもつ一つの状態 n をとる確率 $P(E_n, N_n)$ は、その場合にリザーバー B がとる状態数 W_B に比例するので、系 A とリザーバー B を合わせた全エネルギーを E 、全粒子数を N として、

$$P(E_n, N_n) \propto W_B(E - E_n, N - N_n) = \exp\left(\frac{1}{k_B} S_B(E - E_n, N - N_n)\right) \quad (1.26)$$

S_B は熱浴 B のエントロピーである。ここでリザーバーの定義から、リザーバー B は系 A に比べると非常に大きい ($E \gg E_n, N \gg N_n$) ので、この式を $E_n = 0, N_n = 0$ の周りで展開して

$$\begin{aligned} P(E_n, N_n) &\propto W_B(E - E_n, N - N_n) = \exp\left(\frac{1}{k_B} S_B(E - E_n, N - N_n)\right) \\ &\sim \exp\left(\frac{1}{k_B} \left(S_B(E, N) - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E}\right)_N E_n - \left(\frac{\partial S_B}{\partial N}\right)_E N_n \right)\right) \\ &= \exp\left(\frac{1}{k_B} S_B(E, N)\right) e^{-\frac{E_n - \mu N_n}{k_B T}} \end{aligned} \quad (1.27)$$

ここでは $\left(\frac{\partial S_B}{\partial E}\right)_N = \frac{1}{T}$ 、 $\left(\frac{\partial S_B}{\partial N}\right)_E = -\frac{\mu}{T}$ を用いた。

このように系 A がエネルギー E_n 、粒子数 N_n の 1 つの状態を実現する確率は $\exp(-\frac{E_n - \mu N_n}{k_B T})$ に比例する。この $\exp(-\frac{E_n - \mu N_n}{k_B T})$ がこの場合の **Boltzmann 因子** (Boltzmann factor) となる。確率の和は 1 でないといけないので、系 A がエネルギー E_n 、粒子数 N_n の状態 n を実現する確率 P_n は

$$P_n = \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\Xi}, \quad \Xi = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \quad (1.28)$$

である。この Ξ は**大分配関数** (grand partition function) と呼ばれる。この P_n で与えられる分布を**グランドカノニカル分布** (grand canonical distribution) と呼ぶ。またこうした分布をする状態の集合を**グランドカノニカルアンサンブル** (grand canonical ensemble) という。

カノニカル分布の場合には分配関数 Z と Helmholtz 自由エネルギー F の間には $F = -k_B T \log Z$ という関係があった。グランドカノニカル分布では以下に示すように、大分配関数 Ξ とグランドポテンシャル J の間に

$$J = -k_B T \log \Xi \quad (1.29)$$

という関係がある。これをカノニカル分布の場合にならって導出してみよう。

まず大分配関数

$$\Xi = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \quad (1.30)$$

から

$$\begin{aligned} d(\log \Xi) &= \frac{d\Xi}{\Xi} = -\beta \frac{\sum_n d(E_n - \mu N_n) e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}} - d\beta \frac{\sum_n (E_n - \mu N_n) e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}} \\ &= -\beta(\langle dE \rangle - \langle N \rangle d\mu) - (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) d\beta \end{aligned} \quad (1.31)$$

となる。ここで $\langle \dots \rangle$ は、グランドカノニカル分布による平均値である。まずこの式の

$$\langle dE \rangle = \frac{\sum_n dE_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}} \quad (1.32)$$

は、系の微小変化によって各エネルギー準位に変化が生じる際の、系全体での内部エネルギーの変化である。系の微小変化でエネルギー準位が変化する場合というのは、系が外から仕事をされる場合に相当していて、この値はまさに外からされた仕事 $d'W$ に対応し、気体の場合は外からされた仕事は $d'W = -pdV$ に等しい。また $\langle E \rangle = U$, $\langle N \rangle = N$ なので、(1.31) 第2項は、

$$-(U - \mu N) d\beta = \frac{U - \mu N}{k_B} \frac{dT}{T^2} \quad (1.33)$$

従って、

$$d(\log \Xi) = \frac{1}{k_B T} pdV + \frac{1}{k_B T} Nd\mu + \frac{U - \mu N}{k_B} \frac{dT}{T^2} \quad (1.34)$$

一方

$$\begin{aligned} d\left(\frac{J}{k_B T}\right) &= \frac{dJ}{k_B T} - \frac{J}{k_B T^2} dT = \frac{-pdV - SdT - Nd\mu}{k_B T} - \frac{U - TS - N\mu}{k_B T^2} dT \\ &= -\frac{p}{k_B T} dV - \frac{N}{k_B T} d\mu - \frac{U - N\mu}{k_B T^2} dT \end{aligned} \quad (1.35)$$

式 (1.34) と (1.35) とを比較して、

$$J = -k_B T \log \Xi \quad (1.36)$$

がいえる。なおこの式と式 (1.34) を連立させると

$$\left(\frac{\partial(\beta J)}{\partial \beta}\right)_{\mu, V} = U - \mu N, \quad \left(\frac{\partial(\beta J)}{\partial \mu}\right)_{T, V} = -\beta N \quad (1.37)$$

となる。この2つの式は、 Ξ の定義からも直接確かめられる。

1.2.1 理想気体での大分配関数

単分子原子理想気体の場合に大分配関数 Ξ を計算してみよう。大分配関数 Ξ は全粒子数 N が 0 から ∞ まで任意の値をとるが、そのうちある値 N に関する部分和はちょうど、粒子数 N のカノニカル分布による分配関数に $e^{N\beta\mu}$ をかけたものであることはただちに分かる。

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z(T, V, N) \quad (1.38)$$

となる。ただし $Z(T, V, N)$ は粒子数 N 個の場合の分配関数であり、以前扱ったように分配関数 $Z(T, V, N)$ は

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} z^N, \quad z = \left(\frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}} \right)^3 = V \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.39)$$

であるので、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{N\beta\mu} z^N = \exp(z e^{\beta\mu}) \quad (1.40)$$

となる。従ってグランドポテンシャルは

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \log \Xi(T, V, \mu) = -k_B T z e^{\beta\mu} = -k_B T V \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \quad (1.41)$$

ここからさまざまな熱力学量が計算できる。エントロピー S は

$$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} k_B \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \quad (1.42)$$

また圧力 p は

$$p(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.43)$$

であり、これは $J = -pV$ から導出できる。粒子数 N は

$$N(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} = V e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.44)$$

となる。(1.43) (1.44) より、状態方程式 $pV = Nk_B T$ が示される。また内部エネルギー U はグランドポテンシャルから

$$U = TS + N\mu + J = \frac{3}{2} k_B T V e^{\beta\mu} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.45)$$

であり、これは $\frac{3}{2} Nk_B T$ に等しい。このようにカノニカル分布で導出した状態方程式と内部エネルギーの式が、グランドカノニカル分布を用いても再び導出できる。

1.2.2 ゆらぎ

式 (1.37) の第二式より

$$N = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}} \quad (1.46)$$

である。これをさらに μ で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \beta \left(\frac{\sum_n N_n^2 e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}} - \left(\frac{\sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}} \right)^2 \right) = \beta(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) \quad (1.47)$$

となる。粒子数 N の分布の標準偏差を ΔN と書くと、上式の右辺は $\beta(\Delta N)^2$ なので

$$(\Delta N)^2 = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (1.48)$$

という式が導かれる。この ΔN が、粒子数の分布の幅を与えている。

この幅を見積もるため、例として前節で扱った単原子分子理想気体を例にとると (1.44) より、

$$\begin{aligned} N(T, V, \mu) &= - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \beta N \end{aligned} \quad (1.49)$$

となることが分る。従って (1.48) から、 N の分布の幅 ΔN は、

$$\Delta N = \sqrt{N} \quad (1.50)$$

となり、例えば $N \sim 10^{22}$ 程度のマクロな大きさの系の場合は、 $\Delta N \sim 10^{11}$ となり、分布の平均値 N に比べると分布の幅は極めて小さく、粒子数はほぼ一定と考えて差し支えない。

2 量子理想気体の統計力学

2.1 多粒子系の量子力学

2.1.1 粒子の統計性

今までみてきたように、分配関数や大分配関数の計算などにおいては、状態をどのように数えるかが重要である。特に N 個の粒子からなる状態を考えるときには、これまでの扱いでは N 個の粒子を互いに置換した状態は互いに区別できないので $N!$ で割るという扱いをしてきたが、これは実は修正を要することをこの章で明らかにする。(なお後で説明するように、 $N!$ で割るという方法は高温では近似的に正しい方法となっている)

電子などの粒子においては、同種粒子は区別できない、というのがこの修正の理由である。同種粒子が区別できないというのは、区別する実験手段が発達していない、などという意味ではなく、原理的に区別できないことを意味する。言い換えると実験手段がいかに発達しても、2つの電子を区別することはできない。原理的に区別できないとすると、例えば1つの電子が状態 A, もう1つの電子が状態 B にいるような多体の量子状態は1つと数えて、2つとはならないことを意味していて、こうした状態の数え方は分配関数や大分配関数の計算を通じて、熱力学的量に現れてくる。こうした熱力学量の実験結果から逆に、電子などの粒子が原理的に区別できないことが歴史的に確立されてきている。

多粒子系の量子力学の初歩

複数の粒子があるような系では、その粒子の座標を $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ とおくと、その波動関数は

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

という形で書かれる。例えば3次元空間を考えると各粒子の座標は3成分をもつので、この関数は $3N$ 個の成分を持つ関数となる。これに対して Schrödinger 方程式は

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

のように書かれる。 \hat{H} はハミルトニアンであり、 E は N 粒子の固有エネルギーである。簡単な例を挙げると、2個の自由粒子（質量 m ）が $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ という相互作用エネルギーで相互作用している系を考えると、そのハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla_{(1)}^2 + \nabla_{(2)}^2 \right) + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad \nabla_{(j)}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \quad (2.3)$$

という形になる。ただし、 $\nabla_{(j)}^2$ は j 番目の粒子の座標にかかるラプラシアンである。

ここで仮に相互作用がない ($U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$) とすると、Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla_{(1)}^2 + \nabla_{(2)}^2 \right) \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.4)$$

となる。この偏微分方程式は変数分離法により解くことができる。1粒子に関する Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

の固有状態を $\psi_j(\mathbf{r})$ 、対応する固有エネルギーを ε_j ($j = 1, 2, 3, \dots$) とおくと、(2.4) の解は

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2), \quad \varepsilon = \varepsilon_j + \varepsilon_k \quad (2.6)$$

と書かれる。

これは自由粒子の場合であったが、もっと一般的なハミルトニアンの場合も同様である。相互作用のない場合には、ハミルトニアン \hat{H} は1番目の粒子に作用する1粒子ハミルトニアン $\hat{H}_{(1)}$ と、2番目の粒子に作用する1粒子ハミルトニアン $\hat{H}_{(2)}$ との和になっている。そのため、1粒子の固有状態を $\psi_j(\mathbf{r})$ 、対応する固有エネルギーを ε_j ($j = 1, 2, 3, \dots$) とおくと、2粒子の場合の固有状態と固有エネルギーは

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2), \quad \varepsilon = \varepsilon_j + \varepsilon_k \quad (2.7)$$

と書かれる。多粒子の場合も同様である。

例えば2粒子の波動関数は $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と書かれる。 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ はそれぞれ粒子1, 粒子2の位置座標である。ここでは便宜的に粒子1, 粒子2と名付けて議論をしたが、実際はこれらは区別できないので、名前の付け方を交換して元は粒子1および2だったものを粒子2および粒子1と名付け直しても、物理的な状態としては同一のはずである。そのため

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \alpha \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (2.8)$$

がいえる。 α は定数である。これは関数としての恒等式なので、この式で \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 を入れ替えて

$$\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \alpha \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.9)$$

としてよい。(2.8) (2.9) の2式から $\alpha^2 = 1$ 、つまり

$$\alpha = \pm 1 \Rightarrow \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (2.10)$$

が言える。この符号 $\alpha = \pm 1$ はそれぞれの素粒子の種類に応じて決まった値を取る。 $\alpha = 1$ 、つまり

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (2.11)$$

となるものを**ボーズ粒子**または**ボゾン** (boson) という。また $\alpha = -1$ 、つまり

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (2.12)$$

となるものを**フェルミ粒子**または**フェルミオン** (fermion) という。例えば電子や陽子はフェルミオンであり、光子はボゾンである。後に詳しく述べるが、波動関数に関して (2.11) ないし (2.12) の形しか許されないことは、独立な状態が何個あるか、という数え方に影響を与え、分配関数などの計算を通じてその熱力学的性質、統計力学的性質に影響を与える。ボゾンの従う統計性を**ボーズ・アインシュタイン統計** (Bose-Einstein statistics)、フェルミオンの従う統計性を**フェルミ・ディラック統計** (Fermi-Dirac statistics) という。このことからフェルミ粒子、ボーズ粒子という区別は、本来は波動関数の対称性から来ているものの、慣例として粒子の統計性の違いと呼ぶことがある。

同一の種類の粒子 N 個からなる系の場合も同様である。 N 粒子の波動関数を $\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ と書くことにする ($\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ はそれぞれの粒子の座標)。すると、上の議論と同様に、任意の2個の粒子の座標変数の交換に関して、ボゾンの場合は波動関数は符号を変えず、フェルミオンの場合はマイナス符号が付くことになる。例えば3粒子の場合は

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \pm \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) = \pm \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) = \pm \varphi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) = \varphi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.13)$$

となる。この複号は、プラスがボゾン、マイナスがフェルミオンに対応する。

2.1.2 相互作用のない多粒子系の波動関数

1粒子系の場合は、1粒子に関するシュレディンガー方程式を解くことにより固有状態の波動関数 $\psi_1(\mathbf{r})$, $\psi_2(\mathbf{r})$, $\psi_3(\mathbf{r}) \dots$ およびそれらに対応する固有エネルギー $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots$ が得られる。こうした系に複数の同種粒子をいれるとどのようなになるかをここでは扱う。

多粒子系の場合でも、もし相互作用がないとすると、p.10 で扱ったように、こういった個々の粒子はそれぞれ上のいずれかの 1 粒子状態に入っている。全体での固有エネルギーは各 1 粒子状態のエネルギーの和である。統計性（フェルミオンかボゾンか）を無視すれば、例えば

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) \quad (2.14)$$

は、2 つの粒子がそれぞれ i 番目、 j 番目の固有状態にあるような固有状態となっていて、全体の固有エネルギーは $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ である。

