統計力学2

2013年

(平成 26 年 2 月 6 日版)

初貝

第I部 量子統計力学の原理

1 密度行列、Density Matrix

1.1 密度行列と統計集団

我々が現象を議論する物理系を系 (system) とよび、その外側の外界を環境 (environment) とよびましょう。統計力学的には外界を熱浴 (heat bath) ということもあります。系と環境で全宇宙 (Universe) が形成されているわけです。このとき、量子力学によれば、全宇宙の規格化された波動関数 $|\Psi\rangle$, $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ に対して系の物理量はあるエルミート演算子 $\mathcal{O}$ で与えられ、その観測値は

$$\langle\mathcal{O}\rangle \quad = \quad \langle\Psi|\mathcal{O}|\Psi\rangle$$

となります。ここで、系と環境それぞれの規格直交化された完全系を $\{|m\rangle\}$, $\{|n)\}$

$$|m\rangle \quad : \quad \langle m|m'\rangle = \delta_{mm'}, \quad \sum_m |m\rangle\,\langle m| = 1_S$$
$$|n) \quad : \quad (n|n') = \delta_{nn'}, \quad \sum_n |n)(n| = 1_E$$

とすれば、全系の基底は

$$|mn\rangle \quad = \quad |m\rangle\otimes|n), \quad \langle mn|m'n'\rangle = \delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

ととれます。よって宇宙の波動関数は次のように展開されます。

$$|\Psi\rangle \quad = \quad \sum_{mn} C_{nm}|mn\rangle = \sum_{mn} C_{nm}|m\rangle\otimes|n)$$

なお宇宙の波動関数の規格化から

$$\langle\Psi|\Psi\rangle \quad = \quad \sum_{mn}|C_{mn}|^2 = 1$$

となります。

ここで、系の物理量 $\mathcal{O}_S$ は外界の波動関数には無関係であることから

$$\mathcal{O}_S \quad = \quad \mathcal{O}_S\otimes 1_E$$

であり、

$$\mathcal{O}_S|n) \quad = \quad |n)\mathcal{O}_S$$

と $\mathcal{O}_S$ は $|n\rangle$ に対しては C-数として働きます。よって、上で議論した観測値は次のように書き直せます。

$$\begin{aligned}\langle\mathcal{O}\rangle &= \sum_{mn}\sum_{m'n'} C^*_{mn}C_{m'n'}\langle m|\mathcal{O}|m'\rangle(n|n') \\ &= \sum_{mm'}\big(\sum_n C^*_{mn}C_{m'n}\big)\langle m|\mathcal{O}|m'\rangle\end{aligned}$$

このとき、系のある演算子 ρ をその行列要素が

$$\langle m'|\rho|m\rangle = \rho_{m'm} = \sum_n C^*_{mn}C_{m'n}$$

となるものとして

$$\rho = \sum_{mm'}|m\rangle\rho_{mm'}\langle m'|$$

と定義すれば、観測値は

$$\begin{aligned}\langle\mathcal{O}\rangle &= \sum_{mm'}\langle m|\rho|m'\rangle\langle m'|\mathcal{O})|m\rangle \\ &= \sum_m\langle m|\rho\big(\sum_{m'}|m'\rangle\langle m'|\big)\mathcal{O}|m\rangle \\ &= \sum_m\langle m|\rho\mathcal{O}|m\rangle \\ &\equiv \mathrm{Tr}\,\rho\mathcal{O}\end{aligned}$$

と簡潔に表せます。この ρ を密度演算子とよびます。ここで ρ を用いれば、全宇宙の波動関数に関する観測値が系のみの物理量 $\rho,\mathcal{O}$ と系の基底関数 $\{m\}$ のみで表現できたことに注意しましょう。ρ さえわかれば、外界＝環境を考えることなく内在的な量のみで表現できるわけです。ここで、逆にこの表式をもって

$$\langle\mathcal{O}\rangle_\rho \equiv \mathrm{Tr}\,\rho\mathcal{O}$$

と系の状態のみで定まる統計平均 (アンサンブル平均) とよばれる平均値 $\langle\,\cdot\,\rangle_\rho$ を定義しましょう。考え方を逆にして、ρ が系とそのアンサンブル平均を特徴づけていると考えるわけです。このように考えたときの系を 統計集団 とよびます。

トレースのユニタリ不変性

以上の定義では系のある規格直交化された完全系で Tr を定義しましたが、基底の取り方には任意性がありますので、基底変換に対する振る舞いを、考えてみましょう。$\{|m\rangle\}\to\{|\bar m\rangle\}$ という基底変換として

$$|\bar m\rangle = \sum_m|m\rangle U_{m\bar m}$$

を考えてみましょう。ここで、

$$\langle \bar{m}^s|\bar{m}'\rangle = \sum_{mm'} U^*_{m\bar{m}}\langle m|m'\rangle U_{m'\bar{m}'} = \sum_m U^*_{m\bar{m}}U_{m\bar{m}'} = (U^\dagger U)_{\bar{m}\bar{m}'}$$

となりますから新しい基底の規格直交条件 $\langle \bar{m}|\bar{m}'\rangle = \delta_{\bar{m}\bar{m}'}$ から $U^\dagger U = E$:(単位行列) となります。これは行列 U がユニタリであることを意味します。よって、行列が有限次元なら $U^\dagger = U^{-1}$ ですので、$UU^\dagger = E$ も従いますから

$$|\bar{m}\rangle\langle\bar{m}| = \sum_{mm'}|m\rangle(U_{m\bar{m}}U^*_{m'\bar{m}})\langle m'| = \sum_{mm'}|m\rangle(UU^\dagger)_{m'm}\langle m'| = \sum_m |m\rangle\langle m| = 1$$

と新しい基底も完全になります。このユニタリ変換の下で Tr がどのように変換するのかを考えると、任意の演算子 A に対して

$$\begin{aligned}\bar{\mathrm{Tr}}\,A &\equiv \sum_{\bar{m}}\langle\bar{m}|A|\bar{m}\rangle = \sum_{mm'\bar{m}}\langle m|A|m'\rangle U^*_{m\bar{m}}U_{m'\bar{m}} = \sum_{mm'}\langle m|A|m'\rangle(UU^\dagger)_{m'm}\\ &= \sum_m \langle m|A|m\rangle = \mathrm{Tr}A\end{aligned}$$

となります。つまり、Tr で表される観測値はユニタリ不変となるわけです。

密度行列の性質

密度行列は以下の性質を持ちます。

1. エルミート性 $\rho^\dagger = \rho$

$$(\rho^\dagger)_{mm'} = \rho^*_{m'm} = \sum_n (C^*_{mn}C_{m'n})^* = \sum_n C^*_{m'n}C_{mn} = \rho_{mm'}$$

2. $\mathrm{Tr}\rho = 1$

$$\mathrm{Tr}\rho = \sum_m \rho_{mm} = \sum_m\sum_n C^*_{mn}C_{mn} = \sum_{mn}|C_{mn}|^2 = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

3. 任意の状態 $|\psi\rangle$ に対して $\langle\psi|\rho|\psi\rangle \geq 0$。これから ρ の固有値 $0 \leq \rho_i \leq 1$。$\mathcal{O} = |\psi\rangle\langle\psi|$ に対して

$$\begin{aligned}\langle\mathcal{O}\rangle_\rho &= \mathrm{Tr}\rho|\psi\rangle\langle\psi|\\ &= \sum_m \langle\psi^s_m|\rho|\psi\rangle\langle\psi|\psi^s_m\rangle\\ &= \sum_m \langle\psi|\psi^s_m\rangle\langle\psi^s_m|\rho|\psi\rangle = \langle\psi|\rho|\psi\rangle\\ &= \langle|\psi\rangle\langle\psi|\rangle_\rho = \langle\Psi|\psi\rangle\langle\psi|\Psi\rangle = |\langle\psi|\Psi\rangle|^2 \geq 0\end{aligned}$$

特に $|\psi_i\rangle$ を ρ の固有値 ρ_i の固有ベクトルとすれば

$$\langle\psi_i|\rho|\psi_i\rangle \;=\; \rho_i \geq 0$$

また $\mathrm{Tr}\rho = \sum_i = 1$ より $\rho_i \leq 1$。

この対角化する基底によれば

$$\rho \;=\; \sum_i |\psi_i\rangle\rho_i\langle\psi_i|, \quad \sum_i \rho_i = 1, \quad 0 \leq \rho_i \leq 1$$

となります。

特に $^\exists i,\ \rho_i = 1$ の時、$\rho = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ と書け、この統計集団は純粋状態とよばれ、それ以外の場合、統計集団は混合状態にあるといいます。なお純粋状態については密度行列は $\rho^2 = \rho$ となり、いわゆる射影演算子とよばれます。

1.2 エントロピー、Entropy

最初にエントロピー演算子 η を 次のように定義しましょう。

$$\eta = -\ln\,\rho = -\sum_j |j\rangle(\ln\,\rho_j)\langle j|$$

ここで $|j\rangle$ は密度行列の固有値 ρ_j の固有関数です。続いてエントロピー σ をエントロピー演算子の統計平均として以下のように定義します。

$$\sigma \;=\; \langle\eta\rangle_\rho = -\langle\ln\,\hat\rho\rangle = \mathrm{Tr}\;\rho\eta = -\mathrm{Tr}\;\rho\ln\,\rho = -\sum_j \rho_j\ln\,\rho_j \geq 0$$

最後の不等号は $\rho_j \geq 0$ のためです。もし統計集団が純粋状態にある場合状態 $x\ln x \to 0,\ (x \to +0)$ ですから、

$$\sigma_{\mathrm{pure}} \;=\; -1\cdot\ln 1 = 0$$

となり $\sigma = 0$ と最小のエントロピーを与えます。これは、統計集団が特定の量子力学的状態にあるという意味で情報が最大となります。一般の混合状態の統計集団に対しては、一般にエントロピー σ は正の値となります。

$$\sigma_{\mathrm{mixed}} \;>\; 0$$

この意味でエントロピーは「無知の程度」を表現しているとみなせるのです。

1.3 ラグランジュの未定定数法

ここで少し一般的に次のような問題を考えて見ましょう。まず、F を変数 $x, y, z, \ldots$ の関数として、この時 F が極値をとる条件

$$\delta F = F_x \delta x + F_y \delta y + F_z \delta z + \cdots = 0$$

を考えます。ここで $F_x = \frac{\partial F}{\partial x}$ 等の偏微分を意味します。ただし $x, y, z, \cdots$ は完全に任意ではなくある条件

$$f(x, y, z, \cdots) = f_0$$

ただし f_0 は定数とします。これを拘束条件 (constraint) とよびます。つまり、δx,δy,$\delta z, \cdots$ は任意ではなく次の条件を満たす必要があります。

$$\delta f = f_x \delta x + f_y \delta y + f_z \delta z + \cdots = 0$$

そこで $\delta x = -(f_y \delta y + f_z \delta z + \cdots)/f_x$ を用いて、δx を消去すれば

$$\delta F = (F_y - \frac{F_x}{f_x} f_y)\delta y + (F_z - \frac{F_x}{f_x} f_z)\delta z + \cdots = 0$$

が F が極値をとる条件となって、さらに $\delta y, \delta z, \cdots$ は任意となりますので、

$$\begin{aligned} F_y - \frac{F_x}{f_x} f_y &= 0 \\ F_z - \frac{F_x}{f_x} f_z &= 0 \\ &\vdots \end{aligned}$$

が必要十分条件となります。この条件は書き直して

$$\frac{F_x}{f_x} = \frac{F_y}{f_y} = \frac{F_z}{f_z} = \cdots$$

となります。この条件は λ を定数として

$$\tilde{F} \equiv F + \lambda f$$

を定義して、$\tilde{F}$ の拘束条件なしの極値の条件

$$\begin{aligned} \tilde{F}_x &= F_x + \lambda f_x = 0 \\ \tilde{F}_y &= F_y + \lambda f_y = 0 \\ \tilde{F}_z &= F_z + \lambda f_z = 0 \\ &\vdots \end{aligned}$$

と同値であることに注意しましょう。この λ をラグランジュの未定定数と呼び、拘束条件付きの問題を拘束条件なしの $\tilde{F}$ の極値を求める問題に帰着させる方法をラグランジュの未定定数法とよびます。

これは次のように考えることもできます。拘束条件なしの $\tilde{F}$ の極値の条件を考えると

$$\delta\tilde{F} \;=\; \delta F + \lambda\delta f = 0$$

となりますが、これに拘束条件

$$\delta f \;=\; 0$$

を追加すれば

$$\delta\tilde{F} \;=\; \delta F = 0$$

となるので拘束条件付きの極値問題の解となるわけです。つまり、広い世界で極値をとれば制限した世界でも極値になるわけです。このように考えると拘束条件が複数あった場合にも容易に拡張できます。例えば f_0, g_0 を定数として次のような拘束条件の下での極値を求める条件は

$$\begin{aligned} f &= f_0 \\ g &= g_0 \end{aligned}$$

λ, μ を 2 つのラグランジュの未定定数として

$$\tilde{F} \;=\; F + \lambda f + \mu g$$

を拘束条件なしで極値をとる問題として考えればいいことになります。

更にすこし丁寧に議論を進めましょう。その極値の条件は

$$\tilde{F}_x(x_0, y_0, \cdots) = \tilde{F}_y(x_0, y_0, \cdots) = \tilde{F}_z(x_0, y_0, \cdots) = \cdots = 0$$

となりますが、極値を与える変数 $x_0, y_0, \cdots$ は、未定定数 λ, μ の関数として

$$\begin{aligned} x_0 &= x_0(\lambda, \mu) \\ y_0 &= y_0(\lambda, \mu) \\ &\vdots \end{aligned}$$

と定まりますが、この関数形は拘束条件

$$\begin{aligned} f(x_0, y_0, \cdots) &= f(x_0(\lambda, \mu), y_0(\lambda, \mu), \cdots) = f_0 \\ g(x_0, y_0, \cdots) &= g(x_0(\lambda, \mu), y_0(\lambda, \mu), \cdots) = g_0 \end{aligned}$$

から

$$\begin{aligned}\lambda &= \lambda(f_0, g_0)\\ \mu &= \mu(f_0, g_0)\end{aligned}$$

と決まります。

このようにして f_0, g_0 により定まった極値をとる F は f_0, g_0 の関数となります。これを次のように書きましょう。

$$\bar{F}(f_0, g_0) \equiv F(x_0(\lambda(f_0, g_0), \mu(f_0, g_0)), y_0(\lambda(f_0, g_0), \mu(f_0, g_0)), \cdots)$$