しかし実際には上で述べた統計性を考慮する必要がある。この 2 粒子が同種粒子とすれば、その波動関数は、ボゾンでは (2.11)、フェルミオンでは (2.12) を満たしていなければならない。つまり \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 との交換に関して対称ないし反対称になるようにする必要がある。

(i) ボゾンの場合
式 (2.14) から

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) + \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) \quad (2.15)$$

とすれば (2.11) を満たし、しかも 2 粒子系の Schrödinger 方程式を満たす。

なおここで正規直交性を考えると、まず 1 粒子状態については

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

となるので、上にあげた波動関数が正規化条件

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = 1 \quad (2.17)$$

を満たすためには

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) & : i = j \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) + \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)) & : i \neq j \end{cases} \quad (2.18)$$

このように、状態 i と状態 j ($i \neq j$) にそれぞれ 1 個ずつ粒子が入っている状態は上の 1 通りであり、また状態 i に粒子が 2 つ入っている状態も上の 1 通りである。すなわち、どの状態に何個粒子が入っているかを指定すれば、それに対応する状態はただ 1 通りに定まる。例えば状態が 1, 2, 3 の 3 個だとすると 2 粒子状態は (1,1)(1,2)(1,3)(2,2)(2,3)(3,3) の 6 通りとなる。（ここでは、 i 番目と j 番目の 1 粒子状態に粒子が 1 個ずつ収容されている状態を (i, j) と表わした。）

(ii) フェルミオンの場合
式 (2.14) から

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) - \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2) \quad (2.19)$$

とすれば (2.12) を満たし、しかも Schrödinger 方程式を満たす。

なお再び正規直交性

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (2.20)$$

を考えると、ここの波動関数が正規化条件

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = 1 \quad (2.21)$$

を満たすためには

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) - \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)) \quad (2.22)$$

となるが、これは $i = j$ のときは恒等的にゼロとなる。つまり同じ 1 粒子状態に 2 粒子が入ることはない。

このように、状態 i と状態 j ($i \neq j$) にそれぞれ 1 個ずつ粒子が入っている状態は上の 1 通りであり、また状態 i に粒子が 2 つ入っている状態は起こらない。例えば状態が 1, 2, 3 の 3 個だとすると 2 粒子状態は (1, 2)(1, 3)(2, 3) の 3 通りとなる。

今までのことを別の角度から整理すると、上のように状態が 1, 2, 3 の 3 個でそれぞれのエネルギーを $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ とすると 2 粒子分配関数は

$$\begin{aligned} \text{ボーズ統計:} & e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2} + e^{-2\beta\varepsilon_3} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_3+\varepsilon_1)} \\ \text{フェルミ統計:} & e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_3+\varepsilon_1)} \\ \text{ボルツマン統計:} & \frac{1}{2!} \left(e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta\varepsilon_3} \right)^2 \\ & = \frac{1}{2} e^{-2\beta\varepsilon_1} + \frac{1}{2} e^{-2\beta\varepsilon_2} + \frac{1}{2} e^{-2\beta\varepsilon_3} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_3+\varepsilon_1)} \end{aligned}$$

この例より、同じ 1 粒子状態に複数の粒子が入る際の状態の数え方が、3 つの統計の間で異なっていることが分る。ボーズ粒子でもフェルミ粒子でも、温度が高くなると同じ 1 粒子状態に複数の粒子が入る確率が低下しほとんど無視できて、その場合にはいずれの場合もボルツマン統計で近似してよく、粒子の統計性は物理的性質に現れなくなる。

同種粒子 N 個の状態も上と同様にして作られる。つまりボゾンの場合はどの状態に何個粒子が入っているかを指定すれば、そのような多粒子状態を作って座標に関して対称化すればよい。その結果、どの状態に何個粒子が入っているかという占有数の組み合わせ 1 つに対して、状態が 1 つ対応する。またフェルミオンの場合も同様にして、占有数から作った状態を反対称化すればよいが、その際にも同じ 1 粒子状態に 2 つ以上の粒子が入っていると、(2 粒子状態のときと同様の理由により) 波動関数はゼロになる。つまりフェルミオンの場合は、同じ 1 粒子状態に 2 個以上の粒子は入らないことになる。すなわち重要なことは、各 1 粒子状態に何個ずつ粒子が入るかという占有数の組に対して状態が 1 つ対応することである。この数え方は大分配関数を計算する際の基礎となる。

2.1.3 多粒子系での大分配関数

ここまでで述べた波動関数の対称性から、実際に大分配関数を求めてみよう。1 粒子固有状態のエネルギーを小さい方から順に $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ とする。これについて、ボゾン、フェルミオンそれぞれの場合に大分配関数を計算しよう。ここでカノニカル分布でなくグランドカノニカル分布を用いるが、その理由は、その方が計算がかなり簡単になるからである。グランドカノニカル分布によれば、(カノニカル分布と違い) 粒子の総数はいくつでもよい。なお上で注意したように、状態をカウントするときはそれぞれの 1 粒子状態に何個収容されているか、という個数の組み合わせをカウントすればよい。したがって大分配関数は、 j 番目の 1 粒子状態に入っている粒子数を

n_j として、

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{(n_1, n_2, \dots)} \exp \left[-\beta \sum_{j=1}^{\infty} \varepsilon_j n_j + \beta \mu \sum_{j=1}^{\infty} n_j \right] = \sum_{(n_1, n_2, \dots)} \prod_{j=1}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j} \quad (2.23)$$

と表わされる。これは結局、それぞれの1粒子状態の占有数に関して独立に和をとっているので、この大分配関数は、各1粒子状態に関する大分配関数の積となる。

$$\Xi(\beta, \mu) = \prod_{j=1}^{\infty} \left(\sum_{n_j} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j} \right) \equiv \prod_{j=1}^{\infty} \Xi^{(j)}(\beta, \mu) \quad (2.24)$$

ここで $\Xi^{(j)}(\beta, \mu)$ は、 j 番目の1粒子状態（エネルギー ε_j ）に関する大分配関数である。

$$\Xi^{(j)}(\beta, \mu) = \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n} \quad (2.25)$$

（ここでの \sum_n の n の範囲は粒子の統計性により異なる）このように、大分配関数は、各1粒子状態に関する項の積になっているという特徴があり、これが以下の計算を非常に簡単化することになる。（もしカノニカル分布でやろうとすると、カノニカル分布では粒子の総数を一定とするので、ある1粒子状態に入っている粒子数を変化させると他の1粒子状態の個数も変化する。そのため、各1粒子状態から来る項の単なる積の形で書くことができず、計算がかなり煩雑になる）

(i) ボゾン

この場合は $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ の状態とも、粒子は0個、1個、2個、 \cdot という任意の値を取りうる。そのため

$$\Xi^{(j)}(\beta, \mu) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \quad (2.26)$$

となる。つまり、大分配関数は

$$\Xi(\beta, \mu) = \prod_{j=1}^{\infty} \Xi^{(j)}(\beta, \mu) = \prod_{j=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \quad (2.27)$$

となる。

(ii) フェルミオン

この場合は $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ の状態とも、粒子は0個ないし1個という値を取る。各1粒子状態に関する大分配関数は

$$\Xi^{(j)}(\beta, \mu) \equiv \sum_{n=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \quad (2.28)$$

となる。つまり、大分配関数は

$$\Xi(\beta, \mu) = \prod_{j=1}^{\infty} \Xi^{(j)}(\beta, \mu) = \prod_{i=1}^{\infty} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) \quad (2.29)$$

となる。

いずれの場合も粒子数 N は

$$N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi(\beta, \mu) \right)_\beta = \frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi^{(j)}(\beta, \mu) \right)_\beta \quad (2.30)$$

で与えられる。つまり全粒子数 N は、各粒子状態に入っている粒子数の期待値 $\langle n_j \rangle$ の和で与えられる。

$$N = \sum_{j=1}^{\infty} \langle n_j \rangle, \quad (2.31)$$

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi^{(j)}(\beta, \mu) \right)_\beta \quad (2.32)$$

なおこの粒子数の期待値 $\langle n_j \rangle$ は

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi^{(j)}(\beta, \mu) \right)_\beta = \frac{\sum_{n_j} n_j e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j}}{\sum_{n_j} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j}} \quad (2.33)$$

とも表わされて、これは粒子数を Boltzmann 因子により重み付きで平均したものになっている。
これはボゾンに関しては

$$\langle n_j \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log(1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1} \equiv f_B(\varepsilon_j) \quad (2.34)$$

となる。この関数

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (2.35)$$

は、エネルギー ε の 1 粒子状態に収容されているボーズ粒子の粒子数の期待値を与える関数でボーズ分布関数という。

フェルミオンに関しては

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \equiv f_F(\varepsilon_j) \quad (2.36)$$

となる。この関数

$$f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (2.37)$$

は、エネルギー ε の 1 粒子状態に収容されているフェルミ粒子の粒子数の期待値を与える関数で、フェルミ分布関数という。

2.2 Fermi-Dirac 統計力学

Fermi 分布関数は、上で述べたように

$$f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (2.38)$$

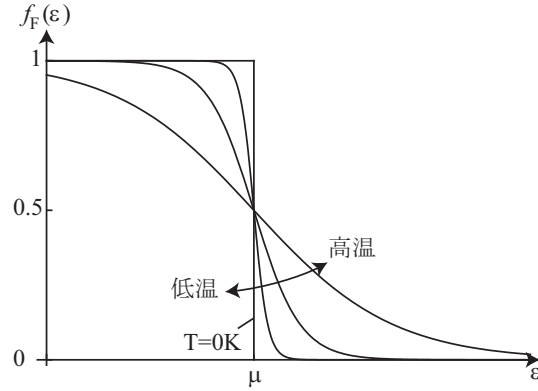


図 2.1: Fermi 分布

という形となり、これを図示すると図 2.1 となる。複数の曲線があるが、これは化学ポテンシャル μ は一定のままで温度 T を変化させた場合を示している。 $f_F(\varepsilon)$ は μ を中心に $k_B T$ 程度の幅の範囲で値が変化している。

特に絶対零度： $T \rightarrow 0$ の極限では

$$f_F(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu \\ 1/2, & \varepsilon = \mu \\ 0, & \varepsilon > \mu \end{cases}$$

のような階段状の関数となる。つまり化学ポテンシャル μ より上の状態には全く粒子が収容されておらず、 μ より下の状態には各 1 粒子状態には 1 個ずつ、つまり完全に粒子が詰まっているという状態となる。これは直観的にも分かりやすい。つまり $T = 0$ では多粒子状態は最も低いエネルギー状態 (基底状態) に「凍結」するため、各 1 粒子状態に低い方から順に粒子を詰めていき、系の全粒子を全てつめればよい。このとき $\varepsilon < \mu$ のエネルギー範囲に粒子が収容されている。この $T = 0K$ での化学ポテンシャル μ のことを**フェルミエネルギー** (Fermi energy) ε_F と呼ぶ。

高温になると、

$$e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \gg 1 \quad (2.39)$$

と近似されることが示せるので、分布関数は

$$f_F(\varepsilon) \sim e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \quad (2.40)$$

となり、ボルツマン分布へ漸近する。このように近似できるための目安となる温度は、 $\varepsilon_F = k_B T_F$ となる温度 T_F であり、この T_F を**フェルミ温度** (Fermi temperature) という。通常の金属ではこれは大体 $10^4 K$ 程度であり、室温 ($300K$) はそれに比べると十分低温であるため、フェルミ分布関数を用いないといけない温度領域となっている。

(例) 3次元の自由粒子系

例えばエネルギー ε が波数ベクトル \mathbf{k} の関数として $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ で表わされる 3次元自由電子系を考える。ここでは各状態はスピンに関して2重縮退しているとする。するとエネルギーが ε 以下の状態数 $W(\varepsilon)$ は

$$W(\varepsilon) = \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \right)^3 \cdot \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \cdot 2 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \quad (2.41)$$

状態密度 $\nu(\varepsilon)$ は

$$\nu(\varepsilon) = \frac{dW}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (2.42)$$

となり、 $\sqrt{\varepsilon}$ に比例するという特徴を持つ (図 2.2 左)。すると絶対零度の場合、このエネルギー準位に、エネルギーの低い方から電子が詰まっていくので、 $k = |\mathbf{k}|$ の小さい方から電子が収容されていく。詰まっている k の最大値 k_F を**フェルミ波数** (Fermi number) と呼ぶ。 ε の最大値はフェルミエネルギーである。粒子数を N とおくと、

$$2 \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 \cdot \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 = N_e, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (2.43)$$

となる。ここから

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (2.44)$$

となる。電子は \mathbf{k} 空間で原点中心とする半径 k_F の球の内部にのみ収容されている。このように占有されている状態とされていない状態の境界面 (この場合は球面) を**フェルミ面** (Fermi surface) という。(図 2.2 右) 実際の物質のフェルミ面はこのような球面でなく複雑な曲面となる。

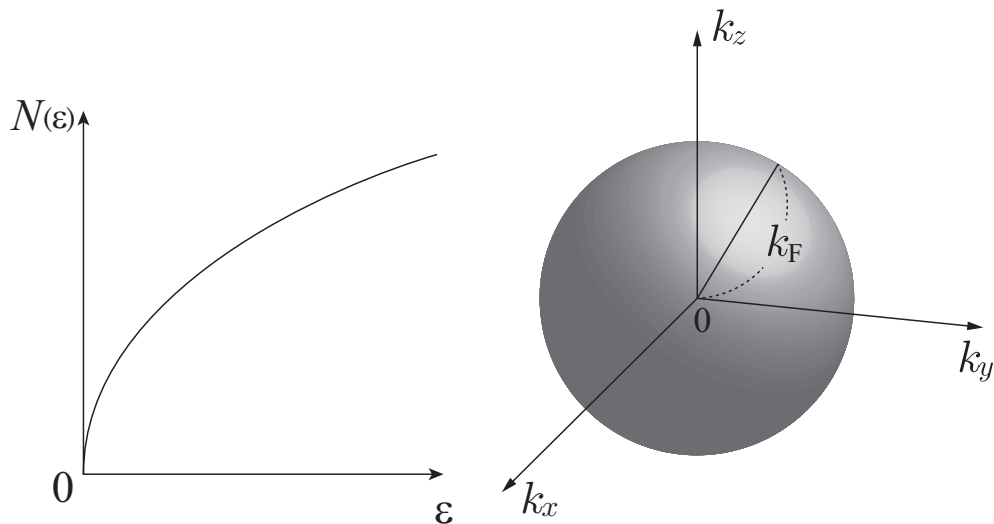


図 2.2: 3次元自由粒子系の状態密度 (左図) と Fermi 面 (右図)

(例) 3次元の自由粒子系 (続き)

この3次元自由粒子系の場合に、式(2.40)のようにボルツマン分布で近似できるための条件を求めよう。そのためにまず式(2.40)を仮定して計算し、これが矛盾なく成立する条件を求める。(2.42)より状態密度は $\nu(\varepsilon) = c\sqrt{\varepsilon}$ $\left(c = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right) z$ と書かれるので、全粒子数 N は

$$N \sim \int_0^\infty \nu(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon = c \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon \quad (2.45)$$

$\beta\varepsilon = x^2$ と変数変換すると

$$N \sim \frac{2c}{\beta^{3/2}} e^{\beta\mu} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} e^{\beta\mu} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (2.46)$$

(2.43)(2.44)を用いて変形すると

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\beta\mu} \sim \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.47)$$

$$\Rightarrow \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\beta\mu} = \left(\beta \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}\right)^{3/2} = (\beta\varepsilon_F)^{3/2} = \left(\frac{T_F}{T}\right)^{3/2} \quad (2.48)$$

これが(2.40)と矛盾しないためには、 $T \gg T_F$ が成り立つような高温である必要がある。前述のように例えば金属では典型的に T_F は数万ケルビン程度なので、室温ではボルツマン分布で近似することはできない。

2.2.1 ゾンマーフェルト展開

フェルミ分布関数 $f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$ について、

$$I(\beta, \mu) \equiv \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon h(\varepsilon) f_F(\varepsilon) \quad (2.49)$$

という形の積分が以下出てくる。後で出てくるように $h(\varepsilon)$ は状態密度自身、もしくは状態密度に簡単な関数をかけたものであり、そのため $h(\varepsilon)$ はある下限のエネルギー $\varepsilon = \varepsilon_0$ 以下ではゼロであるとする。この積分を低温 ($T \gg T_F$) の条件の下で近似的に展開する公式を導く。鍵となるのは、低温 ($T \ll T_F$) の下では

$$f'_F(\varepsilon) = -\beta \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} = -\beta \frac{1}{4 \cosh^2(\beta(\varepsilon - \mu)/2)} \quad (2.50)$$

が $\varepsilon = \mu$ に鋭いピーク (幅 $\sim k_B T$) を持つことである。これを生かすために $h(\varepsilon)$ の不定積分

$$g(\varepsilon) = \int_{-\infty}^\varepsilon h(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.51)$$

を用いて部分積分を行うと、

$$I(\beta, \mu) = [g(\varepsilon) f_F(\varepsilon)]_{-\infty}^\infty - \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f'_F(\varepsilon) = - \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f'_F(\varepsilon) \quad (2.52)$$

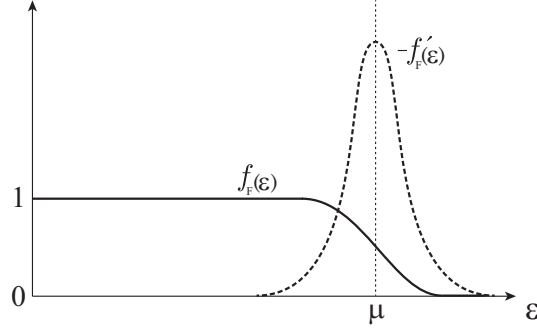


図 2.3: $f_F(\varepsilon)$ および $f'_F(\varepsilon)$ の概形

である。ここでは $g(-\infty) = 0$ と、 $f_F(\infty) = 0$ とを用いた。

さらにこの式で $f'_F(\varepsilon)$ が鋭いピークを持つので、この被積分関数は ε が $\varepsilon \sim \mu$ の付近でのみ値を持つこととなる。そのため、 $g(\varepsilon)$ を $\varepsilon \sim \mu$ の周囲で展開して、

$$g(\varepsilon) = g(\mu) + g'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}g''(\mu)(\varepsilon - \mu)^2 + \cdots \quad (2.53)$$

として最初の数項を取ることにすればよい。つまり

$$I(\beta, \mu) = - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'_F(\varepsilon) \left[g(\mu) + g'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}g''(\mu)(\varepsilon - \mu)^2 + \cdots \right] \quad (2.54)$$

以下この (2.54) を項別に評価していく。

(第1項):

$$-g(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'_F(\varepsilon) = -g(\mu) [f_F(\varepsilon)]_{-\infty}^{\infty} = g(\mu) \quad (2.55)$$

(第2項):

$$-g'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'_F(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \quad (2.56)$$

ここで出てきている積分で、 $\beta(\varepsilon - \mu) = x$ という変換をすると

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'_F(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) = -\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = -\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{x}{4 \cosh^2(x/2)} \quad (2.57)$$

これは奇関数を $(-\infty, \infty)$ で積分しているのでゼロ。つまり (2.54) 第2項はゼロ。

(第3項):

$$-\frac{1}{2}g''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'_F(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \quad (2.58)$$

ここで出てきている積分で、 $\beta(\varepsilon - \mu) = x$ という変換をすると

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'_F(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 = \frac{1}{\beta^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right) \quad (2.59)$$

この式の被積分関数は偶関数なので、積分区間を $(0, \infty)$ に直して、その後で部分積分する。

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'_F(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 = \frac{2}{\beta^2} \int_0^{\infty} dx x^2 \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right) = -\frac{4}{\beta^2} \int_0^{\infty} dx \frac{x}{e^x + 1} = -\frac{\pi^2}{3\beta^2} \quad (2.60)$$

なおここでは

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x}{e^x + 1} = \int_0^{\infty} dx x \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} e^{-nx} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} = \frac{\pi^2}{12} \quad (2.61)$$

を用いた。

まとめると

$$I(\beta, \mu) = g(\mu) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} g''(\mu) + O(\beta^{-4}) = \int_{-\infty}^{\mu} h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu) (k_B T)^2 + O((k_B T)^4) \quad (2.62)$$

なお展開のうち、 $k_B T$ の偶数次の項のみ残ることは上の計算手順より分かる。このような展開を **ゾンマーフェルト展開** (Sommerfeld expansion) という。以下ではこのゾンマーフェルト展開を用いて、フェルミ温度 T_F より十分低温での物理量の温度依存性を調べてみよう。

2.2.2 化学ポテンシャルの変化

絶対零度では化学ポテンシャル μ はフェルミエネルギー ε_F と一致するが、有限温度では化学ポテンシャル μ が温度 T に依存することになる。この依存性を求めてみよう。ここで留意すべきことは、温度を変化させても粒子数は変化しないという場合を考えていることである。状態密度を $\nu(\varepsilon)$ とおくと、粒子数 N は、

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon) f_F(\varepsilon) \quad (2.63)$$

となる。温度が変化しても粒子数が一定になるように、化学ポテンシャルが変化することになる。特に $T = 0\text{K}$ では

$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \nu(\varepsilon) \quad (2.64)$$

となる。式 (2.63) にゾンマーフェルト展開を適用すると、

$$N = \int_{-\infty}^{\mu} \nu(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \nu'(\mu) (k_B T)^2 \quad (2.65)$$

であり、これと式 (2.64) とを辺々引くと

$$0 = \int_{\varepsilon_F}^{\mu} \nu(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \nu'(\mu) (k_B T)^2 \quad (2.66)$$

となる。温度は十分低温としており、そのため ε_F と μ との差は小さい（絶対零度ではこれらは一致する）。そのためこの第1項の積分は近似できて、さらに第2項で $\mu \sim \varepsilon_F$ として

$$0 \sim (\mu - \varepsilon_F) \nu(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} \nu'(\varepsilon_F) (k_B T)^2 \Rightarrow \mu \sim \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\nu'(\varepsilon_F)}{\nu(\varepsilon_F)} (k_B T)^2 \quad (2.67)$$

となる。このように化学ポテンシャルの変化は低温では温度の2乗に比例する。

2.2.3 比熱

今度は全エネルギー U を考える。

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varepsilon \nu(\varepsilon) f_F(\varepsilon) \quad (2.68)$$

これにゾンマーフェルト展開の公式を適用すると

$$\begin{aligned} U &\sim \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon \nu(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (\varepsilon \nu(\varepsilon))' \big|_{\varepsilon=\mu} (k_B T)^2 \\ &\sim \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon \nu(\varepsilon) + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon \nu(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (\varepsilon \nu(\varepsilon))' \big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} (k_B T)^2 \\ &\sim \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon \nu(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F \nu(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} \nu(\varepsilon_F) (k_B T)^2 + \frac{\pi^2}{6} \varepsilon_F \nu'(\varepsilon_F) (k_B T)^2 \end{aligned}$$

ここで (2.67) を代入すると、この式の第2項と第4項とが打ち消し合うことが分かる。つまり

$$U \sim \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon \nu(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} \nu(\varepsilon_F) (k_B T)^2 \quad (2.69)$$

したがって比熱は

$$c(T, \rho) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} \nu(\varepsilon_F) k_B^2 T \quad (2.70)$$

となり、温度に比例する。

(例) 3次元自由粒子： 3次元自由粒子の場合は、状態密度は $\nu(\varepsilon) = c\sqrt{\varepsilon}$ という形である。この関数形を用いると、(状態密度の代わりに) 粒子数 N を用いて比熱を表わすことができる。

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon c\sqrt{\varepsilon} = \frac{2}{3} c \varepsilon_F^{3/2} \quad (2.71)$$

と表わされるので、

$$\nu(\varepsilon_F) = c\sqrt{\varepsilon_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} \quad (2.72)$$

である。そのため、

$$c(T, \rho) \simeq \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2\varepsilon_F} T \quad (2.73)$$

となる。

この式は次のような物理的な解釈からほぼ見積もることができる。フェルミオンの場合は、粒子が基底状態から ε_F 付近までほぼ完全に詰まっている。温度を上げるとフェルミエネルギー付近（エネルギー幅 $\sim k_B T$ ）の粒子が少し励起されてエネルギーが増加することになるが、下の方のエネルギーの粒子は完全に詰まっており励起することができない。つまり全粒子数 N の中で、温度を挙げた時にそれに応じて励起できる粒子数 \bar{N} は $\bar{N} \sim (k_B T / \varepsilon_F) N$ 程度である。これら \bar{N} 個の粒子が等分配則に従い比熱 $\frac{3}{2} k_B$ を持つとして、全系の比熱を見積もると

$$c \sim \bar{N} \frac{3}{2} k_B \sim \frac{3}{2} k_B \cdot \frac{k_B T}{\varepsilon_F} N \quad (2.74)$$

となる。この粗い見積もりでも、(数係数は別として) ほぼ上の結果を再現している。

2.2.4 スピン磁化率

今度はこの粒子系がスピンに関して縮退しているとして、磁場をかけてスピンの縮退を解いた場合の振る舞いを調べよう。磁場 H を小さいとして、磁場 H に対して1次の項まで残すことにする。 $\sigma = +, \sigma = -$ をそれぞれ上向きスピン、下向きスピンを表わすとする。磁場がないときは、それぞれのスピンの状態密度 $\bar{\nu}(\varepsilon) = \frac{1}{2}\nu(\varepsilon)$ となる ($\nu(\varepsilon)$ はスピンの縮重度2を含めた状態密度)。スピンの向きを z 軸方向として、 z 軸方向に磁場が加わるとその磁場に比例して、 $-\mu_B H \sigma$ ($\sigma = \pm$) のエネルギーが加わる ($-\mu_B$ はボーア磁子)。磁場を印加するとスピン σ に対してエネルギーが $-\mu_B H \sigma$ だけ変化するので、スピン σ を持つ電子数は

$$N_\sigma(\beta, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) f_F(\varepsilon - \mu_B H \sigma) \quad (2.75)$$

である。そのため電子の総数 N は、磁場 H を小さいとして

$$\begin{aligned} N &= N_+(\beta, \mu) + N_-(\beta, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) \{f_F(\varepsilon - \mu_B H) + f_F(\varepsilon + \mu_B H)\} \\ &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) f_F(\varepsilon) + O(H^2) \end{aligned}$$

と近似できる。この式から磁場下での化学ポテンシャル μ が決まるが、この式には磁場は2次以上でしか入っていないので、化学ポテンシャル μ は磁場の1次まででは変化しないことになる。すると磁化 m は

$$\begin{aligned} m &= \mu_B N_+ - \mu_B N_- = \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) \{f_F(\varepsilon - \mu_B H) - f_F(\varepsilon + \mu_B H)\} \\ &= -2\mu_B^2 H \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) f'_F(\varepsilon) + O(H^3) \end{aligned}$$

したがって、磁場 H に対して磁化 m が出る応答を表わす**磁化率** ((magnetic) susceptibility) χ は

$$\chi \equiv \left. \frac{\partial m}{\partial H} \right|_{H=0} = -2\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) f'_F(\varepsilon) \quad (2.76)$$

と表わされる。

絶対零度の場合にこの磁化率を評価してみると、 $f'_F(\varepsilon) = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ より、

$$\chi = -2\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) (-\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)) = 2\mu_B^2 \bar{\nu}(\varepsilon_F) \quad (2.77)$$

となる。例として3次元の自由フェルミ粒子系 (p.21) を考えると $\bar{\nu}(\varepsilon) = \frac{c}{2}\sqrt{\varepsilon}$ なので、

$$\chi = 2\mu_B^2 \bar{\nu}(\varepsilon_F) = c\mu_B^2 \varepsilon_F^{1/2} \quad (2.78)$$

となる。これを別の形で表わすために、全電子数 N とフェルミエネルギー ε_F との関係 (2.71) を用いると

$$\chi = \frac{3N\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \quad (2.79)$$

である。これは絶対零度の場合の表式である。

一方温度が充分高温 ($k_B T \gg \varepsilon_F$) になると、フェルミ分布はボルツマン分布に近づく。つまり $e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1$ とみなせる。すると、(2.76) を近似して、

$$\chi \sim -2\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} = 2\beta\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \quad (2.80)$$

と表わされる。一方、1つのスピンあたりの電子数 $N/2$ は

$$\frac{N}{2} \sim \int_0^{\infty} d\varepsilon \bar{\nu}(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \quad (2.81)$$

と表わされるので、

$$\chi(\beta, \rho_e) \sim \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \quad (2.82)$$

となる。

2.3 Bose-Einstein 統計力学

ボーズ分布関数を、化学ポテンシャル μ を一定にして温度を変化させると図 2.4 のように変化する。これは $\varepsilon = \mu$ に向かって発散する関数であり、その変化は低温に向かうほど急峻になる。(注意：実際の状況では化学ポテンシャル μ が一定ではなく、粒子数が一定という条件を課することが多い。その場合には温度を変化させると化学ポテンシャルも変化する。)