ここで、f_0, g_0 の変化 $\delta f_0, \delta g_0$ に対して

$$\begin{aligned}\delta f &= \delta f_0\\ \delta g &= \delta g_0\end{aligned}$$

となりますが、$x_0, y_0, \cdots$ は一般に

$$\delta\tilde{F} = \delta F + \lambda\delta f + \mu\delta g = 0$$

を満たしますので、ここで考えた変化 $\delta f, \delta g$ に対してこれを書くと

$$\begin{aligned}\delta F &= \delta\bar{F} = \bar{F}(f_0 + \delta f_0, g_0 + \delta g_0) - \bar{(}f_0, g_0)\\ &= -\lambda\delta f_0 - \mu\delta g_0\end{aligned}$$

となります。つまり、

$$\begin{aligned}\lambda &= -\frac{\partial\bar{F}}{\partial f_0}\\ \mu &= -\frac{\partial\bar{F}}{\partial g_0}\end{aligned}$$

となります。つまりラグランジュの未定定数は拘束条件の微小変化に対する F の極値の微係数を与えるのです。

2 統計集団と統計分布

以下いくつかの具体的な物理的状況に応じた統計集団を考えてみましょう。統計集団は密度行列をあたえれば定まるので密度行列をそれぞれの状況に応じて確定することを目的とします。

2.1 ミクロカノニカル集団

まず、エネルギーが揺らがず確定した値 E をもつ統計集団としてミクロカノニカル集団、小正準集団 (micro canonical ensemble) とよばれるものを考えましょう。このとき、同じエネルギーを持つ状態はすべて等しい重みで系の統計平均に寄与すると考えます。これは系が十分に複雑であれば成立する仮定であると考えられ、これを等重率の原理とよびます。よってハミルトニアンを H として密度行列は

$$\begin{aligned}\rho_{mc}(E) &= \sum_j |j\rangle\rho_j\langle j| \\ H|j\rangle &= E|j\rangle\end{aligned}$$

とハミルトニアンを対角された表示で書け、さらに等重率の原理は ρ_j が状態によらないことすなわち定数であることを意味します。よって $\Omega(E)$ をエネルギー E の状態の縮退度として

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \sum_{j=1}^{\Omega(E)} |j\rangle\rho_j\langle j| \\ \rho_j(E) &= \frac{1}{\Omega(E)}\end{aligned}$$

となります。

エントロピーはこれを用いて

$$\sigma(E) = -\sum_{j=1}^{\Omega}\frac{1}{\Omega}\ln\frac{1}{\Omega} = \ln\Omega(E)$$

となります。

これを逆に解いて

$$\Omega(E) = e^{\sigma(E)}$$

と書くことができます。

なお、ρ_j を拘束条件 $\sum_j \rho_j = 1$ の下で変分的に $\delta\sigma = 0$ の条件（エントロピー最大）から、確定することを考えてましょう。これはラグランジュの未定定数 λ を導入して

$$\begin{aligned}\delta(\sigma + \lambda\sum_j \rho) &= -\delta\Big(\sum_j \rho_j\log\rho_j\Big) + \lambda\sum_j \delta\rho_j \\ &= \sum_j\Big(-\delta\rho_j\log\rho_j - \delta\rho_j + \lambda\delta\rho_j\Big) = 0 \\ &= \sum_j \delta\rho_j(-\log\rho_j - 1 + \lambda) = 0\end{aligned}$$

ここで $\delta\rho_j$ は任意ですから $-\log\rho_j - 1 + \lambda = 0$ すなわち $\log\rho_j = \lambda - 1$ が j に依存しないこととなります。よって、$\sum_j = 1^\Omega \rho_j = 1$ より

$$\rho_j \;=\; \frac{1}{\Omega}$$

等重率の原理がエントロピー最大の条件から得られたこととなります。

2.2 カノニカル（正準）集団)

2.2.1 エントロピー最大の原理からの導出

系の平均のエネルギー E を

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\rho &= 1\\ E &= \langle H\rangle = \mathrm{Tr}\rho H\end{aligned}$$

を拘束条件としてエントロピー $\sigma = -\langle\log\rho\rangle$ をエントロピー最大の原理として要求して見ましょう。そのためにラグランジュの未定定数 λ, ν を導入し

$$\begin{aligned}\tilde\sigma &= \sigma + \lambda\mathrm{Tr}\rho + \nu\langle H\rangle\\ &= \mathrm{Tr}\rho\big(-\ln\rho + \lambda + \nu H\big)\end{aligned}$$

を最大としましょう。

$$\delta\tilde\sigma \;=\; \mathrm{Tr}\delta\rho\big(-1 - \ln\rho + \lambda + \nu H\big) = 0$$

よって $\delta\rho$ は任意なので

$$-1 - \ln\rho + \lambda + \nu H \;=\; 0$$

これを解いて

$$\rho \;=\; e^{\lambda-1}e^{\nu H}$$

ここでラグランジュの未定定数法の一般論により

$$\nu \;=\; -\frac{\partial\sigma}{\partial E}$$

となります。熱力学での議論にしたがって

$$\frac{\partial\sigma}{\partial E} \;=\; \frac{1}{\tau}$$

として τ を温度とよびます。とくに $\tau = k_B T$ としたとき T は絶対温度となります。これは $k_B \frac{\partial \sigma}{\partial E} = \frac{1}{T}$ と書けるのでエントロピー S を以下の様に定義すれば

$$S = k_B \sigma$$

次のようになります。

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{1}{T} \\ \nu &= -\frac{1}{k_B T} = \beta \end{aligned}$$

ここで $\beta = 1/k_B T$ は逆温度です。これからカノニカル集団の密度行列は

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$$

となり、規格化因子 Z は分配関数とよばれ

$$Z = \mathrm{Tr} e^{-\beta H} = e^{-\beta F}$$

としたとき F はヘルムホルツの自由エネルギーとよばれます。

次に、$\rho = e^{\beta F} e^{-\beta H}$ とかけることに注意してカノニカル集団に関するエントロピーを定義に従って計算してみましょう。

$$\begin{aligned} \sigma &= -\langle \log \rho \rangle \\ &= -\beta \langle \quad (F - H) \rangle \\ &= \beta (F - E) \end{aligned}$$

これを書き直して

$$\begin{aligned} F &= E - \tau \sigma \\ &= E - TS \end{aligned}$$

となります。その微小変化を考えれば

$$dF = dE - TdS - SdT$$

ここで

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE = \frac{1}{T} dE$$

から

$$dF = -SdT$$

つまり

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S$$

となります。
　また

$$\begin{aligned} E &= \langle H \rangle = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}He^{-\beta H} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\mathrm{Tr}e^{-\beta H} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} \\ &= -\frac{\partial \log Z}{\partial\beta} \end{aligned}$$

2.2.2　通常の導出

　次に系 (S) が十分大きな熱浴 (B) と呼ばれる外界の系エネルギーのやりとりをする場合を考えましょう。ただしその相互作用は十分に弱く十分に弱く、全エネルギーは

$$E_{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{S}} + E_{\mathrm{B}}$$

と系のエネルギー E_{S}、熱浴のエネルギー E_{B} の和となるとします。このとき、全系＝系＋熱浴はミクロカノニカル集団にあるとしましょう。ここで全系の状態 T は系の状態 S と 熱浴の状態 B を指定することで定まるので

$$|\mathrm{T}\rangle = |\mathrm{S}\rangle|\mathrm{B}\rangle$$

と書けます。よって、全系の密度行列 ρ_{T} は

$$\begin{aligned} \rho_T(E) &= \sum_T \frac{1}{\Omega_{\mathrm{T}}}|\mathrm{T}\rangle\langle\mathrm{T}| \\ &= \frac{1}{\Omega_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})}\sum_{\mathrm{S}}^{\Omega_{\mathrm{S}}(E_{\mathrm{S}})}\sum_{\mathrm{B}}^{\Omega_{\mathrm{B}}(E_{\mathrm{B}})}|\mathrm{S}\rangle|\mathrm{B}\rangle\langle\mathrm{B}|\langle\mathrm{S}| \end{aligned}$$

となります。ここで、$\Omega_{\mathrm{S}}(E_{\mathrm{S}})$ はエネルギー E_{S} の系の縮退度、$\Omega_{\mathrm{B}}(E_{\mathrm{B}})$ はエネルギー E_{B} の熱浴の縮退度です。次に

$$\mathrm{Tr}_{\mathrm{T}} = \mathrm{Tr}_{\mathrm{B}}\mathrm{Tr}_{\mathrm{S}}$$

に注意して熱浴に対して縮約することで、系の密度行列をもとめれば

$$\begin{aligned}\rho_{\rm S} &= {\rm Tr}_{\rm B}\rho_{\rm T}\\ &= \frac{1}{\Omega_{\rm T}(E_{\rm T})}\sum_{\rm S}^{\Omega_{\rm S}(E_{\rm S})}\Omega_{\rm B}(E_{\rm B})|{\rm S}\rangle\langle{\rm S}|\\ &= \frac{1}{\Omega_{\rm T}(E_{\rm T})}\sum_{\rm S}^{\Omega_{\rm S}(E_{\rm S})}\Omega_{\rm B}(E_{\rm T}-E_{\rm S})|{\rm S}\rangle\langle{\rm S}|\\ &= e^{-\sigma_{\rm T}(E_{\rm T})}\sum_{\rm S}^{\Omega_{\rm S}(E_{\rm S})}e^{\sigma_{\rm B}(E_{\rm T}-E_{\rm S})}|{\rm S}\rangle\langle{\rm S}|\end{aligned}$$

となります。熱浴は系に比して十分に大きいことを仮定しましたので $|E_T| \gg |E_S|$ と考えられますので、これに関して展開して

$$\sigma_{\rm B}(E_{\rm T}-E_{\rm S}) = \sigma_{\rm B}(E_{\rm T}) - E_{\rm S}\left.\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial E}\right|_{E_{\rm T}}$$

ここで、熱浴の温度 τ_B を

$$\frac{1}{\tau_B} \equiv \left.\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial E}\right|_{E_{\rm B}}$$

と定義しましょう。なお、熱浴のエネルギーと全系のエネルギーはほぼ等しいので、$\left.\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial E}\right|_{E_{\rm T}} \approx \left.\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial E}\right|_{E_{\rm B}}$ と考えられます。また、同様に系の温度も

$$\frac{1}{\tau_S} \equiv \left.\frac{\partial\sigma_{\rm S}}{\partial E}\right|_{E_{\rm S}}$$

としましょう。このとき、

$$\sigma_{\rm T}(E_{\rm T}) = \sigma_{\rm B}(E_{\rm B}) + \sigma_{\rm S}(E_{\rm S})$$

ですので、全エネルギー $E_{\rm T}$ 一定の下、すなわち $\delta E_{\rm B} + \delta E_{\rm S} = 0$ として、エネルギーの微小変化を考えると

$$0 = \left.\frac{\partial\sigma_{\rm S}}{\partial E}\right|_{E_{\rm S}}\delta E_{\rm S} + \left.\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial E}\right|_{E_{\rm B}}\delta E_{\rm B}$$

から

$$\left.\frac{\partial\sigma_{\rm S}}{\partial E}\right|_{E_{\rm S}} = \left.\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial E}\right|_{E_{\rm B}}$$

となり、これは

$$\tau_{\rm S} = \tau_{\rm B}$$

と、エネルギーをやり取りする熱浴と系とは温度が等しいことを意味します。よって、この系は温度により特徴づけられて、統計集団をした考えるときカノニカル集団とよばれます。

$$\rho_S(\tau_S) = e^{\sigma_{\rm B}(E_{\rm T})-\sigma_{\rm T}(E_{\rm T})}\sum_{\rm S}^{\Omega_{\rm S}(E_{\rm S})} e^{-\frac{E_{\rm S}}{\tau_{\rm S}}}|{\rm S}\rangle\langle{\rm S}|$$

ここで、逆温度 $\beta = 1/\tau_S$ を導入し τ_S を τ と書いて次のように書きましょう。

$$\rho_c(\tau) = \rho_c(\tau_S) = \frac{1}{Z}\sum_{\rm S} e^{-\beta E_S}|{\rm S}\rangle\langle{\rm S}|$$

この比例定数 Z は分配関数と呼ばれ、次の規格化の条件から定まります。

$$Z = \sum_S e^{-\beta E_S}$$

なお、カノニカル集団の熱力学ポテンシャル（ヘルムホルツの自由エネルギー）F とは次のように定義されます。

$$e^{-\beta F} = Z, \quad F = -\frac{1}{\beta}\log Z$$

また、熱力学の議論に従って絶対温度 T[K] を

$$\tau = k_B T$$

と書いたとき k_B は Boltzmann 定数と呼ばれます。絶対温度を用いるとき

$$S = k_B\sigma = k_B \log\Omega$$

と書いて、これも（ミクロカノニカル集団の）エントロピーとよばれます。なお

$$k_B\frac{\partial\sigma}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

ですから

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

また

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

となることも注意しておきましょう。

次に、このカノニカル集団に関するエントロピーを定義に従って計算してみましょう。

$$\begin{aligned}\sigma_c &= -\langle \log \rho_c \rangle_{\rho_c} = -\langle \sum_j \log e^{\beta(F-E_j)} |j\rangle\langle j| \rangle_{\rho_c} \\ &= -\langle \sum_j \beta(F-E_j)|j\rangle\langle j|\rangle_{\rho_c} \\ &= \beta(\langle H\rangle_{\rho_c} - F)\end{aligned}$$

ここで、

$$E_c = \langle H\rangle$$

を内部エネルギー（カノニカル集団でのエネルギーの期待値）、S_c を絶対温度に対するカノニカル集団でのエントロピーとすれば、

$$TS_c = E_c - F$$

これを書き直して

$$F = E_c - TS_c$$

となります。

2.3 グランドカノニカル（大正準）集団

2.3.1 エントロピー最大の原理からの導出

今度は系の平均のエネルギー E の他に粒子数 $\hat{N}$ も拘束条件としましょう。

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\rho &= 1 \\ E &= \langle H\rangle = \mathrm{Tr}\rho H \\ Naeq\langle\hat{N}\rangle &= \mathrm{Tr}\rho\hat{N}\end{aligned}$$

を拘束条件としてエントロピー $\sigma = -\langle \log \rho\rangle$ をエントロピー最大の原理として要求して見ましょう。そのためにラグランジュの未定定数 λ, ν, κ を導入し

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma} &= \sigma + \lambda \mathrm{Tr}\rho + \nu\langle H\rangle + \kappa\langle N\rangle \\ &= \mathrm{Tr}\rho\big(-\ln\rho + \lambda + \nu H + \kappa\hat{N}\big)\end{aligned}$$

を最大としましょう。

$$\delta\tilde{\sigma} = \mathrm{Tr}\delta\rho\big(-1 - \ln\rho + \lambda + \nu H\kappa\hat{N}\big) = 0$$