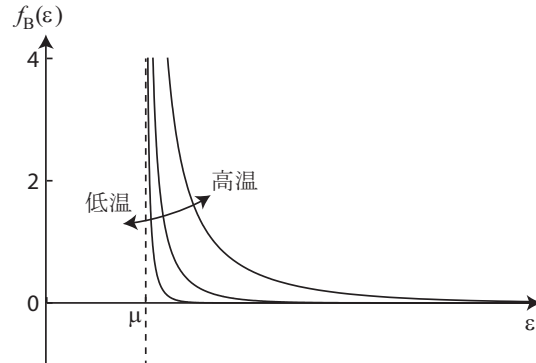


図 2.4: Bose 分布

古典力学・古典電磁気学で現れる振動・波動現象の中には、(量子化という手続きを踏むことによって) ボーズ粒子となるものが多い。そのような例としては以下に挙げるフォノンやフォトンなどがある。なおこれらのボーズ粒子では、化学ポテンシャルはゼロとなっている。これは個数が保存されないような粒子系に見られる特徴である。同じボーズ粒子でも例えば ^4He 原子などは粒子数は保存するので化学ポテンシャルが一般にゼロではないが、フォトンやフォノンなどはその個数が保存されないため、化学ポテンシャルはゼロである。(これは例えば、グランドカノニカル分布の導出の際に粒子数一定の条件を課さない場合に相当し、それは通常のボーズ分布関数において化学ポテンシャル $\mu = 0$ とおいたものになる)

2.3.1 ボーズ粒子系の例1：フォノン

固体の結晶格子の振動（フォノン）を前に述べた。この振動は固有振動モードに分解することができて、固有角振動数 ω のモードはエネルギー $\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$ を持つが、これはちょうどエネルギー $\hbar\omega$ のボゾンが $f_B(\hbar\omega)$ の個数だけあることに相当している。つまりこのフォノンはボゾンであると言える。

なお Debye 模型に従うと、波数 \mathbf{k} が小さいときは角振動数と波数 $k = |\mathbf{k}|$ とは比例関係にあり、

$$\omega = vk \quad (2.83)$$

となる。 v はフォノンの速さ（音波の速さ）である。（注意：実際は縦波と横波では速さが異なるが、簡単のためその違いは無視する。）状態密度は $W(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega$ となる。フォノンの上限の振動数（Debye 振動数） ω_D を用いると、エネルギーは

$$E = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega = \frac{3(k_B T)^4 V}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^3}{e^x-1} dx \quad (2.84)$$

である。

2.3.2 ボーズ粒子系の例2：光（フォトン）

以前扱った空洞放射の話を、ボゾンの立場から見直すと以下のようなになる。角振動数 ω の光子 1 個のエネルギーは $E = \hbar\omega$ であり、真空中での電磁波では、波数 k と角振動数 ω の間に $\omega = ck$ という関係があった。（ c は真空中での光速（ $\sim 3 \times 10^8 \text{m/s}$ ））

ある角振動数 ω の光子が n 個あると、そのエネルギーは $n\hbar\omega$ となり、分配関数 Z_ω は $Z_\omega = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$ 。ここから求めたエネルギーは

$$E_\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \quad (2.85)$$

となる。このエネルギーはちょうど $\hbar\omega f_B(\hbar\omega)$ に等しい。この形から光子はボゾンであり、そのエネルギー $\hbar\omega$ の光子は平均して $f_B(\hbar\omega)$ 個となっているということが推測される。

この結果は電磁場の量子化と呼ばれる手続きで正当化することができる。そのような手続きを踏むことによって、電磁波が調和振動子とみなせて、それがボゾンであることも導くことができる。この場合角振動数 ω の光子が n 個あるというのは、エネルギー $\hbar\omega$ の量子状態にボゾンである光子が n 個収容されているとみなせる。

なおこの場合は状態密度が $W(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega$ であったので、空洞内の電磁波の全エネルギーは

$$E = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega = \frac{(k_B T)^4 V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x-1} dx = \frac{\pi^2 k_B^4 V}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \quad (2.86)$$

となることは以前扱った通りである。

2.3.3 ボーズ凝縮

ボーズ粒子系を考え、その 1 粒子状態のエネルギー固有値 ε の最小値が $\varepsilon = 0$ であるとしておく。フェルミ粒子の場合にならうと、状態密度を $\nu(\varepsilon)$ として、ボーズ粒子の場合の全粒子は

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon) f_B(\varepsilon) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1} \quad (2.87)$$

で与えられる、といえそうであるが、実は一つ注意点がある。この積分では状態密度 $\nu(\varepsilon)$ を用いていることから、系の大きさが十分大きい**熱力学的極限** (thermodynamic limit) での計算をしていて、エネルギー準位は十分密であって連続的に分布しているとみなして計算をしていることに相当する。一方で、ボーズ分布関数は $\varepsilon = \mu$ で発散するため、 $\varepsilon \sim \mu$ の近傍では離散的なエネルギー準位の分布を連続的な状態密度で置き換えることができなくなるのである。通常は $\mu < 0$ であるため、積分区間では被積分関数の発散が起こらないが、温度が低下すると μ がゼロに近づいてくるため、上で述べた注意をしないとイケない。

まず (2.87) の積分を

$$N'(\beta, \mu) = \int_0^\infty d\varepsilon \nu(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (2.88)$$

とおき、この関数の振る舞いを調べる。以下では3次元空間での自由なボゾンを考えて、エネルギーが $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ で与えられるとすると、 $\nu(\varepsilon) = c\sqrt{\varepsilon}$ ($c = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ は定数) とおく。するとこの状態密度から、全粒子数は

$$N'(\beta, \mu) = c \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} = c\beta^{-3/2} \int_0^\infty du \frac{u^{1/2}}{e^{-\beta\mu}e^u - 1} = c\beta^{-3/2} \eta(\beta, \mu) \quad (2.89)$$

となる。ここで、 $\eta(\beta, \mu) = \int_0^\infty du \frac{u^{1/2}}{e^{-\beta\mu}e^u - 1}$ は μ の増加関数である。 $\mu \leq 0$ であるので、その最大値は $\mu = 0$ のときであり、それは

$$\eta(\beta, \mu = 0) = \int_0^\infty du \frac{u^{1/2}}{e^u - 1} = \int_0^\infty du \sum_{n=1}^\infty u^{1/2} e^{-nu} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{3/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (2.90)$$

となる。ここで $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{3/2}} = 2.612 \dots$ である。これより、 N' の最大値 N'_{\max} は

$$N'_{\max} = c\beta^{-3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{V}{8} \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (2.91)$$

である。もし系の粒子数 N がこれより大きいとすると、ここまでの議論は修正が必要となる。そのため、 N と N'_{\max} との大小関係で次の (i)(ii) の2つの場合を考える。

(i) 系の粒子数 N が $N < N'_{\max}$ であるとすると、

$$N = N'(\beta, \mu) \quad (2.92)$$

となるような負の μ の値が存在し (図 2.6 を見よ)、この等式から化学ポテンシャル μ の値が定まる。この (i) の条件は

$$N < N'_{\max} = \frac{V}{8} \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (2.93)$$

つまり

$$T > T_c, \quad T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B} \left(\frac{1}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (2.94)$$

となり、粒子密度 N/V で決まる温度 T_c より上では、化学ポテンシャル μ が負の値となる。 T_c の意味については次で説明する。この議論から分かるように、温度 T を高温から T_c に向けて下げていくと、化学ポテンシャル μ が負の側からゼロに近づいていく。

(ii) 系の粒子数 N が $N > N'_{\max}$ であるとする、

$$N = N'(\mu, \beta) \quad (2.95)$$

となるような $\mu (\leq 0)$ は存在しない。この場合は $\mu = 0$ となり、 $n_0 \equiv N - N'_{\max}$ 個の粒子はエネルギーゼロの準位に入るしかないことになる。これが**ボーズ凝縮** (Bose condensation) である。ボーズ凝縮の起こる条件は

$$N > N'_{\max} = \frac{V}{8} \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \quad (2.96)$$

である。つまり

$$T < T_c, \quad T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B} \left(\frac{1}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \sim 0.5273 \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B} \rho^{2/3} \quad (2.97)$$

となる。ただし $\rho = N/V$ は粒子の数密度である。つまりボーズ凝縮する**転移温度** T_c 以下ではボーズ凝縮が起こり、次に示すように、エネルギーゼロの状態にマクロな個数の粒子が収容される。

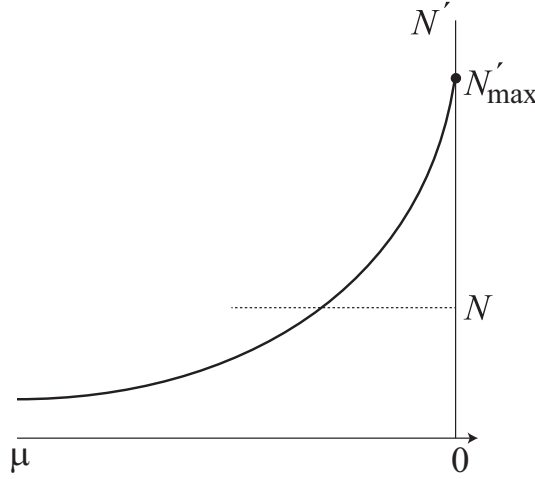


図 2.5: N' の化学ポテンシャル μ 依存性。図のように $N < N'_{\max}$ の場合は、 $N' = N$ という式から化学ポテンシャル μ が負の値として定まる。

ボーズ凝縮が起こると本節 2.3.3 の最初で述べたように、エネルギー $\varepsilon = 0$ の状態での計算に注意が必要になる。ボーズ凝縮が起きているときには $\mu = 0$ であるのだが、これを用いてゼロエネルギー $\varepsilon = 0$ に入っている粒子数をボーズ分布関数 $f_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}$ から求めると発散してしまう。実は、 $N \rightarrow \infty$ の極限では $\mu \rightarrow 0$ となる一方で、 N が非常に大きい数である場合は μ はゼロに非常に近い負の数となる。そのため $\varepsilon = 0$ の個数を求めるときに $\mu = 0$ としてしまうのは良い近似ではない。一方 $\varepsilon > 0$ の状態に入っている粒子の個数を計算するときには式 (2.88) において $\mu = 0$ としてよく、

$$N'(\beta, \mu = 0) = \int_0^\infty d\varepsilon \nu(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (2.98)$$

が、(ゼロでない) 正のエネルギー状態に入っている粒子の個数を表わしている。

$T = T_c$ 温度以下ではボーズ凝縮が起こり、 n_0 がマクロな (= オーダー N の) 値をとる。

$$n_0 = N - N'(\beta, \mu = 0) = N - \frac{V}{8} \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right) \quad (2.99)$$

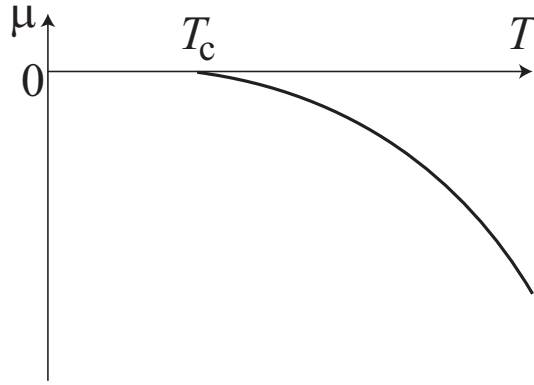


図 2.6: 化学ポテンシャル μ の温度変化。温度がある温度 T_c 以下になると化学ポテンシャル μ が ($N \rightarrow \infty$ の極限で) ゼロになる。

これを図示すると図 2.7 のようになる。第 3 章で**相転移** (phase transition) のことを扱うが、このボーズ凝縮は相転移の一種であり、 $T = T_c$ を境にボーズ凝縮相に転移する。このボーズ凝縮相を特徴づける**秩序変数** (order parameter) が n_0 である。ボーズ凝縮相 ($T < T_c$) では n_0/N がゼロでない有限の値となる。一方通常の相 ($T > T_c$) では、エネルギーゼロの状態に入っている粒子の個数は $n_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$ 個であるが、これは N オーダーの項ではないのがボーズ凝縮相と異なる点である。すなわち n_0/N は熱力学的極限でゼロとなる。

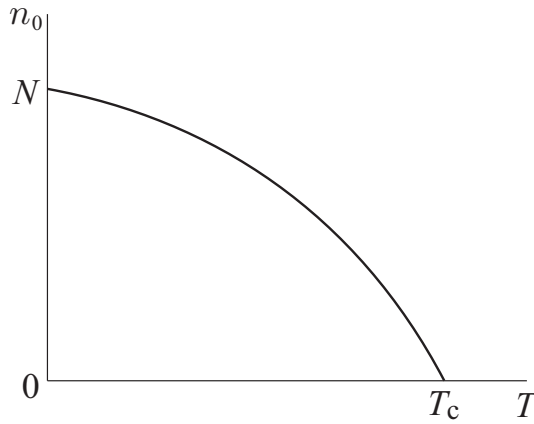


図 2.7: n_0 の温度依存性

なお、ボーズ凝縮相での化学ポテンシャル μ は熱力学的極限ではゼロであるが、より正確に言うとな次のようになる。

$$n_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \Rightarrow \mu = -\frac{1}{\beta} \log \left(\frac{1}{n_0} + 1 \right) \quad (2.100)$$

n_0 は上で述べたように (2.99) で定まる N オーダーの量である。そのため、 $N \rightarrow \infty$ では $\mu \rightarrow 0$ となる。

内部エネルギーと比熱

ここではボーズ粒子系の内部エネルギーと比熱を求めよう。簡単のためボーズ凝縮相についてのみ計算を行う。エネルギーゼロとなっている粒子は内部エネルギーに寄与しないので、内部エネルギー U は

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty d\varepsilon \, \varepsilon \nu(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} = c \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \\ &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty du \, \frac{u^{3/2}}{e^u e^{-\beta\mu} - 1} \end{aligned} \quad (2.101)$$

と表わされる。ボーズ凝縮が起こっている $T < T_c$ では $\mu = 0$ となるため、

$$\begin{aligned} U &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty du \, \frac{u^{3/2}}{e^u - 1} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \\ &= \frac{3V}{2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.102)$$

つまり内部エネルギー U は $T^{5/2}$ に比例して、比熱は

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{15V}{4} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} c k_B^{5/2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (2.103)$$

3 相転移と臨界現象

3.1 相と相平衡

一般に均質になっている物質の状態を相 (phase) と呼ぶ。例えば水の三態と呼ばれる気体・液体・固体は実は相の名称であり、気相・液相・固相と呼ばれる。経験的に知っているとおりの例えば水を容器に入れてその圧力や温度を変えると、これらの相の間の移り変わり、つまり相転移 (phase transition) を引き起こす。相転移の際には、通常それを特徴づける秩序変数 (order parameter) がその場合に応じて定義される。この秩序変数は相転移の両側で振る舞いが異なる変数が選ばれる。例えば固相-液相転移や液相-気相転移では、密度が秩序変数となる。

このように同じ物質が複数の相を示すときに、どのようにそれらの間を移り変わるかという現象を記述するのに、上で用いた化学ポテンシャルが用いられる。まず、化学ポテンシャル μ は圧力 p と温度 T のみで決まることに留意する。 $(G = G(p, T, N))$ は p, T, N の関数である。 G を N で割ったものが μ なので、 μ も p, T, N の関数であるが、 μ は示強変数なので、示強変数である p, T のみに依存して、示量変数 N には依存しない。

例として水の気化・液化の現象を考える。容器内に水と水蒸気とが共存しているとして、水 (液相) での化学ポテンシャルを $\mu_l(T, p)$ 、水蒸気 (気相) での化学ポテンシャルを $\mu_g(T, p)$ とする。すると、水と水蒸気が熱平衡状態で共存する条件は

$$\mu_l(T, p) = \mu_g(T, p) \quad (3.1)$$

となる。これは液相と気相が共存するための温度 T と圧力 p の間の関係式を与えており、圧力 p を与えたとき (3.1) で決まる温度 T は沸点、温度 T を与えたとき (3.1) で決まる圧力 p は蒸気圧と呼ばれる。また固相と液相が共存する温度は融点と呼ばれる。

この水と水蒸気の転移のような場合を一般化して、低温で A 相が安定、高温で B 相が安定の場合を考える。このときの化学ポテンシャルの温度変化は図 3.1 のようになる。A 相と B 相の共存する温度 T_0 で μ が等しく、さらに $T_0 < T$ では $\mu_A > \mu_B$ より B 相が安定、 $T_0 > T$ では $\mu_A < \mu_B$ より A 相が安定である。 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{N}$ であるから、この温度変化は必ず負の傾きを持ち、その傾きは 1 粒子あたりのエントロピーとなる。つまり高温相 (B 相) が低温相 (A 相) よりも必ずエントロピーの大きい状態であることが言える。

今度は化学ポテンシャルの圧力変化を考える。圧力変化により C 相 (低圧相) と D 相 (高圧相) の間を相転移するとして、化学ポテンシャルの圧力変化は図 3.2 のようになる。 $p = p_0$ で両相は共存し、 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N}$ であるから、この温度変化は必ず正の傾きを持ち、その傾きは 1 粒子あたりの体積となる。このことから、低圧相 (C 相) の方が高圧相 (D 相) よりも大きな体積を持つことが分かる

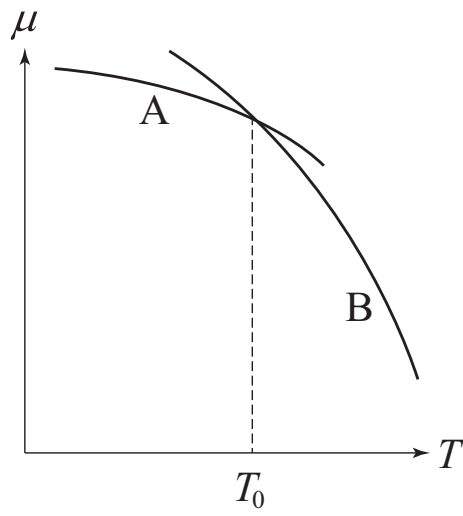


図 3.1: 化学ポテンシャルの温度変化と相転移。低温では A 相が安定であり、高温では B 相が安定。

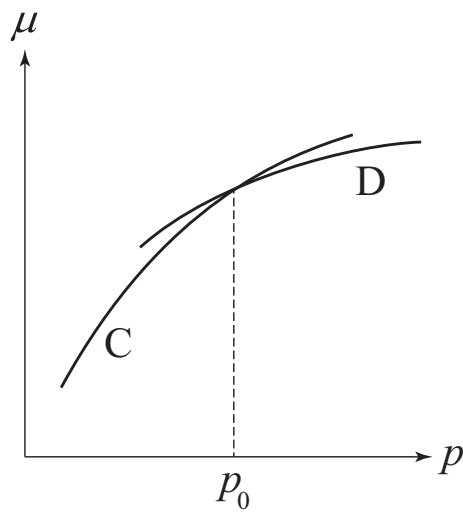


図 3.2: 化学ポテンシャルの圧力変化と相転移。低圧では C 相が安定であり、高圧では D 相が安定

これらに関連して、水の状態変化について述べよう。水は通常的环境下では水蒸気（気相）、水（液相）、氷（固相）の3つの相をとりうる。ある温度 p と圧力 T のもとで安定に存在する相を示したのが図 3.3 である。このような図を一般に**相図** (phase diagram) という。相転移は p - T 平面で曲線で表わされる。水蒸気と水と氷とが共存できる点が1点あり、これは水の三重点と呼ばれる。これは、氷、水、水蒸気の化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_s(T, p), \mu_l(T, p), \mu_g(T, p)$ とおけば

$$\mu_s(T, p) = \mu_l(T, p) = \mu_g(T, p) \quad (3.2)$$

で3相共存の条件が決まり、これは2つの等式からなるので、単一の温度 T と圧力 p を定める。

常圧下では温度を上げると氷から水になり水蒸気となるが、低圧になると氷から水蒸気へと直接変化する。これを昇華という。水と水蒸気との間には常圧では相転移がある。この相転移で密度が不連続に変化するため、密度がこの液相-気相の相転移を特徴づける秩序変数となっている。しかし高压にしていくとこの密度差が次第に小さくなってきて、図 3.3 の**臨界点** (critical point) ではその密度差がゼロとなり、気相と液相の区別がなくなる。

氷から水になる相転移や水から水蒸気になる相転移には熱の吸収を伴う。このように相転移に伴い吸収・放出される熱を**潜熱** (latent heat) という。例えば1気圧で100°Cにおいて水が水蒸気になる時に吸収される潜熱（蒸発熱ないし気化熱と呼ぶ）は2.2569kJ/gであり、また1気圧で0°Cにおいて氷が水になる時に吸収される潜熱（融解熱と呼ぶ）は0.3336kJ/gである。

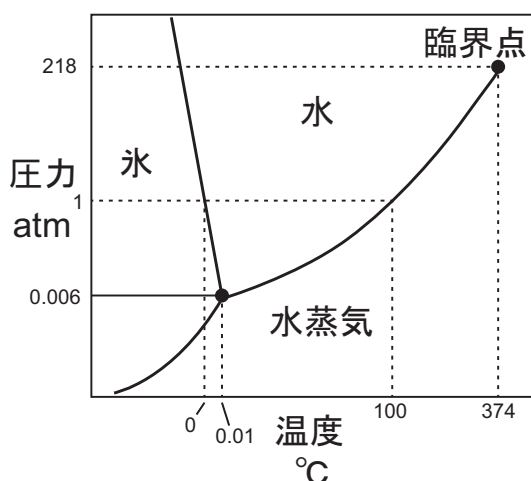


図 3.3: 水の三態

上に述べた臨界点を圧力 p と体積 V の作る平面上で書くと図 3.4 のようになる。温度が臨界点 T_c より低い場合は、液相から圧力を下げていくと、上に述べたように液相-気相の相転移線に達したところで体積が不連続に変化する。この体積が不連続性に飛ぶ範囲は、ちょうど液相と気相との共存領域に相当しており、容器の体積をこの間の値になるようにすると、液相と気相の体積の和が容器の体積になるように共存する。これはちょうど図 3.4 の $T < T_c$ の場合の、「液相+気相」領域の水平な線として示されている。温度を上げていくと、次第に液相-気相共存領域が狭くなる。そして、臨界温度 T_c 上で共存領域が一点のみになり、それ以上になると共存領域が存在しないことが分かる。

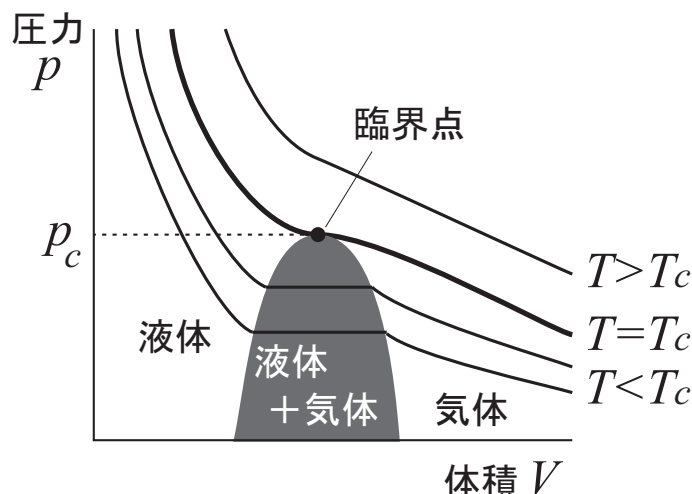


図 3.4:

3.1.1 Clausius-Clapeyron の式

p - T 平面で相転移線はある傾きを持っているが、その傾きを与える式を求めよう。例えば A 相と B 相との相転移を考える。Gibbs-Duhem の関係

$$Vdp - SdT - Nd\mu = 0 \quad (3.3)$$

から出発する。圧力 p_0 、温度 T_0 がちょうど相転移線上にあるとして、そこでの A 相の体積が V_A 、エントロピー S_A であるとする。これが B 相に転移したときの体積を V_B 、エントロピー S_B とする。これはちょうど相転移線上にあるので、化学ポテンシャルは両相で共通であり、これを μ_0 とおく。ここから相転移線上に沿って微小に移動することを考える。圧力が Δp 変化したときに相転移線上で温度が ΔT 変化し、化学ポテンシャルが $\Delta\mu$ 変化したとする (相転移線上なので化学ポテンシャルは A, B 相で一致している)。A 相、B 相については Gibbs-Duhem の関係よりそれぞれ

$$V_A \Delta p - S_A \Delta T - N \Delta\mu = 0, \quad V_B \Delta p - S_B \Delta T - N \Delta\mu = 0, \quad (3.4)$$

これらを連立させると

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} \quad (3.5)$$

となる。つまり、相転移でのエントロピーの変化と体積の変化が、 p - T 平面上の相転移線の傾きを決めていることになる。この式を Clausius-Clapeyron の式という。なおエントロピー変化 $S_A - S_B$ は、B 相から A 相に転移する際の潜熱 Q (B \rightarrow A の向きのときに吸熱する熱量を Q とする) を用いて $S_A - S_B = Q/T$ と書けるので、

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q}{T(V_A - V_B)} \quad (3.6)$$

となる。

たとえば水 (A 相) から水 (B 相) への転移を考えると、 $S_A - S_B < 0$ 、 $V_A - V_B > 0$ であるため、 $\frac{\Delta p}{\Delta T} < 0$ となり p - T 平面で氷-水の間の相転移線の傾きは負になる。これは図 3.3 と符合して

いる。同様に水（A 相）から水蒸気（B 相）への転移を考えると、 $S_A - S_B < 0$ 、 $V_A - V_B < 0$ であるため、 $\frac{\Delta p}{\Delta T} > 0$ となりこれも図 3.3 と符合している。

一般的な図を図 3.5 に示した。 p - T 平面で高温相（B 相）と低温相（A 相）の相転移において、(a) $V_B > V_A$ であるとする、相転移線の傾きは正であり、また (b) $V_B < V_A$ であるとする、相転移線の傾きは負になる。なお多くの場合には $S_A - S_B$ と $V_A - V_B$ とは同符号になり、相転移線の傾きは (a) のように正となる。氷から水への転移は、低温相（氷）から高温相（水）に転移する際に体積が減り、(b) のようになる点で珍しいものである。

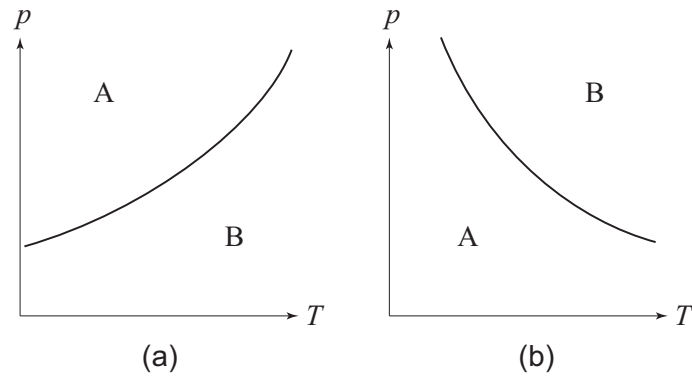


図 3.5: Clausius-Clapeyron の式から相転移線の傾きが決まる。(a)(b) とも B が高温相、A が低温相であるが、(a) では $V_B > V_A$ 、(b) では $V_B < V_A$ 。

3.1.2 相転移の分類

相転移には次数という概念があり、それで相転移が分類される。Gibbs の自由エネルギー G について、その 1 階微分に不連続性が現れるものを **1 次相転移** (first-order phase transition) または **不連続相転移** (discontinuous phase transition) という。すなわちこの場合には $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N,T}$ や、また磁性体の場合は磁化 $m = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{N,T}$, などに不連続性が現れる。 S に不連続性があると、その飛びの値に T をかけたものが潜熱であるため、潜熱を伴う相転移は全て 1 次相転移である。また体積も不連続に変化する。これから分かるように、例えば氷-水の相転移、水-水蒸気の相転移は 1 次相転移である。模式図を図 3.6 に挙げる。

1 次相転移の特徴の一つは、秩序変数が転移の際に不連続に変化するということである。例えば氷-水の相転移や水-水蒸気の相転移では密度が不連続に変化している。

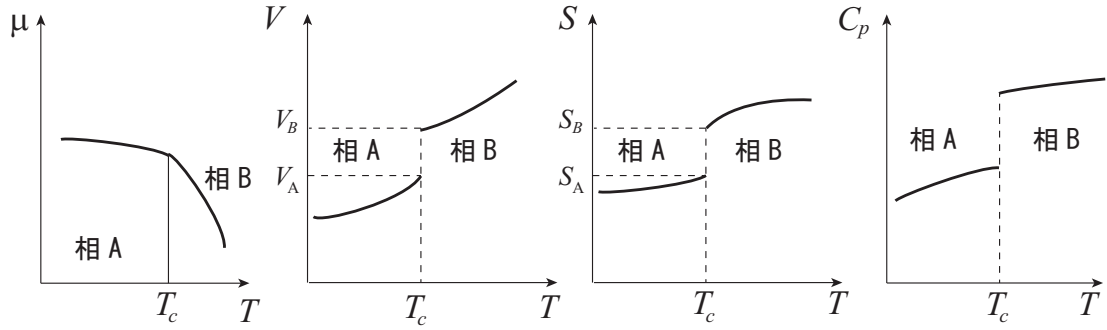


図 3.6: 1 次相転移

一方、Gibbs の自由エネルギー G の 1 階微分は連続だが S の 2 階微分に不連続性が現れるものを **2 次相転移** (second-order phase transition) または **連続相転移** (continuous phase transition) という。すなわちこの場合には体積 V やエントロピー S は連続であるが、その微分である比熱 $C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$ 、圧縮率 $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$ 、磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_T$ などに不連続性が現れる。模式図を図 3.7 に挙げる。なお比熱 C_p の温度変化は一例であって、ここに挙げたような形以外の場合もありうる。2 次相転移においては秩序変数が連続的に変化するという特徴がある。