よって $\delta\rho$ は任意なので

$$-1-\ln\rho+\lambda+\nu H+\kappa\hat{N}=0$$

これを解いて

$$\rho = e^{\lambda-1}e^{\nu H+\kappa\hat{N}}$$

ここでラグランジュの未定定数法の一般論により

$$\begin{aligned}\nu &= -\frac{\partial\sigma}{\partial E}\\ \kappa &= -\frac{\partial\sigma}{\partial N}\end{aligned}$$

となります。前節の議論から $\beta=1/k_BT$ となり、また熱力学の定義にしたがって化学ポテンシャル μ を次のように定義しましょう。

$$\frac{\partial\sigma}{\partial N} = -\mu\beta$$

これは次のように書けます。

$$\mu = -\tau\frac{\partial\sigma}{\partial N}=-T\frac{\partial S}{\partial N}$$

これを用いて密度行列は

$$\rho = \frac{1}{\Xi}e^{-\beta(H-\mu\hat{N})}$$

と書けます。 ここで

$$\Xi = \mathrm{Tr}e^{-\beta(H-\mu\hat{N})}$$

を大分配関数とよびます。

　また

$$\begin{aligned}N &= \langle\hat{N}\rangle=\frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}\hat{N}e^{-\beta(H-\mu\hat{N})}=\frac{1}{\beta\Xi}\frac{\partial}{\partial\mu}\mathrm{Tr}\,e^{-\beta(H-\mu\hat{N})}=\frac{1}{\beta\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\\ &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial\log\Xi}{\partial\mu}\end{aligned}$$

2.3.2 通常の導出

　次に系 (S) が十分大きな熱浴 (B) と呼ばれる外界の系エネルギーに加えて粒子もやりとりをする場合を考えましょう。ただしその相互作用は十分に弱く十分に弱いとします。よって、全エネルギーと粒子数は

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{T}} &= E_{\mathrm{S}}+E_{\mathrm{B}}\\ N_{\mathrm{T}} &= N_{\mathrm{S}}+N_{\mathrm{B}}\end{aligned}$$

と系のエネルギー $E_{\rm S}$ ならびに粒子数 $N_{\rm S}$ 熱浴のエネルギー $E_{\rm B}$ ならびに粒子数 $N_{\rm B}$ のそれぞれの和となるとします。また、全系＝系＋熱浴はカノニカル集団の時と同じにミクロカノニカル集団にあるとしましょう。熱浴に対しての縮約をカノニカル集団の議論と同様に実行して得られた系の密度行列に対する次の表式から議論をはじめましょう。

$$\rho_{\rm S} \;=\; e^{-\sigma_{\rm T}(E_{\rm T},N_{\rm T},)} \sum_{\rm S}^{\Omega_{\rm S}(E_{\rm S},N_{\rm S},)} e^{\sigma_{\rm B}(E_{\rm T}-E_{\rm S},N_{\rm T}-N_{\rm S})}|{\rm S}\rangle\langle{\rm S}|$$

熱浴は系に比して十分に大きいことを仮定しましたので $|E_T| \gg |E_S|$、$|N_T| \gg |N_S|$ と考えられますので、これに関して展開して

$$\sigma_{\rm B}(E_{\rm T}-E_{\rm S}) \;=\; \sigma_{\rm B}(E_{\rm T}) - E_{\rm S}\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial E}\bigg|_{E_{\rm T},N_{\rm T}} - N_{\rm S}\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial N}\bigg|_{E_{\rm T},N_{\rm T}}$$

ここで、系と熱浴の化学ポテンシャル μ_B を

$$-\frac{\mu_S}{\tau_S} \;\equiv\; \frac{\partial\sigma_{\rm S}}{\partial N}\bigg|_{E_{\rm S},N_{\rm S}}$$

$$-\frac{\mu_B}{\tau_B} \;\equiv\; \frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial N}\bigg|_{E_{\rm B},N_{\rm B}}$$

と定義しましょう。これも同様に熱浴のエネルギーと全系のエネルギーはほぼ等しいので、$\frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial N}\Big|_{E_{\rm T},N_{\rm T}} \approx \frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial N}\Big|_{E_{\rm B},N_{\rm B}}$ と考えられます。このとき、

$$\sigma_{\rm T}(E_{\rm T},N_{\rm T}) \;=\; \sigma_{\rm B}(E_{\rm B},N_{\rm B}) + \sigma_{\rm S}(E_{\rm S},N_{\rm S})$$

ですので、全エネルギー $E_{\rm T}$, 全粒子数 $N_{\rm T}$ 一定の下、すなわち $\delta E_{\rm B}+\delta E_{\rm S}=0$, として、エネルギーの微小変化を考えると

$$0 \;=\; \frac{\partial\sigma_{\rm S}}{\partial N}\bigg|_{E_{\rm S},N_{\rm S}}\delta N_{\rm S} + \frac{\partial\sigma_{\rm B}}{\partial N}\bigg|_{E_{\rm B},N_{\rm S}}\delta N_{\rm B}$$

から

$$\frac{\mu_B}{\tau_B} \;=\; \frac{\mu_S}{\tau_S}$$

となり、エネルギーに関する微小変化を考えた際の

$$\tau_S \;=\; \tau_S$$

と併せて、

$$\mu_{\rm S} \;=\; \mu_{\rm B}$$

となり、粒子数をやり取りする熱浴と系とは化学ポテンシャルが等しいことを意味します。この統計集団は温度と化学ポテンシャルにより特徴づけられていてグランドカノニカル集団 (大正準集団) とよばれます。よってこの統計集団の密度行列は次のようになります。

$$\begin{aligned}\rho_S(\tau_S) &= e^{\sigma_{\mathrm{B}}(E_{\mathrm{T}},N_{\mathrm{T}})-\sigma_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}},N_{\mathrm{T}})}\sum_{\mathrm{S}}^{\Omega_{\mathrm{S}}(E_{\mathrm{S}})} e^{-\frac{E_{\mathrm{S}}}{\tau_{\mathrm{S}}}+\frac{N_{\mathrm{S}}}{\tau_{\mathrm{S}}}}|\mathrm{S}\rangle\langle\mathrm{S}| \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_S e^{-\beta(E_S-\mu N_S)}|\mathrm{S}\rangle\langle\mathrm{S}|\end{aligned}$$

この比例定数 Ξ は大分配関数と呼ばれ、次の規格化の条件から定まります。

$$\Xi = \mathrm{Tr}e^{-\beta(H-\mu N)} = \sum_S e^{-\beta(E_S-\mu N_S)}$$

なお、グランドカノニカル集団の熱力学ポテンシャル J とは次のように定義されます。

$$e^{-\beta J} = \Xi, \quad J = -\frac{1}{\beta}\log\Xi$$

次に、このグランドカノニカル集団に関するエントロピーを定義に従って計算してみましょう。

$$\begin{aligned}\sigma_{gc} &= -\langle\log\rho_{gc}\rangle_{\rho_{gc}} = -\langle\sum_j \log e^{\beta(J-E_j+\mu N)}|j\rangle\langle j|\rangle_{\rho_{gc}} \\ &= -\langle\sum_j \beta(F-E_j+\mu N_j)|j\rangle\langle j|\rangle_{\rho_C} \\ &= \beta(\langle H\rangle_{\rho_C}-\mu\langle N\rangle_{\rho_C}-J)\end{aligned}$$

$$N_C = \langle N\rangle$$

グランドカノニカル集団での粒子数の期待値とすれば、S_{gc} をグランドカノニカル集団でのエントロピーとして

$$TS_{gc} = E_{gc}-\mu N_{gc}-J$$

これを書き直して

$$J = E_{gc}-\mu N_{gc}-TS_{gc}$$

となります。

2.4 熱力学極限と統計集団の同等性

系の物理量の内、エネルギー E、粒子数 N、体積 V のように統計集団の「大きさ」に比例する量を示量性の物理量、温度、化学ポテンシャル、圧力、のようにそれらの共役量であり状態を指定する物理量を示強性の物理量といいます。

統計力学においては「十分大きな系」を考えることが普通です。その際示量性の物理量が発散しますが、その比は有限となる以下のような極限がよく議論されます。

$$|E| \;\to\; \infty, \quad N \to \infty, \quad \frac{E}{N} \to \text{有限}$$

これを 熱力学極限 といいます。

この熱力学的極限において示量性の物理量はそのままでは発散しますが、「密度」としては統計集団に有限になり、さらに、多くの場合、密度としての揺らぎは熱力学極限でゼロとなることで確認することができます。よって、これらの密度としての物理量を対象とする限り、統計集団は同等と考えられます。つまりどの統計集団で計算してもよいこととなります。この事実を統計集団の同等性といいます。

ここで、カノニカル集団に対してこの密度としての揺らぎが消失することを確認してみましょう。まず、エネルギーに関して、

$$\begin{aligned}
Z &= \mathrm{Tr} e^{-\beta H} \\
\frac{\partial Z}{\partial \beta} &= -\mathrm{Tr} e^{-\beta H} H = -Z\langle H\rangle \\
\frac{\partial^2 Z}{\partial^2 \beta} &= \mathrm{Tr} e^{-\beta H} H^2 = Z\langle H^2\rangle
\end{aligned}$$

から $\delta H = H - \langle H\rangle$ として

$$\begin{aligned}
\langle(\delta H)^2\rangle &= \langle H^2 - 2H\langle H\rangle + \langle H\rangle\rangle \\
&= \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 \\
&= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial^2 \beta} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 \\
&= e^{\beta F}(-F' e^{-\beta F})' - (e^{\beta F} F' e^{-\beta F})^2 \\
&= -F'' \propto N
\end{aligned}$$

ここで N は粒子数で、自由エネルギーが示量性の物理量であることを仮定しました。よって粒子数あたりのエネルギー $h = H/N$ の揺らぎは

$$\langle \delta h\rangle \;\propto\; \frac{1}{N}$$

となり、熱力学的極限ではゼロになります。

エントロピーについては

$$\begin{aligned}
\langle \delta\sigma^2 \rangle &= \langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2 \\
&= \langle \Big(\beta(H-F)\Big)^2 \rangle - \Big(\beta(\langle H \rangle - F)\Big)^2 \\
&= \beta^2 \Big(\langle H^2 \rangle - 2F\langle H \rangle + F^2 - \langle H \rangle^2 + 2F\langle H \rangle - F^2\Big) \\
&= \beta^2 \langle \delta H^2 \rangle
\end{aligned}$$

ですから、これも密度の揺らぎはゼロとなります。

3 熱力学ポテンシャルについてのまとめ

量子力学的状態は、示量的な量、エネルギー、粒子数、体積 E, N, V を指定することにより定まるから、ミクロカノニカル集団は E, N, V により指定され、ミクロカノニカル集団のエントロピー S は

$$S = S(E, N, V)$$

とかける。よって

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV$$

ここで

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

より $TdS = dE - \mu dN + pdV$ すなわち

$$dE = TdS + \mu dN - pdV$$

これは、エネルギーが $E = E(S, N, V)$ と　S, N, V の関数となることを意味していて、

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

すなわち S, N, V 一定では $dE = 0$。

以下 Legendre 変換により独立変数を変更することを考える。

- $\underline{E \to F, \ \ (S \to T)}$

  まず、独立変数を $S \to T$ と変換するために $F \equiv E - TS$ とする。この全微分をとって

$$dF = -SdT + \mu dN - pdV$$

これは、F が $F = F(T,N,V)$ と　T,N,V の関数となることを意味していて、

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

すなわち T,N,V 一定では $dF = 0$。(カノニカル集団)

- $\underline{F \to J, \quad (N \to \mu)}$

さらに、独立変数を $N \to \mu$ と変換するために $J \equiv F - \mu N$ とする。この全微分をとって

$$dJ = -SdT - Nd\mu - pdV$$

これは、J が $J = J(T,\mu,V)$ と　T,μ,V の関数となることを意味していて、

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

すなわち T,μ,V 一定では $dJ = 0$。(グランドカノニカル集団)

ここで $J(T,\mu,V)$、V が示量性であり、T、μ が示強性であることより、$J(T,\mu,\alpha V) = \alpha J(T,\mu,V)$。これを α で微分したのち $\alpha = 1$ として、$V(\frac{\partial J}{\partial V})_{T,\mu} = J$。これに上記関係式を用いると、

$$J = -pV$$

- $\underline{F \to G, \quad (V \to p)}$

さらに、独立変数を $V \to p$ と変換するために $G \equiv F + pV$ とする。この全微分をとって

$$dG = -SdT + \mu dN + Vdp$$

これは、G が $G = G(T,N,p)$ と　T,N,p の関数となることを意味していて、

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

すなわち T,N,p 一定では $dG = 0$。(T-p 集団)

ここで $G(T,N,p)$、N が示量性であり、T、p が示強性であることより、$G(T,\alpha N,p) = \alpha G(T,N,p)$。これを α で微分したのち $\alpha = 1$ として、$N(\frac{\partial G}{\partial N})_{T,p} = G$。これに上記関係式を用いると、

$$G = \mu N$$

これを全微分して上記の dG の式を用いると、

$$SdT + Nd\mu - Vdp = 0$$

となる。これを Gibbs-Duhem の関係という。

- $\underline{\quad E \to H, \quad (V \to p)}$

  エネルギー $E = E(S, N, V)$ における、独立変数を $V \to p$ と変換するために $H \equiv E + pV$ とする (enthalpy)。この全微分をとって

$$dH = TdS + \mu dN + Vdp$$

これは、H が $H = H(S, N, p)$ と　S, N, p の関数となることを意味していて、

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

すなわち S, N, p 一定では $dH = 0$。

<u>よく使う公式</u>

- x, y, z の間にある関数関係があるとき

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x(y,z)}{\partial y} & \frac{\partial x(y,z)}{\partial z} \\ \frac{\partial z(y,z)}{\partial y} & \frac{\partial z(y,z)}{\partial z} \end{vmatrix} \\ &= \frac{\frac{\partial(x,z)}{\partial(x,y)}}{\frac{\partial(y,z)}{\partial(x,y)}} = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial, y}\right)_x}{-\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}\end{aligned}$$

- $dA = Xdx + Ydy$ の時

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x &= \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \quad (ddA = 0 \text{ Maxwell}'\text{s relation}) \\ \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_u &= X + Y\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u\end{aligned}$$

第 II 部
量子理想気体

4　フェルミ分布とボーズ分布

4.1　フェルミ粒子とボーズ粒子

同種粒子が複数個 N 個ある場合の多粒子系の量子力学を考えると一般に粒子は区別できず空間のある N 点に粒子のある場合の波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$ のみがあたえられる。これらの多粒子系は入れ替えに対する対称性により以下の 2 つの場合があり対応してその多粒子系をボーズ (Bose) 粒子系、フェルミ (Fermi) 粒子系という。

$$\Phi(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = +\Phi(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad \text{(Boson)} \tag{1}$$
$$\Phi(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = -\Phi(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad \text{(Fermion)} \tag{2}$$

さらにそれらの粒子系のみたす量子統計を Fermi-Dirac 統計 (Fermi 統計)、Bose-Einstein 統計 (Bose 統計) という。通常スピンが半奇整数の粒子系は Fermi 統計に整数スピンの粒子系は Bose 統計に従う。

上記条件より、フェルミ粒子系においては $\vec{r}_i = \vec{r}_j \ (i \neq j)$ の時、$\Phi(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = 0$ となる。これはフェルミ粒子は同一点に 2 つは存在しないことを意味し、パウリの排他原理といわれる。

4.2　自由粒子、一粒子状態

- 理想気体 ： 粒子間の相互作用が無視できるほど小さい粒子系。
- 理想気体のハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}}$$

ここで $\epsilon_{\vec{k}}$ は一粒子状態のエネルギー、$\hat{n}_{\vec{k}}$ は一粒子状態 $\vec{k}$ の粒子数演算子であり全粒子数演算子 $\hat{N}$ は

$$\hat{N} = \sum_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}}$$

となる。更に $\hat{n}_{\vec{k}}$ の固有値 $n_{\vec{k}}$ はそれぞれフェルミ粒子系では

$$n_{\vec{k}} = 0, 1$$

ボーズ粒子系では

$$n_{\vec{k}} = 0, 1, 2, 3, \cdots ,$$

の整数値をとりうる。特にフェルミ粒子系で $n_{\vec{k}} = 2, 3, \cdots$ が許されないことがパウリの原理を意味する。

- ”自由 ”粒子系 ： 粒子系が何もない空間に存在するとき ”自由 ”粒子系であると呼ぶ。

- 自由粒子の一粒子状態のエネルギー ：

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

ここで $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ は運動量である。

- 自由粒子の一粒子状態の波動関数 ： ($V = L^3$ は系の体積、系は１辺 L の立方体とする。)

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

- 周期的境界条件と許される波数 $\vec{k}$ ：

$$\begin{aligned}
\phi(x, y, z) &= \phi(x + L, y, z) = \phi(x, y + L, z) = \phi(x, y, z + L) \\
\vec{k} &= (k_x, k_y, k_z) \\
k_\alpha &= \frac{2\pi}{L} n_\alpha, \quad n_\alpha = \cdots, -2, -1, 0, 1, 2, \cdots (\alpha = x, y, z)
\end{aligned}$$

- 自由粒子系の状態密度 (3D: $V = L^3$) ($\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ ：

$$\begin{aligned}
\sum_{\vec{k}} &= \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}{}_{\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)} \to \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \quad (L \to \infty) \\
D(\epsilon) &= Vg \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2}
\end{aligned}$$

g はスピン等による縮退度（電子なら 2）である。

4.3 フェルミ分布

フェルミ粒子系でグランドカノニカル集団を考える。

- 大分配関数

$$\begin{aligned}\Xi &= \mathrm{Tr}\ e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta\sum_k(\epsilon_k-\mu)\hat{n}_k} \\ &= \prod_k\left(\sum_{n_k=0,1} e^{-\beta\sum_k(\epsilon_k-\mu)n_k}\right) = \prod_k\left(\sum_{n_k=0,1} e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)n_k}\right) \\ &= \prod_k(1+e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)})\end{aligned}$$

- 一粒子状態 k の平均占有数　$\bar{n}_k$

$$\begin{aligned}\bar{n}_k &= \frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}\ \hat{n}_k e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = \frac{1}{\Xi}\mathrm{Tr}\ \hat{n}_k e^{-\beta\sum_k(\epsilon_k-\mu)\hat{n}_k} \\ &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_k}\ln\ \Xi \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k-\mu)}+1} \equiv f(\epsilon_k)\end{aligned}$$

この $f(\epsilon)$ をフェルミ分布関数という。

- エントロピー S、$f=f(\epsilon)$ として

$$S = -\sum_k\Big(f\ln\ f + (1-f)\ln\ (1-f)\Big)$$

4.4 ボーズ分布

ボーズ粒子系でグランドカノニカル集団を考える。

- 大分配関数

$$\begin{aligned}\Xi &= \mathrm{Tr}\ e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta\sum_k(\epsilon_k-\mu)\hat{n}_k} \\ &= \prod_k\left(\sum_{n_k=0,1,2,\cdots} e^{-\beta\sum_k(\epsilon_k-\mu)n_k}\right) = \prod_k\left(\sum_{n_k=0,1,2,\cdots} e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)n_k}\right) \\ &= \prod_k\frac{1}{1-e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}}\end{aligned}$$

ただしすべての k に対して $\mu<\epsilon_k$。例えば自由粒子系なら

$$\mu < 0$$

- 一粒子状態 k の平均占有数　$\bar{n}_k$

$$\begin{aligned}\bar{n}_k &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_k}\ln\ \Xi \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k-\mu)}-1} \equiv n_B(\epsilon_k)\end{aligned}$$

この $n_B(\epsilon)$ をボーズ分布関数という。

- エントロピー S、$n_B = n_B(\epsilon)$ として

$$S = \sum_k \left((1+n_B)\ln\,(1+n_B) - n_B \ln\, n_B \right)$$

5 電子気体

自由電子系の状態密度 $D(\epsilon) = V\frac{2^{1/2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\epsilon^{1/2}$ 全粒子数 N の系の化学ポテンシャル $\mu(T,N)$ は

$$N = \sum_k \langle \hat{n}_k \rangle = \sum_k f(\epsilon_k) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon)$$

より定まる。またエネルギーは

$$E = \sum_k \epsilon_k \langle \hat{n}_k \rangle = \sum_k \epsilon_k f(\epsilon_k) = \int_0^\infty d\epsilon \epsilon_k D(\epsilon) f(\epsilon)$$

となる。

5.1 絶対零度 $T = 0$、完全に縮退した電子系

フェルミ分布関数はステップ関数、特に絶対零度の化学ポテンシャルをフェルミ準位 ϵ_F とすると

- フェルミ準位 ϵ_F、フェルミ波数 k_F

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \\ k_F &= (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}} \quad n_e = N/V \quad \text{: electron density} \end{aligned}$$

- フェルミ温度 T_F: $k_B T_F = \epsilon_F$

5.2 有限零度 $T \neq 0$、$T << T_F$、縮退した電子系

フェルミ分布関数 $f(\epsilon)$ は $\epsilon \approx \mu$ で幅 $k_B T$ で 1 から 0 へ変化する関数。

- 縮退した電子系　：　$T << T_F$ のときほとんど縮退しているという。（金属中の電子は常温でほとんど縮退している。）このときフェルミ分布関数はステップ関数に非常に近く、($\epsilon \approx \mu$ でなめらかな関数に対して）次の公式が成り立つ。

$$\begin{aligned} T &<< T_F \\ \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) &= \int_0^\mu d\epsilon g(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu)(k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \end{aligned}$$

これを用いて温度について最低次で

- 化学ポテンシャル：

$$\mu(T,N) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6}\frac{d}{d\epsilon}\ln\, D(\epsilon)\bigg|_{\epsilon=\epsilon_F}(k_BT)^2$$

- 比熱：

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3}D(\epsilon_F)(k_BT)$$

(これを定性的に理解せよ)

6 ボーズ理想気体、ボーズ・アインシュタイン凝縮

全粒子数 N、体積 V （密度 $\rho = \frac{N}{V}$) のスピン縮退のないボーズ理想気体 (状態密度 $D(\epsilon) = V\frac{m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\epsilon^{1/2}$) を考える。化学ポテンシャルは

$$N = \sum_k f(\epsilon_k) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon)n_B(\epsilon) \quad (*)$$

より定まるが、これは

$$\begin{aligned}
\rho V_Q(T) &= \zeta_{3/2}(e^{\beta\mu}) \\
V_Q(T) &= (\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT})^{\frac{3}{2}} \\
\zeta_{3/2}(\lambda) &= \frac{2}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\lambda^{-1}e^x - 1} = \sum_{k=1}^\infty \frac{\lambda^k}{k^{3/2}}
\end{aligned}$$

と書ける。ここで $V_Q(T,m)$ は温度 T の熱運動に対応するド・ブロイ波長程度の立方体の体積である。

ボーズ粒子系では $\mu < 0$ であるから $\zeta_{3/2}(\lambda)$ が λ の単調増加関数であることより、$\zeta_{3/2}(e^{\beta\mu}) < \zeta_{3/2}(1)$ である。よって $\rho V_Q(T_C) = \zeta_{3/2}(1)$ で定まる T_C 以下の温度では化学ポテンシャルは

$$\mu = \frac{k_BT}{N_0} \to 0- \quad (\text{when } V,\ N_0 \to \infty)$$

であり、

$$k_BT_C = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{\rho}{\zeta_{3/2}(1)}\right)^{\frac{2}{3}}$$

上記関係式は以下のように変更される。

$$(N - N_0)\frac{V_Q(T)}{V} = \zeta_{3/2}(1)$$

ここで N_0 は最低エネルギー $\epsilon = 0$ の一粒子状態の占有数である。これらの関係式より T_C 以下の温度で

$$N_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

ここで $N_0 \approx \mathcal{O}(N)$ (マクロ) であることに注意する。このように低温で特定の最低エネルギー状態にマクロな粒子数が存在する現象をボーズ・アインシュタイン凝縮という。

なお 1 次元、2 次元、では上記 (*) の関係式よりすべての温度で化学ポテンシャルが一意にきまるので自由ボーズ気体ではボーズ・アインシュタイン凝縮は起こらない。

7 ボーズ粒子としての黒体輻射

光、つまり、電磁場を量子力学的に考えるとは電磁場のモードごとの調和振動子の集まりと考えられる。（量子力学参照)。ここでモードとは波数 $\vec{k}$ と 2 つの偏光の自由度を指す。つまりハミルトニアンとして

$$H = \sum_{\text{mode, } i} \hbar\omega(\hat{n}_i + \frac{1}{2})$$

ここで $\hat{n}_i$ はモード i の粒子数演算子である。このボーズ粒子を光子 (photon) という。以下ゼロ点振動 $\hbar\omega\frac{1}{2}$ は無視する。

とくに熱平衡にある共振器内の「自由な」光子気体の系を黒体輻射 (Black Body Radiation) という。

7.1 化学ポテンシャル

通常、光子は上記のハミルトニアンでは無視した非常に弱い共振器の壁との相互作用等で自由に生成消滅するから、光子数は揺らいでいる。これは相互作用が十分小さいことに対応して生成エネルギーが零、もしくは粒子数にエントロピー（系の縮退度）がよらないことを意味しており

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = 0$$

とかける。これは熱力学の関係式より、化学ポテンシャル

$$\mu = 0$$

を意味する。

別な見方では、温度を指定しただけのカノニカル集団においても壁等との非常に弱い相互作用 $\hat{H}_{wall}$ のためハミルトニアンは粒子数を保存せず、粒子数 N は $\hat{H}+\hat{H}_{wall}$ をハミルトニアンとしたカノニカル集団を用いて

$$\begin{aligned} Z' &= \mathrm{Tr}\ e^{-\beta(\hat{H}+\hat{H}_{wall})} \\ N &= \langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{Z'}\mathrm{Tr}\ \hat{N}e^{-\beta(\hat{H}+\hat{H}_{wall})} \end{aligned}$$

として平均値として定まる。ここで Tr をとる基底として $\hat{H}$ のエネルギー $E_i(N)$ と粒子数 N の同時固有状態をとり、$\hat{H}_{wall}$ は非常に ”小さく ”無視できることより、

$$\begin{aligned} Z' &= \sum_N \sum_i e^{-\beta E_i(N)} \\ N &= \frac{1}{Z'}\sum_N N \sum_i e^{-\beta E_i(N)} \end{aligned}$$

となる。これはグランドカノニカル分布において化学ポテンシャルを零とおいた式と同じである。

7.2 Planck の分布

化学ポテンシャルは零であるから光子のボーズ分布関数は、

$$n_i = \langle \hat{n}_i \rangle = n(\omega_i) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i}-1}$$

となる。これを特に Planck（プランク分布関数）という。

また光子の場合その分散関係は

$$\omega_i = ck_i$$

c は光速。これよりエネルギー ω、波数 k 以下にある状態数 $N(\omega)$ は

$$N(\omega) = 2\cdot\frac{4}{3}\pi k^3 / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

ここで 2 は偏光の自由度、また一辺 L での周期的境界条件を課した。よって状態密度 $D=\frac{d}{d\omega}N$ は

$$D(\omega) = V\frac{\omega^2}{\pi^2c^3}$$

となる。($V=L^3$:体積)

7.3 エネルギー、スペクトル密度

エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \hbar\omega_i \langle \hat{n}_i \rangle \quad = \int_0^\infty D(\omega)\hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\ &= V\frac{1}{\pi^2 c^3 \hbar^3}(k_BT)^4 \int_0^\infty dx x^3 \frac{1}{e^x-1} \quad \propto (k_BT)^4 \end{aligned}$$

これを Stefan-Boltzmann 則という。またスペクトル密度 $I(\omega) = D(\omega)\hbar\omega n_B(\omega)$ として

$$I(\omega) \sim \begin{cases} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} & \hbar\omega >> k_BT, \quad \mathrm{Wien} \\ \omega^2 k_BT & \hbar\omega << k_BT, \quad \mathrm{Rayleigh-Jeans} \end{cases}$$

8 ボーズ粒子としての格子振動

8.1 フォノン (phonon)

3 次元立方格子、格子間隔 a の格子の微小振動を一辺 aL の非常に大きな立方体での周期的境界条件をおいて考える。　原子は平衡位置では、$\vec{n} = a(n_x, n_y, z_z)$、$n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \cdots, L$ にあり、その位置にある原子の微小変位を $\delta\vec{r}_n$ とする。すると単位系を適当にとって原子の質量を 1 として、格子系の運動エネルギー T は

$$T = \frac{1}{2}\sum_n (\delta\dot{\vec{r}}_n)^2$$

と書け、ポテンシャルエネルギー V は平衡点の近くでテーラー展開して

$$\begin{aligned} V &= V(\{0\}) + \sum_n \delta\vec{r}_n \cdot \frac{\partial}{\partial\delta\vec{r}_n} V\Big|_{\delta\vec{r}_n=\vec{0}} \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_n\sum_m \left(\delta\vec{r}_n \cdot \frac{\partial}{\partial\delta\vec{r}_n}\right)\left(\delta\vec{r}_m \cdot \frac{\partial}{\partial\delta\vec{r}_m}\right) V\Big|_{\delta\vec{r}_n=\delta\vec{r}_m=\vec{0}} + \cdots \end{aligned}$$