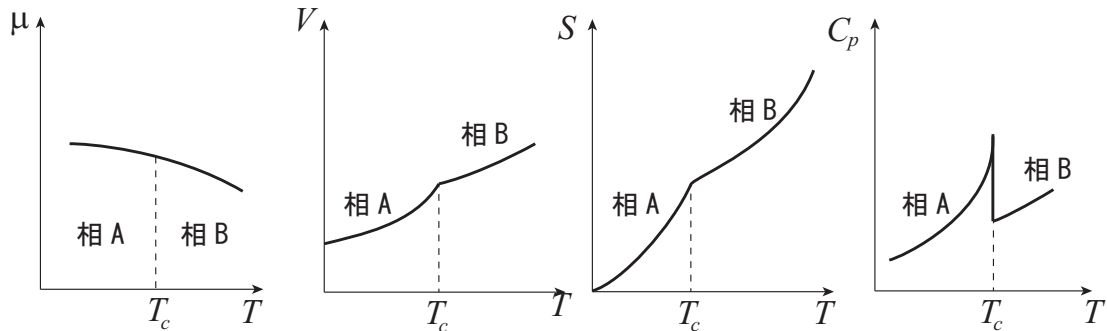


図 3.7: 2 次相転移

2次相転移の例としては例えばキュリー点での常磁性-強磁性転移や、結晶の秩序無秩序転移などがある。鉄などの強磁性体では電子スピンの一方の向きにそろっているため強磁性相 (ferromagnetic phase) を示すが、温度を高くしていくと、キュリー温度 T_c を境に強磁性をしめさず、スピンの向きがばらばらに向いた常磁性相 (paramagnetic phase) となる。強磁性を示す原因はスピン同士の間にスピンの向きをそろえようとする相互作用があるためである（なおこの相互作用は通常、交換相互作用と呼ばれる量子力学的な相互作用に起因する）。

3.2 Landau 理論

Landau 理論は、秩序変数の関数として自由エネルギー F を書くことを考えて、その関数形を単純化することにより相転移を記述するものである。実際には微視的な自由度をきちんと取り込んで計算して自由エネルギーを計算すべきであるが、それとは異なる方法をとる。すなわちの自由エネルギーがどのように秩序変数に依存するかを一般的な立場から考察して、その関数形を単純化する。この単純化のために、実際の相転移とはずれる部分も多々あるが、理論の単純さの割には驚くほどよく相転移のさまざまな側面を再現するので、特に微視的な機構が複雑で解析が難しい場合によく使われる理論である。

ここでは Landau 理論のうち、特に秩序変数が1つであり、かつ2次相転移を記述する場合に限定して説明する。具体的に記述するために、例えば強磁性体を考え、秩序変数を磁化 m として、Landau 理論を展開してみよう。Helmholtz 自由エネルギー F を磁化 m の関数として考え、これを最小化する m の値が実際に実現されるとする。 $T > T_c$ のとき常磁性体なので、磁化 m は $m = 0$ である。ここから温度を下げると T_c 以下で連続的に磁化が増加するが、最初磁化 m は小さいので、 F を m で展開して

$$F = F_0 + Am^2 + Bm^4 \quad (3.7)$$

と近似的に書けたとする。 F_0, A, B は一般に温度の関数である。ここでは $B > 0$ を仮定しておく（さもないとこの関数が最小値を持たないので、物理的に意味をなさない）。磁場 H がいない場合には、（ F が時間反転 $m \rightarrow -m$ に関して不変なので）磁化の偶数次のみ残る。ここで外部磁場 H を加えているとすると、 $(\frac{\partial F}{\partial m})_T = H$ となるので

$$\frac{dF}{dm} = 2Am + 4Bm^3 - H = 0 \quad (3.8)$$

であり、これはちょうど

$$G \equiv F_0 + Am^2 + Bm^4 - Hm \quad (3.9)$$

を最小とする m の値が実際に実現する磁化の値であることに相当する。特に磁場ゼロ ($H = 0$) の場合を考えると、

$$2Am + 4Bm^3 = 0 \quad (3.10)$$

より、自明な解 $m = 0$ の他に、 $A < 0$ の場合のみ $m = \pm \sqrt{\frac{-A}{2B}}$ という解がある。 $m = 0$ は磁場ゼロで磁化がゼロということなので常磁性相、磁場ゼロで $m \neq 0$ の解は強磁性相に対応する。磁場ゼロで磁化が出るか否かが A の符号によって決まるので、 $A = 0$ がちょうど常磁性相と強磁性相の相転移、つまりキュリー温度 T_c に対応している。それより低温になると強磁性が発現する、つまり

$$A = a(T - T_c) \quad (a > 0) \quad (3.11)$$

とおける。磁化は $A < 0$ つまり $T < T_c$ で現れ、

$$m = \pm \sqrt{\frac{-A}{2B}} = \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2B}} \quad (3.12)$$

となり、 $T_c - T$ の $1/2$ 乗に比例して磁化が現れることになる。 m の関数として F をプロットすると図 3.8 のようになる。 $T > T_c$ では F の最小値は $m = 0$ のときであるが、 $T = T_c$ を境に最小をとる m の値がゼロから離れることになる。

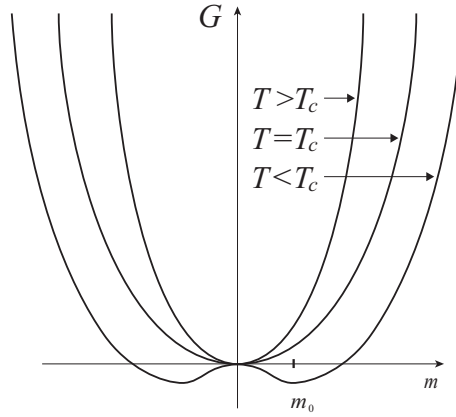


図 3.8: Landau 理論

この磁化の値を元の自由エネルギー F の式に代入すると、

$$T > T_c : F = F_0 \quad (3.13)$$

$$T < T_c : F = F_0 - \frac{a^2}{4B}(T - T_c)^2 \quad (3.14)$$

となり、自由エネルギーやその温度微分であるエントロピー $S = -\frac{dF}{dT}$ はキュリー温度（相転移点）を境に連続であるが、比熱 $C = T \frac{dS}{dT}$ は

$$T > T_c : C = C_0 \quad (3.15)$$

$$T < T_c : C = C_0 + \frac{a^2}{2B}T \quad (3.16)$$

となり、 $T = T_c$ で有限の飛びがある。そのためこの常磁性-強磁性転移は 2 次相転移である。

さらにここに磁場を加えた場合には、磁場ゼロのときの磁化から磁化が少し増加する。そのずれの度合いを表わす磁化率 χ について考えよう。磁化の値は

$$2Am + 4Bm^3 = H \quad (3.17)$$

で定まる。従って磁化率 χ は

$$\chi = \frac{dm}{dH} = \left(\frac{dH}{dm} \right)^{-1} = \frac{1}{2A + 12Bm^2} \quad (3.18)$$

であり、ここに磁場ゼロのときの磁化の値 ($T > T_c$ で $m = 0$ 、 $T < T_c$ で $m = \sqrt{\frac{-A}{2B}}$) を入れれば

$$T > T_c : \chi = \frac{1}{2A} = \frac{1}{2a(T - T_c)} \quad (3.19)$$

$$T < T_c : \chi = \frac{1}{4a(T_c - T)} \quad (3.20)$$

となり、 $T = T_c$ の両側で $|T - T_c|$ の -1 乗に比例して発散する。また一方、 $T = T_c$ 直上では $A = 0$ なので、式 (3.17) から $4Bm^3 = H$ となり、 $m \propto H^{1/3}$ となる。つまり磁化は磁場に線型でなく特異な振る舞いを見せる。

このように 2 次相転移においては、さまざまな物理量が $T = T_c$ において発散したり不連続になったりと特異な振る舞いを示す。こうした現象を**臨界現象** (critical phenomena) と呼ぶ。臨界現象には相転移に関わっている微視的な機構が顕著に現れるため、実験などで臨界現象を調べることで現象の微視的機構に関する有用な情報が得られる。

相転移には相互作用が本質的な役割を果たす場合が多い。例えば強磁性体では、電子スピン同士には、スピンの向きをそろえた方がエネルギーが下がるという相互作用があり、それがあつたために外部磁場がなくてもスピンの方向が全体でそろってくることになる。

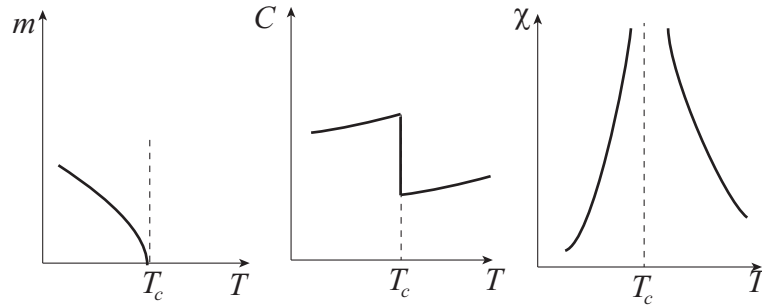


図 3.9: Landau 理論での物理量の臨界現象

臨界指数

上に述べたような臨界現象を特徴づける値として**臨界指数** (critical exponent) がある。発展的な内容ではあるが以下で少し述べておく。例えば比熱が $T < T_c$ や $T > T_c$ において、 T_c に向かってどのような漸近的振る舞いを見せるかを記述するのが臨界指数 α であり、 $c \propto |T - T_c|^{-\alpha}$ で定義される。また、 $T < T_c$ 以下で秩序変数がどのように T_c に向けてゼロに向かうかを表わすのが β である。強磁性体の場合は秩序変数は m であり、 $m \propto (T_c - T)^\beta$ ($T < T_c$) で定義される。さらに感受率 (秩序変数の外場への応答の係数) χ の振る舞いから γ が $\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}$ で定義される。これは $T < T_c$ と $T > T_c$ の両方で定義される。また、 $T = T_c$ においては磁化は磁場に対して線型ではなく、 $m \propto |H|^{1/\delta}$ という形で依存する。この δ も臨界指数である。これ以外にもあるが、ここでは触れない。なお上の結果から、Landau 理論による値は $\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$ であり、下で述べる平均場理論でもこれらの値は等しい。しかしこれは以下述べるように揺らぎの効果を無視しているため、実際の相転移はこれらの Landau 理論の値からずれる。

3.3 平均場近似

相転移による Landau 理論の取り扱い、系のミクロな自由度に目をつぶり、マクロな自由度である秩序変数のみに注目するものである。一方この節では、ミクロな自由度を扱うがまともに扱うのではなく、平均場近似という扱いにより簡単化して計算する方法について説明する。この内容は、系を記述する際に、他の粒子との相互作用の項を平均場によって置き換えてしまう方法であり、ここでは規則合金の秩序無秩序転移と、イジング模型での強磁性-常磁性転移に関して、平均場近似を応用した結果について説明する。

3.3.1 秩序無秩序転移

前節での平均場近似を用いる典型的な例として、秩序無秩序転移がある。例えば ZnCu など、A,B 2 種の原子からなる合金の結晶を考える。こうした合金では、低温では A,B の原子が規則的に図 3.10 のように並ぶが、高温になるとその配列が乱れて乱雑になる。これも相転移であり、秩序変数としては以下で定義される規則度 X を取って考える。

またこの格子は、a,b 2 つの部分格子からなり、また、a 格子点の隣は必ず b 格子点、b 格子点の隣は必ず a 格子点というような格子構造とする（これを bipartite な格子と呼ぶ）。この格子で、ある格子点に隣接する格子点の個数を z とおく。a,b それぞれの格子点数はともに $N/2$ とする。また、A,B 原子がともに $N/2$ 個ずつあるとする。A 原子 $N/2$ 個のなかで、a 格子点、b 格子点に入っている個数をそれぞれ $\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix}$ 、 $\begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix}$ と書く。同様に B 原子 $N/2$ 個のなかで、a 格子点、b 格子点に入っている個数をそれぞれ $\begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix}$ 、 $\begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix}$ と書く。すると、

$$\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix} = \frac{N}{4}(1 + X), \quad \begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix} = \frac{N}{4}(1 - X), \quad (3.21)$$

と書ける。 X は規則度と呼ばれ、 $-1 \leq X \leq 1$ の範囲を取りうる値である。完全に結晶が規則格子となると $X = \pm 1$ となり、完全にランダムになると $X = 0$ となるため、この規則度 X が、結晶の秩序無秩序転移を特徴づける秩序変数となる。

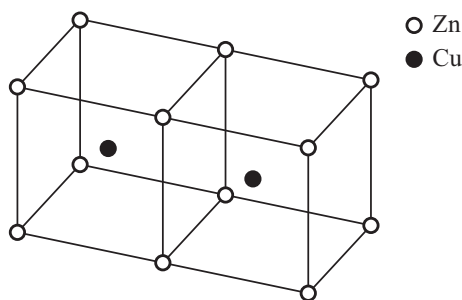


図 3.10: 秩序無秩序転移

秩序無秩序転移はなぜ起こるかという、隣り合う原子同士の間には相互作用が働くためである。隣り合う原子の種類により相互作用のエネルギーが異なるとして、例えば A と A とが隣り合うと