$\{\delta\vec{r}_n = \vec{0}\} = \{\vec{0}\}$ が平衡点であることより一次の項は零。よって 3×3 の行列 $\boldsymbol{C}$ を

$$\{\boldsymbol{C}_{nm}\}_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial\delta r_n^\alpha \partial\delta r_n^\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

として $V(0) = 0$ としても一般性を失わないので

$$V = \frac{1}{2}\sum_n\sum_m \delta\vec{r}_n \boldsymbol{C}_{nm} \delta^t \vec{r}_m$$

ここで

- V の一様性より $\boldsymbol{C}_{nm} = \boldsymbol{C}(\vec{n}-\vec{m})$
- 定義より $\boldsymbol{C}^t(\vec{n}-\vec{m}) = \boldsymbol{C}(\vec{m}-\vec{n})$
- V の並進対称性　$(V(\{\delta\vec{r}_n+\vec{s}\}) = V(\{\delta\vec{r}_n\})$, $\vec{s}$ は任意) より $\sum_n \boldsymbol{C}(\vec{n}) = 0$

これらに注意してハミルトニアンを波数空間で表示する。
まず

$$\delta\vec{r}_n = \frac{1}{\sqrt{L^3}}\sum_k \vec{a}(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}$$

とフーリエ展開する。ここで周期的境界条件より $\delta\vec{r}_{(n_x+L,n_y,n_z)} = \delta\vec{r}_{(n_x,n_y,n_z)}$ 等が成り立つ。これより、許される $\vec{k} = (k_x,k_y,k_z)$ は

$$k_\alpha = \frac{2\pi}{L}l_\alpha, \quad \alpha = x,y,z \quad l_\alpha = 1,2,3,\cdots,L$$

の L^3 個。（これは元々の全自由度に等しい。）さらに $\delta\vec{r}_n$ が実であることより $\vec{a}(\vec{k})^* = \vec{a}(-\vec{k})$ ($\vec{a}(\vec{k})$ と $\vec{a}(-\vec{k})$ は独立ではない)、これを用いて

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2}\sum_k \ \vec{a}(k)\ \tilde{\boldsymbol{C}}(\vec{k})\ \vec{a}(k)^\dagger \\ \tilde{\boldsymbol{C}}(\vec{k}) &= \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}}\boldsymbol{C}(\vec{l}) \end{aligned}$$

なおこの $\tilde{\boldsymbol{C}}(\vec{k})$ はエルミート故対角化できて

$$\begin{aligned} \tilde{\boldsymbol{C}}(\vec{k}) &= U\gamma(\vec{k})U^\dagger \quad \gamma(\vec{k}) = diag(\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3) \\ \det\,(\tilde{\boldsymbol{C}}(\vec{k}) - \gamma_j(\vec{k})I) &= 0 \quad (*) \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2}\sum_k\sum_{j=1,2,3}\gamma_j(\vec{k})|b_j(\vec{k})|^2 \\ \vec{b}(\vec{k}) &= (b_1(\vec{k}),b_2(\vec{k}),b_3(\vec{k})) = \vec{a}(\vec{k})U \end{aligned}$$

一方運動エネルギーは

$$T = \frac{1}{2}\sum_k \dot{\vec{a}}(k)\ \dot{\vec{a}}(k)^\dagger = \frac{1}{2}\sum_k\sum_{j=1,2,3}|\dot{b}_j(\vec{k})|^2$$

あわせてハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \sum_k\sum_{j=1,2,3}\left\{\frac{1}{2}|\dot{b}_j(\vec{k})|^2 + \frac{1}{2}\omega_j^2(\vec{k})|b_j(\vec{k})|^2\right\} \\ \omega_j^2(\vec{k}) &= \gamma_j(\vec{k}) \end{aligned}$$

これは各波数 $\vec{k}$ モード j ごとの調和振動子の集合。特に k と $-k$ は独立でないが実部と虚部で 2 つの自由度があることを数えあわせると量子化して

$$H = \sum_k \sum_{j=1,2,3} \hbar\omega_j(\vec{k})\left(n_j(\vec{k}) + \frac{1}{2}\right)$$

（以下ゼロ点振動 $\hbar\omega\frac{1}{2}$ は無視する。）分散関係は、(*) よりきまる。まず、並進対称性より $\tilde{\boldsymbol{C}}(\vec{k} = \vec{0}) = 0$ よって

$$\omega_j(\vec{0}) = 0$$

また $\tilde{\boldsymbol{C}}(-\vec{k}) = \tilde{\boldsymbol{C}}^\dagger(\vec{k})$ より $\omega_j(-\vec{k}) = \omega_j(\vec{k})$。よって (*) の左辺を $f(\vec{k}, \omega^2)$ として展開して、

$$\omega_j(\vec{k}) = k\left[\left(\frac{\partial f}{\partial \omega^2}\right)^{-1} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \frac{k_\alpha}{k}\frac{k_\beta}{k}\frac{\partial^2 f}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}\right]$$

低エネルギーで [...] を定数と近似すれば

$$\omega_j(\vec{k}) = ck$$

これを Debye 近似（以下の近似も含めて）という。正確な分散関係は上記の固有方程式から定まる。

8.2 Debye 近似

分散関係を $\omega_j(\vec{k}) = ck$ と近似し格子振動の熱力学を考察しよう。状態密度は分散が線形であることから光子の場合とほぼ同じである。ただ偏光の自由度 2 に対応するモードの自由度が 3 であるため 3/2 倍となる。また格子振動の場合、全自由度が有限の $3L^3 = 3V/a^3$ であるため、エネルギーに切断振動数 Debye 周波数 ω_D を導入し

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{2}\cdot\frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} & \omega \le \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

とする。この Debye 周波数 ω_D は全自由度の要請から、次のように定まる。

$$3V = \int_0^\infty d\omega D(\omega)$$

これより

$$\begin{aligned} \omega_D &= \left(\frac{6\pi^2 c^3}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}} \\ D(\omega) &= \begin{cases} \frac{9V}{a^3}\frac{\omega^2}{\omega_D^3} & \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \end{aligned}$$

よって格子振動の全エネルギーは

$$
\begin{aligned}
E &= \int d\omega D(\omega)\hbar\omega n_B(\omega) \\
&= \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{9V}{a^3}\frac{\omega^2}{\omega_D^3}\hbar\omega\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\
&= \frac{9V}{a^3}\frac{(k_BT)^4}{(\hbar\omega_D)^3}\int_0^{x_D} dx\frac{x^3}{e^x-1}
\end{aligned}
$$

ここで $x_D(T) = \frac{\Theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega}{k_BT}$、$\Theta_D$ は Debye 温度である。低温 $T << \Theta_D$ であれば、$x_D(T) \approx \infty$ と近似でき、このとき格子振動からの比熱への寄与は

$$
C = \frac{\partial E}{\partial T} \propto \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3
$$

のように T^3 に比例する。

第 III 部
協力現象

9 相互作用するマクロな自由度

一つの自由度 s_1 を記述するハミルトニアンを $H(s_1)$ とするとき相互作用しないこの自由度が N こ $s_1, s_2, \cdots, s_N$ と存在するときの全系のハミルトニアンは次のようになる

$$H(\{s_1, \cdots, s_N\}) = \sum_{k=1}^{N} H(s_k)$$

よって分配関数は

$$\begin{aligned} Z_N =& \mathrm{Tr}_{\{s_1,\cdots,s_N\}} e^{-\beta H(\{s_1,\cdots,s_N\})} \\ =& \mathrm{Tr}_{s_1} \mathrm{Tr}_{s_2} \cdots \mathrm{Tr}_{s_N} e^{-\beta \sum_k H(s_k)} \\ =& \prod_{k=1}^{N} \mathrm{Tr}_{s_k} e^{-\beta H(s_k)} \end{aligned}$$

となり 1 自由度系の自由エネルギー f を

$$e^{-\beta f} = \mathrm{Tr}_{s} e^{-\beta H(s)}$$

とすれば N 自由度系の自由エネルギー f_N は

$$e^{-\beta f_N} = Z_N$$

より

$$\frac{f_N}{N} = \bar{f} = f$$

となり自由度が N となっても自由度あたりの自由エネルギーは 1 自由度のままであり、$N \to \infty$ となっても多自由度系固有の現象はなにも起こらない。

これに対して自由度の間に相互作用が存在する場合、自由度間の協同現象が起こり得て、自由度 $N \to \infty$ とマクロになるとき N:(有限) の系とは質的に異なる現象が起こり得る。これを指して P.W.Anderson は次のように称した。

相互作用するマクロな系における協同現象

"More is different" (P.W.Anderson)

自由度間の相互作用

マクロな自由度

ここで上記 2 条件が本質的に重要であることに注意しよう。

スピン１／２の自由スピン

z 方向の磁場 B 中にある相互作用しない独立な N このスピンに対して自由エネルギーを求めておこう。まず 1 自由度の場合の系のハミルトニアンは

$$H^0 = \mu B S^z, \quad S^z = \pm\frac{1}{2}$$

$$e^{-\beta f} = \sum_{S^z=\pm\frac{1}{2}} e^{-\beta\mu B S^z} = 2\cosh\frac{\beta\mu B}{2}$$

$$f = -\frac{1}{\beta}\log\left(2\cosh\frac{\beta\mu B}{2}\right)$$

N スピンの時は一般論の通り

$$\begin{aligned}
H_N =& \mu B\sum_{k=1}^{N} S_k^z, \quad S_k^z = \pm\frac{1}{2} \\
e^{-\beta f_N} =& \sum_{S_1^z=\pm\frac{1}{2}}\cdots\sum_{S_N^z=\pm\frac{1}{2}}\prod_k e^{-\beta\mu B S_k^z} = \left(2\cosh\frac{\beta\mu B}{2}\right)^N \\
\frac{f_N}{N} \equiv& \bar{f} = f
\end{aligned}$$

平均の磁化 m は

$$\begin{aligned}
m =& \frac{\mu\sum_k\langle S_k^z\rangle}{N} = \frac{1}{N}\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\,(e^-\beta H\sum_k S_j^z) \\
=& \frac{1}{N}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial(-\beta B)} = \frac{1}{N}\frac{\partial\log Z}{\partial(-\beta B)} \\
=& \frac{\partial f}{\partial B} \\
=& -\frac{\mu}{2}\frac{\sinh\frac{\beta\mu B}{2}}{\cosh\frac{\beta\mu B}{2}} \\
=& -\frac{\mu}{2}\tanh\frac{\beta\mu B}{2}
\end{aligned}$$

よって帯磁率 χ は

$$\begin{aligned}\chi =&\left.\frac{\partial m}{\partial B}\right|_{B=0}\\ =&-\frac{\mu}{2}\frac{\beta\mu}{2}\left.\frac{1}{\cosh^2\frac{\beta\mu B}{2}}\right|_{B=0}\\ =&-\frac{\mu^2}{4}\beta\propto\frac{1}{T}\end{aligned}$$

この $1/T$ の温度依存性は孤立スピン系の特徴と考えられキュリー則としてよく知られている。

10 平均場近似による相転移

10.1 平均場または分子場近似

任意次元の Ising 模型を考えよう。

$$H =\mu B\sum_i S_i^z - J\sum_{\langle ij\rangle} S_i^z S_j^z$$

ただし各サイトのまわりには z このサイトがあるとしよう (配位数 z). ここで i サイト周りのスピン $S_j^z,\ j\in\langle ij\rangle$ をその期待値

$$\bar{S} =\langle S_j^z\rangle$$

で置き換えよう。さらにここで $\langle S_j^z\rangle$ は j に依存しないとする。つまり

$$\begin{aligned}-J\sum_{\langle ij\rangle} S_i^z S_j^z \approx&-J\sum_i S_i^z\sum_{j\in\langle ij\rangle}\langle S_j^z\rangle\\ =&-Jz\bar{S}\sum_i S_i^z\end{aligned}$$

と近似するわけである。よって

$$\begin{aligned}H \approx&H_{\mathrm{MF}}\\ H_{\mathrm{MF}} =&\mu B\sum_i S_i^z - J\bar{S}z\sum_i S_i^z\\ =&\mu B_{\mathrm{eff}}\sum_i S_i^z\\ B_{\mathrm{eff}} =&B-\frac{Jz}{\mu}\bar{S} = B-\frac{Jz}{\mu^2}m\\ m =&\mu\bar{S}\end{aligned}$$

これは孤立スピンが実効的外場 (分子場) B_{eff} の中に存在することに対応する。

10.2 セルフコンシステントな解と臨界点

孤立スピンの問題は既に解析したのでそれをもちいてまずスピンあたりの自由エネルギーは

$$\bar{f}_{\mathrm{MF}} = -\frac{1}{\beta}\log\left(2\cosh\frac{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{2}\right)$$

となり、磁化は

$$\begin{aligned} m =& \frac{\partial f}{\partial B_{\mathrm{eff}}} = -\frac{\mu}{2}\tanh\frac{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{2} \\ =& -\frac{\mu}{2}\tanh\frac{\beta\mu}{2}\left(B - \frac{Jz}{\mu^2}m\right) \end{aligned}$$

とも書けるがこれはセルフコンシステントな条件をあたえる。

まず磁場なし $B = 0$ の時、

$$m = \frac{\mu}{2}\tanh\frac{\beta Jz}{2\mu}m$$

これは以下のグラフから

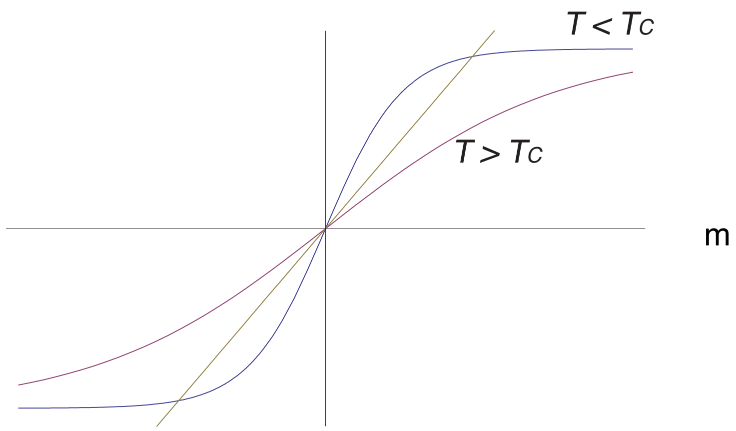

図 1: セルフコンシストな解の存在について

$$\frac{\mu}{2}\frac{\beta Jz}{2\mu} \geq \frac{\beta Jz}{4}1$$

であれば $m \neq 0$ の解を持つ。すなわち

$$\begin{aligned} T <& T_C \\ k_B T_C =& \frac{Jz}{4} \end{aligned}$$

であれば非自明な磁化をもつこととなる。

ここでの磁化 m はこの 相転移 (phase transition) を特徴的づけると考えられ、この相転移の 秩序変数 (order parameter) とよばれる。

平均場近似内での取り扱いではあるが、これは高温相で系が持っていた

$$m \rightleftarrows -m$$

という対称性が低温相では存在しないことを示唆し、一般的観点からハミルトニアンの持つ対称性を秩序変数が持たないことを指す 自発的対称性の破れ (Spontaneous symmetry breaking) とよばれる重要な概念の現れである。

10.3 平均場近似での臨界現象

一般に相転移点においては特徴的長さスケールが無限大になることに対応して物理量に発散的振る舞いがみられる。その振る舞いは典型的長さが無限大となるため系のミクロスコピックな構造によらず、物理系の対称性、自由度、次元等、極めて基本的な性質のみによりそれらは決定されると考えられる。これが臨界点における 普遍性 (Universality) とよばれる重要な概念である。この臨界現象に関して平均場近似の範囲内で以下少し詳しく議論しよう。

- T_C 以下の磁化の臨界現象

  $B=0$ として $T<T_C$, $(T\approx T_C)$ のとき、[1]

$$\begin{aligned}
m =& \frac{\mu}{2}\tanh\frac{\beta Jz}{2\mu}m \\
\approx& \frac{\mu}{2}\left(\frac{\beta Jz}{2\mu}m-\frac{1}{3}\big(\frac{\beta Jz}{2\mu}m\big)^3\right) \\
=& \frac{\beta}{\beta_C}m-\frac{(\beta Jz)^3}{48}m^3 \\
m \approx& C\big(\frac{\beta}{\beta_C}-1\big)^{1/2} \\
\approx& C'\left(\frac{T_C-T}{T_C}\right)^{\gamma},\quad \gamma=\frac{1}{2}
\end{aligned}$$

- $T>T_C$(臨界温度以上) での帯磁率の臨界現象

[1] $\tanh x \approx x-\frac{1}{3}x^3$

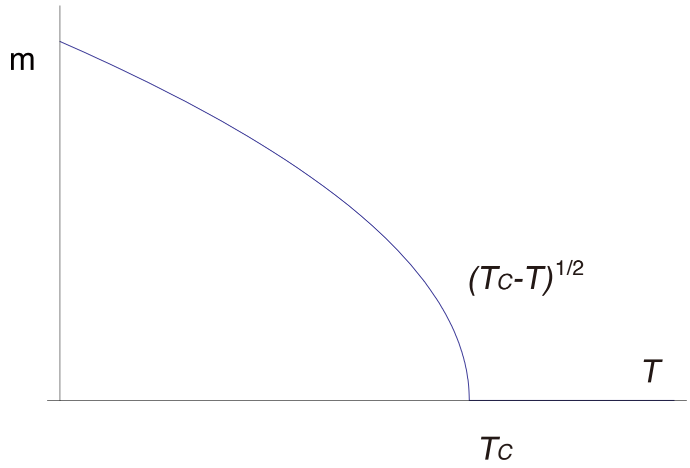

図 2: 磁化の臨界現象

B と m が十分小さいとき[2]

$$\chi = -\left.\frac{dm}{dB}\right|_{B=0} \approx \left(\frac{T-T_C}{T_C}\right)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1$$

- 臨界点直上での磁化の臨界現象

2

$$\begin{aligned}
m =& -\frac{\mu}{2}\tanh\frac{\beta\mu}{2}(B - \frac{Jz}{\mu^2}m) \\
\approx& -\frac{\mu^2}{4}\beta(B - \frac{Jz}{\mu^2}m) = -\frac{\mu^2}{4}\beta B + \frac{Jz}{4}\beta m \\
\approx& -\frac{\mu^2}{4}\beta_C B + \frac{\beta}{\beta_C}m \\
\left(\frac{\beta}{\beta_C} - 1\right)m =& CB \\
m \approx& \left(\frac{T-T_C}{T_C}\right)^{-1} B \\
\chi = -\left.\frac{dm}{dB}\right|_{B=0} \approx& \left(\frac{T-T_C}{T_C}\right)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1
\end{aligned}$$

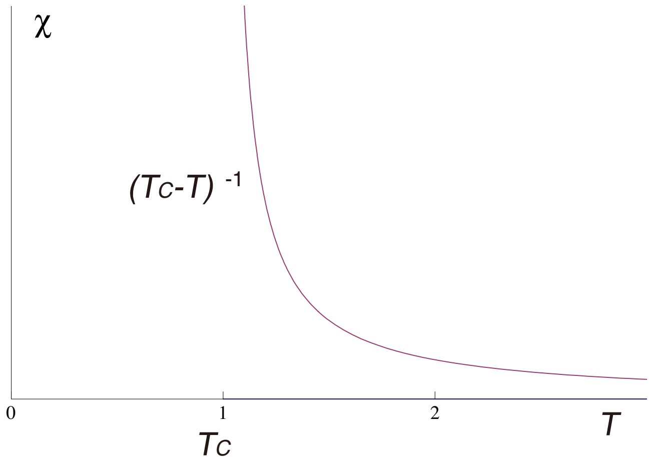

図 3: 帯磁率の臨界現象

こんどは臨界点 $\beta = \beta_C = 4/(Jz)$ として $m,\ B$ が十分小さいとして

$$\begin{aligned}
m =& -\frac{\mu}{2}\tanh\frac{\beta_C\mu}{2}(B-\frac{Jz}{\mu^2}m) = -\frac{\mu}{2}\tanh\left(\frac{\beta_C\mu}{2}B-\frac{\beta_C Jz}{2\mu}m\right)\\
=& -\frac{\mu}{2}\tanh\left(\frac{\beta_C\mu}{2}B-\frac{2m}{\mu}\right)\\
\approx& -\frac{\mu}{2}\left\{\frac{\beta_C\mu}{2}B-\frac{2m}{\mu}-\frac{1}{3}(\frac{\beta_C\mu}{2}B-\frac{2m}{\mu})^3\right\}\\
\approx&\frac{\beta_C\mu^2}{4}B+m-\frac{1}{6}\frac{m^3}{\mu^2}\\
B\approx& m^3 = m^\delta,\quad \delta = 3
\end{aligned}$$

以上の β,γ,δ　等を 臨界指数 (critical exponents) と呼ぶ。

11 1次元Ising模型

11.1 転送行列

相互作用するもっとも簡単な模型として次の Ising 模型を考えよう。

$$
\begin{aligned}
H =& H^0 + H^I \\
H^0 =& \mu B \sum_k S_k^z \\
H^I =& -J \sum_k S_k^z S_{k+1}^z
\end{aligned}
$$

ただし全スピンの数は　N とし系には周期的境界条件をおき $S_{N+1}^z = S_1^z$ としよう。

まず系の分配関数が以下のように書けることに注意しよう。

$$
\begin{aligned}
Z_N =& \mathrm{Tr}_{\{S_k\}} e^{-\beta H} \\
=& \mathrm{Tr}_{S_1=\pm 1/2} \cdots \mathrm{Tr}_{S_N=\pm 1/2} \ \exp\{-\beta \sum_k (-J S_k^z S_{k+1}^z + \frac{\mu B}{2}(S_k^z + S_{k+1}^z)\} \\
=& \mathrm{Tr}_{S_1=\pm 1/2} \cdots \mathrm{Tr}_{S_N=\pm 1/2} \ T_{S_1 S_2} T_{S_2 S_3} \cdots T_{S_{N-1} S_N} T_{S_N S_1} \\
=& \mathrm{Tr}\, \boldsymbol{T}^N
\end{aligned}
$$

ここで T_{ab} は <u>転送行列</u> (transfer matrix) と呼ばれる 2×2 行列の (ab) 要素で以下のように定義される。

$$
\begin{aligned}
T_{ab} =& \exp\{\beta J ab - \frac{\beta \mu B}{2}(a+b)\}, \quad a, b = \pm \frac{1}{2} \\
\boldsymbol{T} =& \begin{pmatrix} e^{K-h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K+h} \end{pmatrix} \\
K =& \frac{\beta J}{4} \\
h =& \frac{\beta \mu B}{2}
\end{aligned}
$$

この転送行列は実対称行列だから 2 つの実固有値 $\lambda_\pm$ をもち $(\lambda_- \le \lambda_+)$ これを用いれば [3]

$$
Z_N = e^{-\beta f_N} = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \{1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^N\}
$$

[3] あるユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ で

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{T} =& \boldsymbol{U}\boldsymbol{D}\boldsymbol{U}^\dagger, \ \boldsymbol{D} = \mathrm{diag}(\lambda_+, \lambda_-) \\
\mathrm{Tr}\, \boldsymbol{T}^N =& \mathrm{Tr}\, \boldsymbol{U}\boldsymbol{D}^N \boldsymbol{U} = \mathrm{Tr}\, \boldsymbol{U}\boldsymbol{U}\boldsymbol{D}^N = \mathrm{Tr}\, \boldsymbol{D}^N
\end{aligned}
$$

よって

$$\bar{f} = \lim_{N\to\infty} \frac{f_N}{N} = -\frac{1}{\beta} \log \lambda_+$$

ここに

$$\begin{aligned}\det(\boldsymbol{T} - \lambda \boldsymbol{I}) =&(e^{K-h} - \lambda)(e^{K+h} - \lambda) - e^{-2K} \\ =&\lambda^2 - 2\lambda e^K \cosh h - 2\sinh 2K = 0\end{aligned}$$

より [4]

$$\begin{aligned}\lambda_\pm =&e^K \big(\cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}} \big) \\ \bar{f} =& -\frac{1}{\beta} \big\{ K + \log \big(\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}} \big) \big\}\end{aligned}$$

11.2 物理量

- 内部エネルギー

$$\begin{aligned}U =&\langle H \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}\, H e^{-\beta H} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \\ =&\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta f)\end{aligned}$$

[4]

$$\begin{aligned}\lambda_\pm =&e^K \cosh h \pm \sqrt{e^{2K} \cosh^2 h - e^{2K} + e^{-2K}} \\ =&e^K \big(\cosh h \pm \sqrt{\cosh^2 h - 1 + e^{-4K}} \big) \\ =&e^K \big(\cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}} \big)\end{aligned}$$

特に磁場が無いときには[5]

$$\bar{f} = -\frac{1}{\beta}\log 2\cosh K$$
$$e = \lim_{N\to\infty}\frac{E}{N} = -\frac{J}{4}\tanh K$$

- 比熱

よって比熱は

$$\begin{aligned}\frac{\partial e}{\partial T} =& -\frac{J}{4}\frac{\partial K}{\partial T}\frac{\partial}{\partial K}\tanh K\\ =& \frac{J}{4}\frac{1}{kT^2}\cosh^2 K\end{aligned}$$

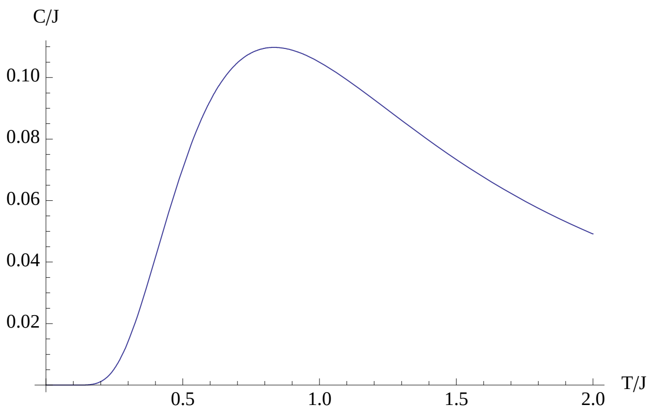

図 4: 比熱

- 磁化

5

$$\begin{aligned}\bar{f} =& -\frac{1}{\beta}(K + \log(1 + e^{-2K}) = -\frac{1}{\beta}(K + \log(e^{-K}(e^{K} + e^{-K}))\\ =& -\frac{1}{\beta}\log 2\cosh K\\ \frac{E}{N} \to& -\frac{\partial}{\partial\beta}\log 2\cosh K\\ =& -\frac{\partial K}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial K}\log 2\cosh K\\ =& -\frac{J}{4}\tanh K\end{aligned}$$

単位スピンあたりの磁化 m は自由スピンの場合と同様に以下のように計算できる。[6]

$$
\begin{aligned}
m =& \frac{\partial \bar{f}}{\partial B} = \frac{\beta\mu}{2}\frac{\partial \bar{f}}{\partial h} \\
=& -\frac{\mu}{2}\frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}}
\end{aligned}
$$

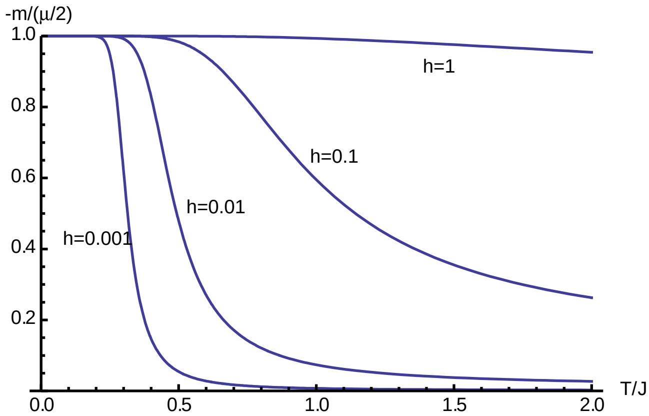

図 5: 磁化

これより、

$$
\begin{aligned}
\lim_{h\to 0}\lim_{T\to 0} m =& -\frac{\mu}{2}\lim_{h\to 0}\frac{\sinh h}{|\sinh h|} = -\frac{\mu}{2}\,\mathrm{sgn}\, h \\
\lim_{T\to 0}\lim_{h\to 0} m =& 0
\end{aligned}
$$

- 帯磁率

[6]

$$
\begin{aligned}
m =& \frac{\partial \bar{f}}{\partial B} = \frac{\beta\mu}{2}\frac{\partial \bar{f}}{\partial h} \\
=& -\frac{\mu}{2}\frac{\sinh h + \frac{2\sinh h\cosh h}{2\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}}}{\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}} \\
=& -\frac{\mu}{2}\frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}}
\end{aligned}
$$

帯磁率も同様に計算できてよって[7]

$$\begin{aligned}\chi =& -\frac{\partial m}{\partial B}\Big|_{B=0} = -\frac{\beta\mu}{2}\frac{\partial m}{\partial h}\Big|_{h=0}\\ =&\frac{\mu^2}{4}\frac{1}{k_BT}\exp(\frac{2}{k_BT})\end{aligned}$$