エネルギー v_{AA} 、同様に B と B とが隣り合うとエネルギー v_{BB} 、A と B とが隣り合うとエネルギー v_{AB} とする。

この相転移を記述するのに、Bragg-Williams の近似を用いる。例えば b 格子点 $\frac{N}{2}$ 個のうち、A 原子は $\frac{N}{4}(1-X)$ 個、B 原子は $\frac{N}{4}(1+X)$ 個入っているが、それが b 格子点のどの点にも平均的に入っていると仮定する。つまり、例えば隣接した a 格子点と b 格子点の組のうち、ともに A 原子が入っている組の個数を $\begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix}$ と置くと、その数は、 a 格子点に入っている A 原子の個数 $\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix}$ に、その隣接 b 格子点 z をかけ、さらに b 格子点のうち A 原子が占めている割合 $\frac{1}{2}(1-X)$ をかけたものとなる。他も同様に計算すると、Bragg-Williams 近似の下では

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix} z \frac{1}{2}(1-X) = \frac{zN}{8}(1-X^2), & \begin{bmatrix} A & B \\ a & b \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix} z \frac{1}{2}(1+X) = \frac{zN}{8}(1+X)^2, \\ \begin{bmatrix} B & A \\ a & b \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix} z \frac{1}{2}(1-X) = \frac{zN}{8}(1-X)^2, & \begin{bmatrix} B & B \\ a & b \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix} z \frac{1}{2}(1+X) = \frac{zN}{8}(1+X)^2 \end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned} E &= v_{AA} \begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix} + v_{AB} \begin{bmatrix} A & B \\ a & b \end{bmatrix} + v_{AB} \begin{bmatrix} B & A \\ a & b \end{bmatrix} + v_{BB} \begin{bmatrix} B & B \\ a & b \end{bmatrix} \\ &= \frac{zN}{8} [v_{AA}(1-X^2) + v_{AB}\{(1+X)^2 + (1-X)^2\} + v_{BB}(1-X^2)] \\ &= \frac{zN}{8} (v_{AA} + 2v_{AB} + v_{BB}) + \frac{z}{4}NX^2 \left(v_{AB} - \frac{v_{AA} + v_{BB}}{2} \right) \\ &= E_0 - \frac{z}{4}NX^2v, \end{aligned} \tag{3.22}$$

となる。ここで $v \equiv \frac{v_{AA}+v_{BB}}{2} - v_{AB}$ と定義し、これは $v > 0$ を満たすとする。この条件 $v > 0$ の下では、 $|X|$ が大きい方がエネルギーが低くなり、低温で規則格子が実現される。これは A 原子同士、B 原子同士で隣接するよりも A 原子と B 原子とが隣り合っていた方がエネルギー的に得だからである。一方でこのようなエネルギーを持つ状態数からエントロピーが求められ、

$$\begin{aligned} S &= k_B \log \frac{[a]!}{\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix}! \begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix}!} \frac{[b]!}{\begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix}! \begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix}!} = k_B \log \left[\frac{\frac{N}{2}!}{\frac{N}{4}(1+X)! \frac{N}{4}(1-X)!} \right]^2 \\ &= -Nk_B \left\{ \frac{1}{2}(1+X) \log \frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X) \log \frac{1}{2}(1-X) \right\} \end{aligned} \tag{3.23}$$

である。これらから Helmholtz 自由エネルギー F が次のように書かれる。

$$F(X, T) = E_0 - \frac{z}{4}NX^2v + Nk_BT \left\{ \frac{1}{2}(1+X) \log \frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X) \log \frac{1}{2}(1-X) \right\}. \tag{3.24}$$

この自由エネルギーを極小とする X の値は $\frac{\partial F}{\partial X} = 0$ 、すなわち

$$\frac{zv}{2k_BT}X = \frac{1}{2} \log \frac{1+X}{1-X} \tag{3.25}$$

という方程式で定まる。この式が $X \neq 0$ の解を持つ条件は、図 3.11(b) から、

$$T_c = \frac{zv}{2k_B} \quad (3.26)$$

で定まる温度に対して $T < T_c$ である。つまり $T = T_c$ で規則格子への相転移が起こる。

ここで、 T_c 近傍で T_c 以下の温度に関して、規則度 X が温度の関数としてどのようにふるまうか求めてみよう。 T_c 近くでは X は小さいので、 $\frac{1}{2} \log \frac{1+X}{1-X} \sim X + \frac{X^3}{3}$ と近似できて、式 (3.25) より、

$$\frac{T_c}{T} X \sim X + \frac{X^3}{3} \Rightarrow X \sim \sqrt{\frac{3}{T}(T_c - T)} \quad (3.27)$$

よって、 T_c の近傍で $T_c - T$ の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して規則度が増加する。これは前節での Landau 理論での秩序変数の増加の仕方と同じ冪に従っている。

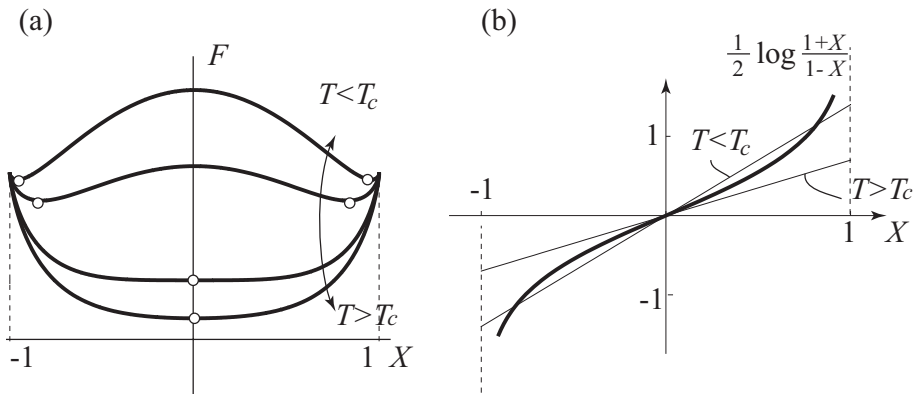


図 3.11: Bragg-Williams 近似による (a) Helmholtz 自由エネルギー F の X 依存性。白丸○は、 F の最小値を与える X の値。(b) F の最小値を与える X を求めるグラフ

3.3.2 イジング模型と平均場近似

前に述べたように電子にはスピンの自由度があり、1 個 1 個の電子が微小な磁石となっている。例えば固体中の電子を考えると、電子自身は束縛されているがそのスピンの向きについてはいろいろな向きを向くことができる。近接している電子 2 個を考えると、それらのスピンの間には相互作用が働くためそれらのスピンの向きは独立ではありえない。スピン間の相互作用にはいくつか種類があるが、通常最も大きく効くのは交換相互作用と呼ばれる量子力学的な相互作用である。

こういった交換相互作用を持つ模型の一例として Ising(イジング) 模型を考える。図 3.12 のように正方格子や立方格子など、周期的な構造の格子点上にスピンがあり、それに番号をつけておく、 i 番目の格子点 (サイトと呼ぶ) のスピン S_i は $S_i = \pm 1$ の値をとれるとする。

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (3.28)$$

というハミルトニアンを考える。ここで $\langle i,j \rangle$ は、格子上で隣り合うサイト i, j の組について和をとることを示す。今後は $J > 0$ に限定して考える。このとき、このハミルトニアンの基底状態

は $S_i = \pm 1$ のように、スピンの向きのそろった状態となり強磁性体を表している。低温なら磁場がゼロでもスピンはそろっているが、温度が上昇すると、よりエントロピーの高い状態を実現しようとするので、スピンの向きがそろわない状態が実現しやすくなってきて、高温になると常磁性状態になると考えられる。(なお $J < 0$ であると、隣同士のサイトのスピンは反平行になったほうがエネルギーが低いため、低温では、上向きと下向きのスピンとが交互に並んだ反強磁性相 (antiferromagnetic phase) が実現する可能性があるが、以下では触れない。)

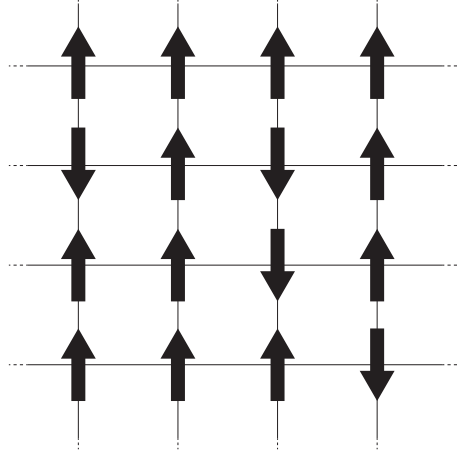


図 3.12: イジング模型の模式図

$J > 0$ に限って考える。外から磁場 H をかけた時のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mu_B H \sum_i S_i \quad (3.29)$$

となる。 μ_B はボーア磁子である。これについて自由エネルギーを求めたいが、実際には N 個のスピン変数 S_i がそれぞれ ± 1 の値をとり、これについて $e^{-\beta E}$ の値の総和をとり、 $N \rightarrow \infty$ の振る舞いを調べねばならず、それは困難である。

これを近似的に計算するために、ここでは**平均場近似** (mean-field approximation) と呼ばれる近似を採用する。ここでは、並進対称性から、スピンの大きさの期待値がサイトによらず一定値 $\langle S_i \rangle \equiv \langle S \rangle$ であるとして、第一項を

$$S_i S_j = \{\langle S \rangle + (S_i - \langle S \rangle)\} \{\langle S \rangle + (S_j - \langle S \rangle)\} = \langle S \rangle S_i + \langle S \rangle S_j - \langle S \rangle^2 + (S_i - \langle S \rangle)(S_j - \langle S \rangle) \quad (3.30)$$

として、最後の項 $(S_i - \langle S \rangle)(S_j - \langle S \rangle)$ を無視するという近似である。これはちょうど i 番目のスピンと j 番目のスピンの平均値 $\langle S \rangle$ からの揺らぎの間の相互作用であり、それを無視する。すると

$$\mathcal{H}^{\text{MF}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \{\langle S \rangle S_i + \langle S \rangle S_j - \langle S \rangle^2\} - \mu_B H \sum_i S_i \quad (3.31)$$

である。格子点の総数 (スピンの総数) を N 、各格子点に対して、隣接する格子点が z 個とすると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{MF}} &= -(Jz\langle S \rangle + \mu_B H) \sum_i S_i + \frac{JNz}{2} \langle S \rangle^2 \\ &\equiv -\mu_B H' \sum_i S_i + \frac{JNz}{2} \langle S \rangle^2 \end{aligned} \quad (3.32)$$

となり、これは

$$H' = \frac{Jz\langle S \rangle}{\mu_B} + H \quad (3.33)$$

という磁場が各スピンにかかっている状態とみなせる。この磁場は、本当の外部磁場 H に加えて、隣接する格子点にあるスピンとの相互作用に起因する**平均場** (mean field) $\frac{Jz\langle S \rangle}{\mu_B}$ とが入っている。このハミルトニアン (3.32) にしたがってスピンのカノニカル分布をしているとして、スピンの期待値 $\langle S \rangle$ を求めよう。カノニカル分布より、あるスピンの $+1$ および -1 を取る確率は $e^{\beta\mu_B H'}$ および $e^{-\beta\mu_B H'}$ に比例するので、スピンの期待値は $\langle S \rangle$ の値は

$$\langle S \rangle = \frac{e^{\beta\mu_B H'} - e^{-\beta\mu_B H'}}{e^{\beta\mu_B H'} + e^{-\beta\mu_B H'}} = \tanh(\beta\mu_B H') \quad (3.34)$$

すなわち

$$\langle S \rangle = \tanh \left(\frac{Jz\langle S \rangle + \mu_B H}{k_B T} \right) \quad (3.35)$$

となり、これは $\langle S \rangle$ に関する方程式となりスピン期待値 $\langle S \rangle$ が決まる。

まずゼロ磁場 $H = 0$ の場合を考えると、

$$\langle S \rangle = \tanh \frac{Jz\langle S \rangle}{k_B T} \quad (3.36)$$

となる。これは例えば $x = \frac{Jz\langle S \rangle}{k_B T}$ とおけば、

$$\frac{k_B T}{Jz} x = \tanh x \quad (3.37)$$

となり、左辺と右辺を x の関数としてプロットすれば解の様子が分る。図 3.13 にそれを示した。 $\tanh x$ の $x = 0$ での傾きは 1 なので、 $\frac{k_B T}{Jz} < 1$ であればこの方程式は $x \neq 0$ の解を持つ。つまり、

$$T_c \equiv \frac{Jz}{k_B} \quad (3.38)$$

とおくと、 $T < T_c$ であれば磁場がなくても磁化 $\langle S \rangle \neq 0$ が有限に出ることになり、強磁性相となる。温度が低下すると磁化が次第に増加していき、 $T \rightarrow 0$ では $\langle S \rangle = \pm 1$ となりスピンの全てが完全に同じ方向を向き、磁化は飽和する。なおこの系では正の解と負の解が両方出てきている。磁場ゼロのとき、元のハミルトニアンが $S_i \rightarrow -S_i$ という変換で不変であるという対称性を持つため、正と負の解が常に対で出てくることが要請されるためである。ただし系はこの 2 つの状態を同時にとることはできず、何らかの無限小の摂動で縮退は破れ、正・負どちらかの状態をとり、対称性は壊れる。このように系はある対称性を持つが、それにより実現される状態が複数縮退しているため、やむをえず系はその複数の状態のうち一つを実現して対称性が破れるという現象は様々な状況で起こる。これを対称性の自発的破れという。

この結果から温度の関数として磁化をプロットしてみると、図 3.14 のようになる。上の方程式の解は $x = \pm x_0$ という形で正と負の解が対で出てくるため、 $T < T_c$ の温度での磁化の値も正、負の 2 つの値がありえて、全く等価である。低温および T_c 近傍での磁化の温度依存性の漸近形を求めてみよう。まず低温： $T \sim 0$ のときは、グラフより x が非常に大きくなるので、式 (3.37) で $\tanh x \sim 1 - 2e^{-2x}$ と近似できて、

$$\frac{k_B T}{Jz} x = 1 - 2e^{-2x} \quad (3.39)$$

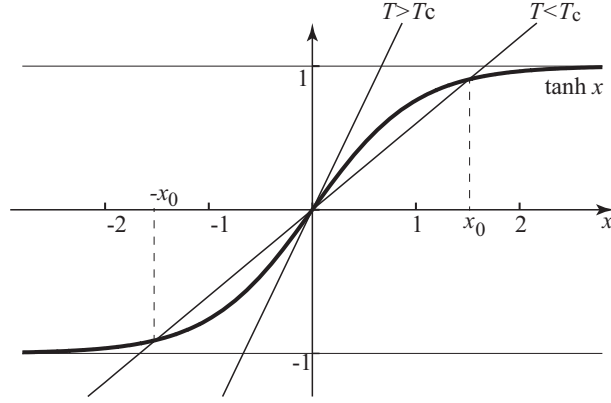


図 3.13: イジング模型の平均場近似による解を求めるためのグラフ

これを再帰的に解くと、 $x \sim \frac{Jz}{k_B T}$ を右辺に代入して

$$\frac{k_B T}{Jz} x \sim 1 - 2e^{-\frac{2Jz}{k_B T}} \quad (3.40)$$

よって、

$$\langle S \rangle \sim 1 - 2e^{-\frac{2Jz}{k_B T}} \quad (3.41)$$

となる。また T が T_c に近い時は、 $x \sim 0$ なので、 $\tanh x \sim x - \frac{x^3}{3}$ と近似して、

$$\frac{k_B T}{Jz} x = x - \frac{x^3}{3} \quad (3.42)$$

より、

$$x \sim \sqrt{3 \left(1 - \frac{k_B T}{Jz} \right)} = \sqrt{3 \frac{T_c - T}{T_c}} \quad (3.43)$$