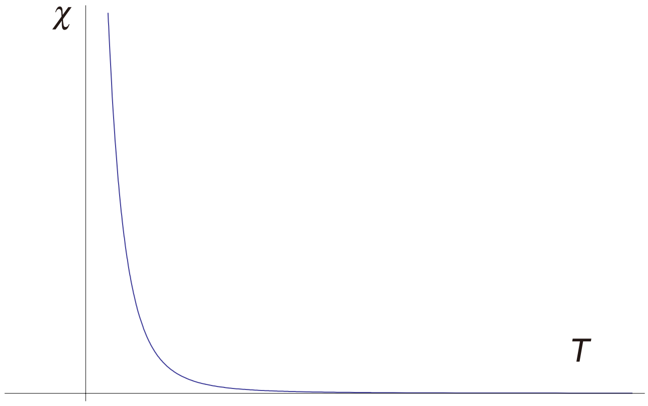

図 6: 帯磁率

12 ランダウの 2 次相転移の理論

12.1 Legendre 変換

上記のスピンの例では

$$e^{N\beta\bar{f}} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}$$

7

$$\begin{aligned}m =& -\frac{\mu}{2}(1+e^{-4K}\sinh^{-2}h)^{-1/2}\\ \frac{\partial m}{\partial h} =& -\frac{\mu}{2}(-1/2)(1+e^{-4K}\sinh^{-2}h)^{-3/2}(-2e^{-4K})\sinh^{-3}h\cosh h\\ =& -\frac{\mu}{2}e^{-4K}(1+e^{-4K}\sinh^{-2}h)^{-3/2}\sinh^{-3}h\cosh h\\ =& -\frac{\mu}{2}e^{-4K}(\sinh^2 h+e^{-4K})^{-3/2}(\sinh^{-2}h)^{-3/2}\sinh^{-3}h\cosh h\\ =& -\frac{\mu}{2}e^{-4K}(\sinh^2 h+e^{-4K})^{-3/2}\cosh h\\ \frac{\partial m}{\partial h}\Big|_{h=0} =& -\frac{\mu}{2}e^{2K}\end{aligned}$$

として

$$m =\frac{\partial \bar{f}}{\partial B}$$

ここで $\bar{f}(B)$ は B の関数、すなわち

$$d\bar{f} =\frac{\partial \bar{f}}{\partial B}dB$$

そこで Legendre 変換により

$$\mathcal{F} =f(B) - mB$$

とすれば $\mathcal{F}$ は $\mathcal{F}(m, B)$ と (m, B) の関数と思える。そこでその微小変化を考えると

$$\begin{aligned} d\mathcal{F} =& d\bar{f} - mdB - Bdm \\ =& \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial B} - m\right)dB - Bdm \\ =& - Bdm \end{aligned}$$

すなわち $\mathcal{F}$ は B には依存せず, $\mathcal{F} = \mathcal{F}(m)$ と m のみの関数。さらに

$$B = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m}$$

12.2 相転移の Landau 理論

よって外場の無いとき $B = 0$ として

$$\frac{d\mathcal{F}}{dm} =0$$

が関数 $\mathcal{F}$ が与えられたとき、秩序変数である磁化 m を定める関係式となる。

この $\mathcal{F}(m)$ が相転移を一般に定める解析関数であると考え、一般的な考察を進めてみよう。系の $m \rightleftarrows -m$ の Z_2 対称性を $\mathcal{F}$ にも要求して m についての偶関数であるとするとそのもっとも簡単な形として

$$\mathcal{F}(m) =am^2 + bm^4$$

が考えられる。$m \to \infty$ で $\mathcal{F} \to +\infty$ を仮定すれば $b > 0$ となるが、一般には a は正にも負にもなりうる。

$$m = \begin{cases} \text{finite} & T < T_C \\ 0 & T > T_C \end{cases}$$

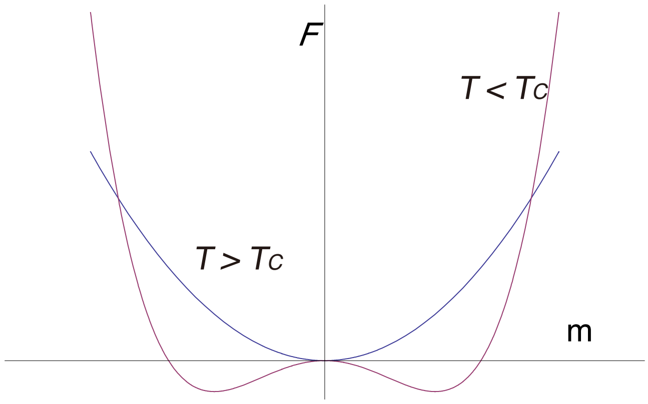

図 7: 2 次転移のエネルギー関数

であるためには下図より

$$m = \begin{cases} a < 0 & T < T_C \\ a > 0 & T > T_C \end{cases}$$

でなければならない。よって、転移点近傍で

$$\begin{aligned} b =& \text{const.} \\ a =& a_0(T - T_C),\ a_0 > 0 \end{aligned}$$

と書ける。これより

$$\frac{d\mathcal{F}}{dm} = 2am + 4bm^3 = 0$$

から低温相 $T < T_C$ で、

$$\begin{aligned} m =& \sqrt{-\frac{a}{2b}} \\ =& C\sqrt{T - T_C}, \quad C = \sqrt{\frac{a_0}{2b}} \end{aligned}$$

これは平均場の臨界指数を与える。

より詳しくは秩序変数の空間的揺らぎを取り込むことでより精密な議論がなされる。

なお高温相 $T > T_C$ では

$$m = 0$$

であり、臨界点 T_C で秩序変数 m がゼロから連続に有限に立ち上がる。ここで、m は $\bar{f}$ の磁場に関する 1 階微分であったことから 2 階微分に不連続が生じる。こ

れをもってこの相転移の次数が 2 であるといい、この相転移を 2 次相転移、もしくは秩序変数が連続に変化することから連続転移と呼ぶ。

更に Z_2 対称性を保ち $b<0$ の以下のような場合を考えよう。$c>0$

$$\mathcal{F} = am^2/2 + bm^4/4 + cm^6/6$$

このとき自由エネルギーは図のように変化し、臨界点にて最小を与える秩序変数が不連続に変化する。これを前述の連続転移 (2 次転移) に対して 1 次転移とよぶ。

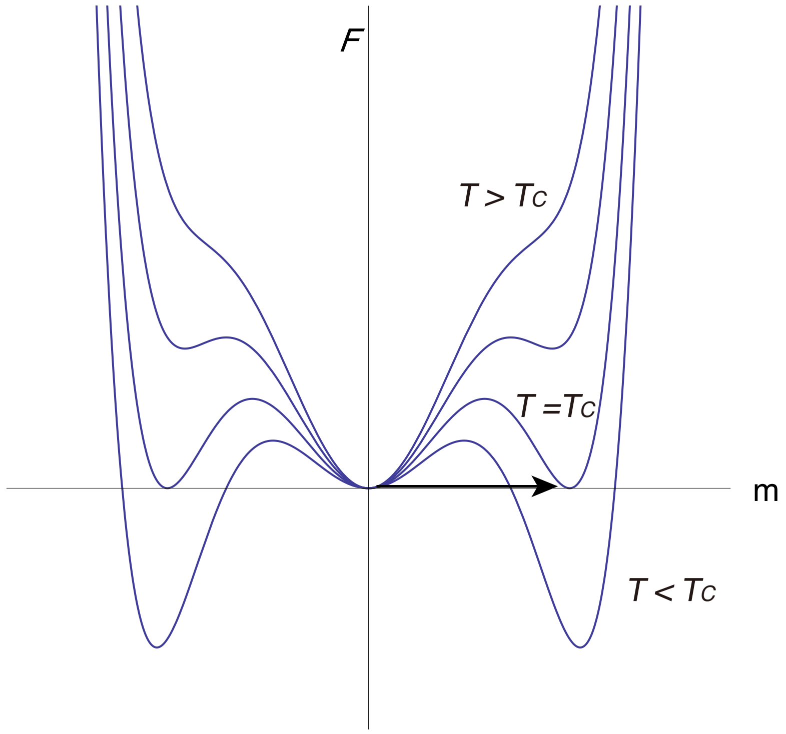

図 8: 1 次転移のエネルギー関数

第 IV 部
揺らぎの物理

13　統計集団における揺らぎ

まず、カノニカル集団を考えたとき、エネルギーは熱浴とのやりとりがあり、確定量ではなく分布する。ここで

$$
\begin{aligned}
Z &= \mathrm{Tr} e^{-\beta H} \\
Z' &= \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\mathrm{Tr} H e^{-\beta H} = -Z\langle H\rangle \\
Z'' &= \mathrm{Tr} H^2 e^{-\beta H} = Z\langle H^2\rangle
\end{aligned}
$$

よって

$$
\begin{aligned}
(\delta E)^2 &= \langle (H-\langle H\rangle)^2\rangle = \langle H^2 - 2H\langle H\rangle + \langle H\rangle^2\rangle = \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 \\
&= \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2
\end{aligned}
$$

一方

$$
\begin{aligned}
E &= \langle H\rangle = \mathrm{Tr}\rho H = Z^{-1}\mathrm{Tr} e^{-\beta H} H = Z^{-1}(-)\frac{\partial}{\partial \beta}\mathrm{Tr} e^{-\beta H} = -\frac{Z'}{Z} \\
\frac{\partial E}{\partial \beta} &= \frac{-Z''Z + Z'Z'}{Z^2} = -\langle (\delta E)^2\rangle
\end{aligned}
$$

ここで C_V を粒子あたりの比熱とすれば

$$
\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{dT}{d\beta}\frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{\beta^2} C_V N
$$

よって

$$
\begin{aligned}
h &= \frac{H}{N} \\
\langle (\delta h)^2\rangle &= \frac{1}{N} C_V \beta^2
\end{aligned}
$$

これは比熱が $\mathcal{O}(1)$ なら熱力学的極限で揺らぎがゼロとなることを示す。これをミクロカノニカル集団とカノニカル集団の同等性とよぶ。

14 ブラウン運動

14.1 ランジュバン方程式

質量 m のランダム力 $F_R(t)$ による 1 次元のブラウン運動を考えよう。ただし速度 v の粒子には、摩擦力 $-\gamma v$ が働くとする。またランダム力は記憶をもたないいわゆるホワイトノイズであり、$\langle\rangle$ をランダム平均として

$$\langle F_R(t)F_R(t')\rangle = 2M\delta(t-t')$$

とする。運動方程式は

$$m\dot{v} = -\gamma v + F_R(t)$$

と書けるが、これをランジュバン方程式とよぶ。　ここで、まず摩擦力が、十分大きく、慣性質量が無視できるような場合を考えよう。

$$|m\dot{v}| << |\gamma v|$$

である。この時、運動方程式は

$$\gamma v = \gamma\dot{x} = F_R(t)$$

だから、$x(0)=0$ と原点にとって、形式的に $[0,t]$ で積分して

$$x(t) = \gamma^{-1}\int_0^t dsF_R(s)$$

よって

$$\begin{aligned}\langle\big[x(t)\big]^2\rangle &= \gamma^{-2}\int_0^t ds\int_0^t ds'\langle F_R(s)F_R(s')\rangle = \frac{2M}{\gamma^2}t \equiv 2Dt\\ D &= \frac{M}{\gamma^2}\end{aligned}$$

となる。これは等速度運動なら $\langle\big[x(t)\big]^2\rangle \propto t^2$ であるから、なかなか進まない運動を表し、ブラウン運動、酔歩とよばれる。この振る舞いはこの種の拡散運動に特有で $D=\frac{M}{\gamma^2}$ は拡散定数と呼ばれる。

14.2 アインシュタインの関係式

次に慣性質量も考え、運動方程式を

$$\begin{aligned}\dot{v}+\kappa v &= f(t)\\ \kappa &= \frac{\gamma}{m}\\ f(t) &= \frac{1}{m}F_R(t)\\ \langle f(t)f(t')\rangle &= \frac{2M}{m^2}\delta(t-t')\end{aligned}$$

と書けば、その斉次解は、C を定数として

$$v(t) = e^{-\kappa t}C$$

だから定数変化法によれば $C=C(t)$ と関数として特解を $v=C(t)e^{-\kappa t}$ とおいて

$$e^{-\kappa t}\dot{C} = f$$

よって

$$C(t) = \int_0^t ds f(s)e^{\kappa s}$$

となる。つまり時刻 t で $v(0)$ となる運動方程式の解は

$$v(t) = e^{-\kappa t}v(0)+e^{-\kappa t}\int_0^t ds f(s)e^{\kappa s} = e^{-\kappa t}v(0)+\int_0^t ds f(s)e^{-\kappa(t-s)}$$

と与えられる。

これから $\langle\big[v(t)\big]^2\rangle$ を計算しよう。ここで、時刻 0 以降のランダム力と $v(0)$ は無相関であるから、$s>0$ では、$\langle v(0)f(s)\rangle=0$ であることを用いると、

$$\begin{aligned}\langle\big[v(t)\big]^2\rangle &= e^{-2\kappa t}\langle\big[v(0)\big]^2\rangle+\int_0^t ds\int_0^t ds'\langle f(s)f(s')\rangle e^{-\kappa(2t-s-s')}\\ &= e^{-2\kappa t}\langle\big[v(0)\big]^2\rangle+\frac{2M}{m^2}\int_0^t ds\, e^{-2\kappa(t-s)}\\ &= e^{-2\kappa t}\langle\big[v(0)\big]^2\rangle+\frac{2M}{m^2}\frac{1}{2\kappa}e^{-2\kappa(t-s)}\Big|_0^t\\ &= e^{-2\kappa t}\langle\big[v(0)\big]^2\rangle+\frac{2M}{m^2}\frac{1}{2\kappa}(1-e^{-2\kappa t})\end{aligned}$$

よって十分時間が経過し、時刻 $t=0$ の履歴をわすれた $\kappa t\gg 1$ のとき

$$\langle\big[v(t)\big]^2\rangle = \frac{M}{m\gamma}$$

となる。ここで、エネルギー等分配則

$$\frac{1}{2}m\langle\big[v(t)\big]^2\rangle = \frac{1}{2}k_BT$$

を用いれば,

$$M = \gamma k_BT$$

これは、ランダム力である揺動と散逸が関連することを意味し揺動散逸定理の基本的な形を意味する。また、これを拡散定数でかけば、

$$D = \frac{k_BT}{\gamma}$$

となる。よって拡散定数は質量によらず、散逸力である摩擦と温度のみで定まる。これを アインシュタインの関係式 と呼ぶ。

続いて粒子の位置についての議論を進めよう。$\dot{x}(t) = v(t)$ をもう一度積分すれば

$$x(t) \;=\; x(0) + \int_0^t d\tau v(0) e^{-\kappa\tau} + \int_0^t d\tau \int_0^\tau ds\, f(s) e^{-\kappa(\tau - s)}$$

積分の順序を変えると図に注意して積分領域は $\tau : s \to t,\ s : 0 \to t$ となるので [8]