となって、磁化 $\langle S \rangle$ は $T_c - T$ の $1/2$ 乗に比例して磁化が立ち上がることが分かる。これは図 3.14 と符合している。他の臨界指数も同様に計算できる。これらの臨界指数は、Landau 理論の場合と一致しており、その意味で平均場理論は Landau 理論のミクロな記述を与えていると言える。

これらから、相図を書くと図 3.15 のようになる。常磁性相からゼロ磁場で温度を下げていくと、 $T = T_c$ で強磁性相への 2 次相転移が起こることは上に書いたとおりである。磁場がある場合を考えると、例えば温度を T_c 未満にしておいて、磁場が正の値 $H > 0$ から負の値 $H < 0$ へと変化するようにすると、磁化の値は、図 3.14 に示したように $H = 0$ において不連続にジャンプする。そのため、この変化において磁場 $H = 0$ の線は 1 次相転移である。まとめると、 $H = 0$ のときに温度を変化させて $T = T_c$ で起こる転移は 2 次相転移、温度を T_c 未満に固定したときに磁場を変化させて $H = 0$ で起こる転移は 1 次相転移となる。 T - H 平面ではこれ以外に相転移は起こらないので、相図のうち $H = 0$, $T \leq T_c$ のみが強磁性相で、他の領域は全て常磁性相に連続的につながっていることになる。

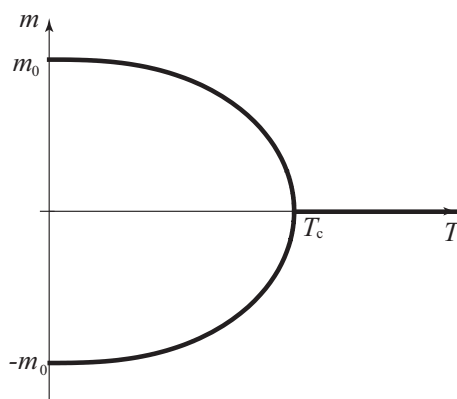


図 3.14: イジング模型の平均場近似による、磁化の温度依存性

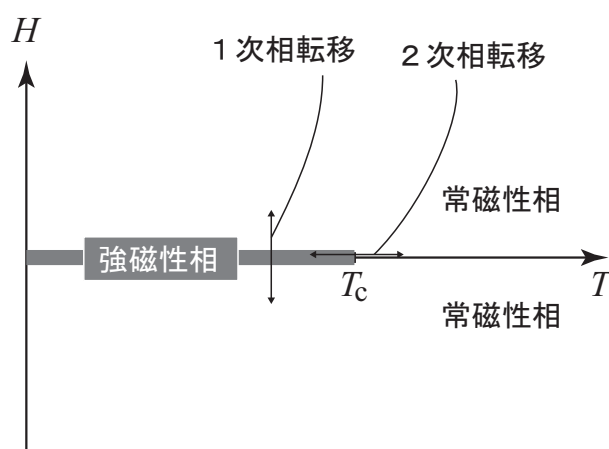


図 3.15: 強磁性体の相図

3.4 厳密解の例：1次元イジング模型

以下では1次元系のみを考える。1次元系の N 個の格子点上にスピンのあり、 i 番目の格子点（サイトと呼ぶ）のスピンの S_i は $S_i = \pm 1$ の値をとれるとする。

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (3.44)$$

というハミルトニアンを考える。ここで $\langle i,j \rangle$ は、隣り合うサイト i, j の組について和をとることを示す。 $J > 0$ のとき、このハミルトニアンの基底状態は $S_1 = \dots = S_N = \pm 1$ のように、スピンの向きのそろった状態となり強磁性体を表している。

3.4.1 自由境界条件

図 3.16 で表わされるような系を考える。端のスピン同士はつながっておらず自由なのでこれを自由境界条件と呼ぶことにする。このときは Hamiltonian は

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} \quad (3.45)$$

となる。分配関数 Z は

$$Z = \sum_{S_j=\pm 1} \exp(\beta J \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1}) \quad (3.46)$$

ここで挙げたような場合（磁場のない 1 次元 Ising 模型）のような単純な場合には、この和を直接計算することができる。1 番目のサイトのスピン S_1 に関する部分だけを取り出して書きなおすと

$$Z = \sum_{S_j=\pm 1, j \neq 1} \exp(\beta J \sum_{i=2}^{N-1} S_i S_{i+1}) \sum_{S_1=\pm 1} \exp(\beta J S_1 S_2) \quad (3.47)$$

ここで $\sum_{S_1=\pm 1} \exp(\beta J S_1 S_2)$ は $S_2 (= \pm 1)$ に依存するように見えるが、実際はこの量は S_2 によらず、

$$\sum_{S_1=\pm 1} \exp(\beta J S_1 S_2) = e^{\beta J} + e^{-\beta J} = 2 \cosh \beta J \quad (3.48)$$

となることが分かる。そのため分配関数は

$$Z = (2 \cosh \beta J) \sum_{S_j=\pm 1, j=2,3,\dots} \exp(\beta J \sum_{i=2}^{N-1} S_i S_{i+1}) \quad (3.49)$$

となる。この総和の部分はちょうど、元の分配関数で N を $N-1$ にしたものになっている。こうした操作を S_2, S_3, \dots と繰り返していくと最後には

$$Z = (2 \cosh \beta J)^{N-1} \sum_{S_N=\pm 1} 1 = 2(2 \cosh \beta J)^{N-1} \quad (3.50)$$

となる。自由エネルギーは

$$F = -\frac{1}{\beta} \log \{2(2 \cosh \beta J)^{N-1}\} = -\frac{1}{\beta} [(N-1) \log(2 \cosh \beta J) + \log 2] \quad (3.51)$$

である。1 個のスピンあたりの自由エネルギー $f = \frac{F}{N}$ は、 N が大きい極限で、

$$f = \frac{F}{N} \sim -\frac{1}{\beta} \log(2 \cosh \beta J) \quad (N \rightarrow \infty) \quad (3.52)$$

となる。

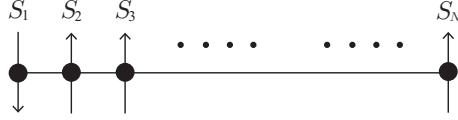


図 3.16: イジング模型 (自由境界条件)

3.4.2 周期的境界条件

別の境界条件として、下図 3.17 のように端同士をつないだ周期的境界条件を考える。つまり $S_{N+1} \equiv S_1$ となると考える。分配関数は

$$Z = \sum_{S_j = \pm 1} \exp(\beta J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1}), \quad (S_{N+1} \equiv S_1) \quad (3.53)$$

である。こうした場合には転送行列法と呼ばれる方法が便利であり、これは例えば磁場があるような 1 次元 Ising 模型などの場合でも適用できる。これは $\exp(\beta J S_i S_{i+1})$ ($S_i = \pm 1, S_{i+1} = \pm 1$) を 2 行 2 列の行列 M の (S_i, S_{i+1}) 成分とみなすものであり、

$$M_{++} = M_{--} = e^{\beta J}, \quad M_{+-} = M_{-+} = e^{-\beta J} \quad (3.54)$$

すなわち

$$M = \begin{pmatrix} e^{\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J} \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

すると、

$$Z = \sum_{S_j = \pm 1} M_{S_1, S_2} M_{S_2, S_3} \cdots M_{S_{N-1}, S_N} M_{S_N, S_1} \quad (3.56)$$

よって

$$Z = \text{tr} M^N \quad (3.57)$$

となる。これは M を対角化することで簡単に求められる。 M は実対称行列なので、

$$M = UTU^{-1}, \quad U^{-1} = U^T \quad (3.58)$$

として実直交行列 U で対角化できて、 T は対角行列

$$T = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \\ & \lambda_2 \end{pmatrix}, \quad \lambda_1 = 2 \cosh(\beta J), \quad \lambda_2 = 2 \sinh(\beta J), \quad (3.59)$$

となる。すると

$$Z = \text{tr} M^N = \text{tr}(UT^N U^{-1}) = \text{tr} T^N = (2 \cosh(\beta J))^N + (2 \sinh(\beta J))^N, \quad (3.60)$$

自由エネルギーは

$$F = -\frac{1}{\beta} \log\{(2 \cosh(\beta J))^N + (2 \sinh(\beta J))^N\} \quad (3.61)$$

である。 $\cosh \beta J > |\sinh \beta J|$ に着目すると、1個のスピンあたりの自由エネルギー $f = \frac{F}{N}$ は、 N が大きい極限で、

$$\begin{aligned} f &= \frac{F}{N} = -\frac{1}{N\beta} (\log\{(2 \cosh(\beta J))^N\} + \log\{1 + (\tanh(\beta J))^N\}) \\ &= -\frac{1}{\beta} \left(\log(2 \cosh(\beta J)) + \frac{1}{N} \log\{1 + (\tanh(\beta J))^N\} \right) \sim -\frac{1}{\beta} \log(2 \cosh \beta J) \quad (N \rightarrow \infty) \quad (3.62) \end{aligned}$$

となる。前章の自由境界条件の場合とくらべると、 N が有限の場合の自由エネルギー F の表式は異なっているが、 N が大きい極限での1個のスピンあたりの自由エネルギー f は一致する。これは境界条件の影響はせいぜい全体の $1/N$ 程度であり、 N が大きくなると境界条件の影響は無視できることに相当する。

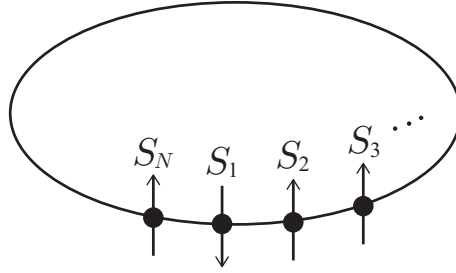


図 3.17: イジング模型 (周期的境界条件)

3.4.3 有限温度での系の性質

系の長さが十分長いとき、1個のスピンあたりの自由エネルギーは上のように、境界条件によらず一定である。これを用いると、1個あたりのエントロピー s は

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = k_B \left\{ \log \left(2 \cosh \frac{J}{k_B T} \right) - \frac{J}{k_B T} \tanh \frac{J}{k_B T} \right\} \quad (3.63)$$

である。図 3.18 左図にこの温度依存性を示した。熱力学第3法則を示すように $T \rightarrow 0$ の極限で $s \rightarrow 0$ 、また高温極限 $T \rightarrow \infty$ において、 $s \rightarrow k_B \log 2$ となる。高温極限ではスピン間の相互作用 J よりも温度によるエネルギースケール $k_B T$ の方が断然大きいため、相互作用は無視できて、全てのスピンは $+1, -1$ の状態を等確率でとることになり、ミクロカノニカル分布の考え方によれば取りうる状態は2個なのでエントロピーは $k_B \log 2$ となる。

また1個のスピンあたりのエネルギー ε は

$$\varepsilon = \frac{\partial(\beta f)}{\partial \beta} = -J \tanh \frac{J}{k_B T} \quad (3.64)$$

である。図 3.18 右図に温度依存性を示した。低温では全てのスピンの向きがそろっているため、1個のスピンあたりのエネルギーは $-J$ になる。一方で高温では相互作用が無視できるため、隣同士のスピンの向きが逆向きであることと同じ向きであることは等確率で起こり、スピン1個あたりのエネルギーは0に近づく。

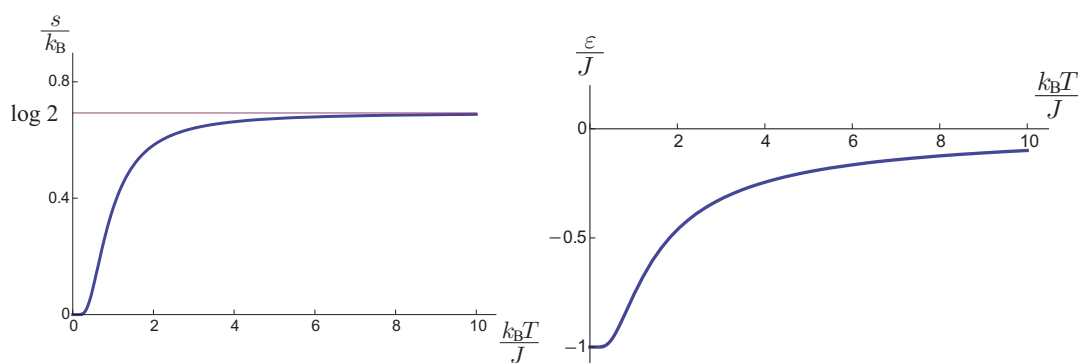


図 3.18: イジング模型のスピンの 1 個あたりのエントロピー（左図）およびエネルギー（右図）

3.4.4 厳密解と平均場近似に関して

この場合の厳密解から、物理量は有限温度 ($T > 0$) では特異性をもたず、1次元イジング模型は相転移を起こさないことが分かる。これは平均場近似の結果とは異なる。平均場近似はあるスピンの働く場が平均の磁化の値で決まるという近似であり、この近似はあるスピンの隣接するスピンの数（前節で z と書いていたもの）が大きいとが次第により近似となってくる。例えば次元が低いと z が小さいためその近似がよくなる傾向にあり、平均場からのずれ、すなわち「ゆらぎ」が大きく効いてくる。特に1次元ではゆらぎが強く働くため、秩序状態（強磁性相）自身がゆらぎで壊されてしまい、相転移が有限温度で起こらない。

なお例えば2次元正方格子上のイジング模型（正方形の格子にスピンの並んでいる模型）についても、複雑ではあるが厳密解を解析的に構成することができ、ある決まった温度で強磁性転移を示すことが分かっている。これについては臨界指数が平均場の値からずれるが、それ以外の定性的な振る舞いは有る程度、Landau 理論や平均場近似の内容と符合している。