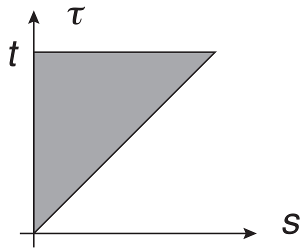

図 9: 積分領域

$$\begin{aligned} x(t) &= x(0) + v(0)\frac{1 - e^{-\kappa t}}{\kappa} + \int_0^t ds\, f(s) \int_s^t d\tau\, e^{-\kappa(\tau - s)} \\ &= x(0) + v(0)\frac{1 - e^{-\kappa t}}{\kappa} + \frac{1}{\kappa}\int_0^t f(s)(1 - e^{-\kappa(t-s)}) \end{aligned}$$

ここで $\delta x(t) - x(t) - x(0)$ とすれば $\langle v(0) f(s)\rangle = 0$ だから

$$\begin{aligned} \langle (\delta x)^2 \rangle &= \frac{(1 - e^{-\kappa t})^2}{\kappa^2} \langle \big[v(0)\big]^2 \rangle \\ &\quad + 2\frac{1 - e^{-\kappa t}}{\kappa^2} v(0) \int_0^t ds\, (1 - e^{-kp(t-s)}) \langle v(0) f(s) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{\kappa^2} \int_0^t ds \int_0^t ds'\, \langle f(s) f(s') \rangle (1 - e^{-\kappa(t-s)})(1 - e^{-\kappa(t-s')}) \\ &= \frac{(1 - e^{-\kappa t})^2}{\kappa^2} \langle \big[v(0)\big]^2 \rangle + \frac{2M}{\kappa^2 m^2} \int_0^t ds\, (1 - e^{-\kappa(t-s)})^2 \\ &= \frac{(1 - e^{-\kappa t})^2}{\kappa^2} \langle \big[v(0)\big]^2 \rangle + \frac{2M}{\kappa^2 m^2} \left[t - 2\frac{1 - e^{-\kappa t}}{\kappa} + \frac{1 - e^{-2\kappa t}}{2\kappa} \right] \end{aligned}$$

8

$$\int_s^t d\tau\, e^{-\kappa(\tau - s)} \;=\; \left.\frac{e^{-\kappa(\tau - s)}}{-\kappa}\right|_s^t = \frac{1 - e^{-\kappa(t-s)}}{\kappa}$$

ここで $M = \gamma k_B T$ と $\langle v^2 \rangle = \dfrac{k_B T}{m}$ を代入すれば

$$\begin{aligned}
\langle (\delta x)^2 \rangle &= \frac{(1-e^{-\kappa t})^2}{\kappa^2}\frac{k_B T}{m} + \frac{2\gamma k_B T}{\kappa^2 m^2}\left[t - 2\frac{1-e^{-\kappa t}}{\kappa} + \frac{1-e^{-2\kappa t}}{2\kappa}\right] \\
&= \frac{k_B T}{m\kappa^2}\left[(1-e^{-\kappa t})^2 + 2\kappa t - 4(1-e^{-\kappa t}) + 1 - e^{-2\kappa t}\right] \\
&= \frac{2k_B T}{m\kappa^2}(\kappa t + e^{-\kappa t} - 1)
\end{aligned}$$

となる。よって $t \to \infty$ で、

$$\langle (\delta x)^2 \rangle \ \to \ 2\frac{k_B T}{m\kappa}t = 2\frac{k_B T}{\gamma}t = 2Dt$$

より拡散定数は

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}$$

となる。これは以前の議論と整合的である。

14.3 相関関数

前節での結果からいわゆる相関関数は時刻 $t = 0$ の速度とそれ以降のランダム力 $F_R(t),\ t > 0$ とは無相関であるから $\langle v(0) F_R(t) \rangle = 0$ に注意して、以下のように評価される。

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \langle [v(0)]^2 \rangle e^{-\kappa(t+t')} + \int_0^t ds \int_0^{t'} ds' e^{-\kappa[(t-s)+(t'-s')]} \langle f(s) f(s') \rangle$$

よって十分時間がたてば $e^{-\kappa(t+t')} \approx 0$ と考えられるので，この近似の下で $t_> = \max(t, t'),\ t_< = \min(t, t')$ と書けば

$$\begin{aligned}
\langle v(t)v(t') \rangle &= \int_0^{t_>} ds_> \int_0^{t_<} ds_<\, e^{-\kappa[(t_> + t_< - s_> - s_<)]} \langle f(s_>) f(s_<) \rangle \\
&= 2\frac{M}{m^2}\int_0^{t_<} ds_<\, e^{-\kappa[(t_> + t_< - 2s_<)]} \\
&= 2\frac{M}{m^2}\frac{1}{2\kappa} e^{-\kappa[(t_> + t_< - 2s_<)]}\Big|_0^{t_<} \\
&= \frac{M}{m^2\kappa} e^{-\kappa|t-t'|} = \frac{M}{m\gamma} e^{-\kappa|t-t'|}
\end{aligned}$$

となる。これを

$$\langle v(t)v(t') \rangle = C(t-t')$$

とかいて時間領域での相関関数としたとき、

$$C(t) \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} \widetilde{C}(\omega)$$

で周波数領域での相関関数 $\widetilde{C}(\omega)$ を定義する。ここで

$$\delta(t) \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t}$$

に注意して

$$\begin{aligned}
\widetilde{C}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} C(t) \\
&= \frac{M}{m\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} e^{-\kappa|t|} \\
&= \frac{M}{m\gamma} \left[\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{-i\omega t} e^{\kappa t} + \int_{0}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} e^{-\kappa t} \right] \\
&= \frac{M}{m\gamma} \left[\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{(-i\omega+\kappa)t} + \int_{0}^{\infty} dt\, e^{(-i\omega-\kappa)t} \right] \\
&= \frac{M}{m\gamma} \left[\frac{1}{-i\omega+\kappa} - \frac{1}{-i\omega-\kappa} \right] = \frac{M}{m\gamma} \left[\frac{1}{\kappa - i\omega} + \frac{1}{\kappa + i\omega} \right] \\
&= \frac{M}{m\gamma} \frac{2\kappa}{\omega^2+\kappa^2} \\
&= \frac{2M}{m^2} \frac{1}{\omega^2+\kappa^2}
\end{aligned}$$

となる。

14.4 応答関数

次に確定した外力 $F(t)$ のもとでの速度 $v(t)$ を求めよう。ただし初期条件として

$$v(-\infty) \;=\; 0$$

としよう。

$$\begin{aligned}
\left[m\frac{d}{dt} + \gamma \right] v(t) &= F(t) \\
v(-\infty) &= 0
\end{aligned}$$

そこで、この初期条件を満たす次の解（グリーン関数）をもとめよう。

$$\begin{aligned}
\left[m\frac{d}{dt} + \gamma \right] G(t) &= \delta(t) \\
G(-\infty) &= 0
\end{aligned}$$

これは $t \neq 0$ で斉次方程式をみたすので，区分的に斉次方程式の解 $e^{-\kappa t}C$ とかける。特に初期条件 $v(-\infty) = 0$ より

$$G(t) = \begin{cases} e^{-\kappa t}C_+ & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

となる。微分方程式を $[-0, +0]$ で積分して

$$G(+0) - G(-0) = \frac{1}{m}$$

となるから $C = 1$ ときまる。すなわち

$$G(t) = \begin{cases} \frac{1}{m}e^{-\kappa t} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

となる。この解はインパルス応答関数とも呼ばれる。よって重ね合わせの原理から

$$\begin{aligned} v(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} ds\, G(t-s)F(s) \\ &= \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{t} ds\, e^{-\kappa(t-s)}F(s) \end{aligned}$$

これは、時刻 t の $v(t)$ には $s < 0$ の $F(s)$ のみが関与するとの意味で、因果律をあらわす。

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} G(\omega)$$

として

$$\begin{aligned} G(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} G(t) \\ &= \frac{1}{m}\int_{0}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t} e^{-\kappa t} \\ &= \frac{1}{m}\frac{1}{\kappa + i\omega} e^{-(\kappa+i\omega)t}\Big|_{0}^{+\infty} \\ &= \frac{1}{m}\frac{1}{\kappa + i\omega} = \frac{1}{m}\frac{i}{\omega - i\kappa} = \frac{1}{m}\frac{i\omega + \kappa}{\omega^2 + \kappa^2} \end{aligned}$$

ここで $+\infty$ の寄与がゼロとなる条件のみを考え $t = -\infty$ が無関係であることは、因果律に起因し、これより $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ で $G(\omega)$ は正則であることとなる。

また、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega}\mathrm{Im}\, G(\omega) &= \frac{1}{m}\frac{1}{\omega^2 + \kappa^2} \\ \widetilde{C}(\omega) &= \frac{2M}{m^2}\frac{1}{\omega^2 + \kappa^2} \end{aligned}$$

ここで、相関時間 $\tau = 1/\kappa$ を用いて、速度に共役な力を $F' = F\tau$ とすれば、F' による速度の応答関数 $G' = G/\tau = \kappa G$ となる。これに関して

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{\omega}\mathrm{Im}\, G'(\omega) &= \frac{\kappa}{m}\frac{1}{\omega^2+\kappa^2} = \frac{\gamma}{m^2}\frac{1}{\omega^2+\kappa^2} \\
\widetilde{C}(\omega) &= \frac{2M}{\gamma}\mathrm{Im}\, G'(\omega) \\
&= \frac{2k_BT}{\omega}\mathrm{Im}\, G'(\omega)
\end{aligned}
$$

この相関関数と（共役量に関する）応答関数の関係もまた揺動散逸定理, Fluctuation-dissipation theorem (FDT) と呼ばれる。（相関関数が揺らぎを表し、応答関数は散逸を記述する）

14.5 因果律とクラマース・クローニッヒの関係

物理系のおいて入力に対して出力が線形の応答をする場合を考えよう。つまり、入力 $f_i(t)$ に対して出力が $g_i(t)$ となる場合、c_i を定数として入力 $\sum_i c_i$ に対しての出力は $\sum_i c_i g(t)$ となるのである。

ここで前節の例の用に入力が $\delta(t)$ の時の出力を $\chi(t)$ としてインパルス応答と呼ぼう。よって一般の入力 $f(t)$ に関する応答は

$$
\begin{aligned}
f(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(\tau)\delta(t-\tau) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(t-\tau)\delta(\tau)
\end{aligned}
$$

と書けば、線形性より

$$
\begin{aligned}
g(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(\tau)\chi(t-\tau) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(t-\tau)\chi(\tau)
\end{aligned}
$$

ここで因果律から時刻 t における結果 $g(t)$ には、それより過去の原因 $f(t')$, $t' < t$ しか寄与しないので

$$
\begin{aligned}
g(t) &= \int_{-\infty}^{t} d\tau f(\tau)\chi(t-\tau) \\
&= \int_{0}^{\infty} d\tau f(t-\tau)\chi(\tau)
\end{aligned}
$$

となる。これは

$$
\chi(t) = 0, \qquad t < 0
$$

であることを意味するが、$t = 0$ における $\delta(t)$ に対する応答が $\chi(t)$ であるから、これは因果律から当然である。

なお f, g, χ のフーリエ変換を

$$
\begin{aligned}
\tilde{f}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} f(t) \\
\tilde{g}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} g(t) \\
\tilde{\chi}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} \chi(t)
\end{aligned}
$$

とすれば

$$
\begin{aligned}
f(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{i\omega t} \tilde{f}(\omega) \\
g(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{i\omega t} \tilde{g}(\omega) \\
\chi(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{i\omega t} \tilde{\chi}(\omega)
\end{aligned}
$$

であって

$$
\begin{aligned}
\tilde{g}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, f(\tau)\chi(t-\tau) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\omega'\tau} \tilde{f}(\omega')(1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' e^{i\omega''(t-\tau)} \tilde{\chi}(\omega'') \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{i(-\omega+\omega'')t} e^{i(\omega'-\omega'')\tau} \tilde{f}(\omega')\tilde{\chi}(\omega'') \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'' \delta(\omega-\omega'')\delta(\omega'-\omega'')\tilde{f}(\omega')\tilde{\chi}(\omega'') \\
&= \tilde{f}(\omega)\tilde{\chi}(\omega)
\end{aligned}
$$

(たたみ込み)

となるが、前述の因果律からの帰結により

$$
\tilde{\chi}(\omega) = \int_{0}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t} \chi(t)
$$

となるが、これを ω を複素平面に解析接続すれば

$$
\tilde{\chi}(\omega) = \int_{0}^{\infty} dt\, e^{(\mathrm{Im}\,\omega)t + i(\mathrm{Re}\,\omega)t} \chi(t)
$$

であるから、$\mathrm{Im}\,\omega < 0$ で正則となる。

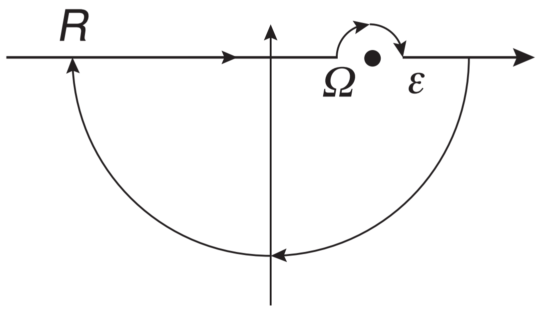

図 10: KK 変換

これから下図の積分路についての積分を考えれば、無限遠での積分は $\tilde{\chi}(\omega)$ が十分早く減衰することを仮定して (物理的には高周波数には物理系は追随できないことを意味する) 非積分関数の極は $\omega = \Omega 0$ のみだから

$$\frac{1}{2\pi i}\int d\omega\,\frac{\chi(\tilde{\omega})}{\omega-\Omega+i0} \quad = \quad -\tilde{\chi}(\Omega)$$

となるが、積分は次のように評価できる。

$$\int d\omega\,\frac{\chi(\tilde{\omega})}{\omega-\Omega} \quad = \quad P\int d\omega\,\frac{\chi(\tilde{\omega})}{\omega-\Omega}+\frac{1}{2}(-2\pi i)\tilde{\chi}(\Omega)$$

よって

$$\tilde{\chi}(\Omega) \quad = \quad -P\frac{1}{\pi i}\int d\omega\,\frac{\chi(\tilde{\omega})}{\omega-\Omega}$$

これを実部と虚部にわけて

$$\begin{aligned}\mathrm{Re}\,\tilde{\chi}(\Omega) &= -P\frac{1}{\pi}\int d\omega\,\frac{\mathrm{Im}\,\chi(\tilde{\omega})}{\omega-\Omega}\\ \mathrm{Im}\,\tilde{\chi}(\Omega) &= P\frac{1}{\pi}\int d\omega\,\frac{\mathrm{Re}\,\chi(\tilde{\omega})}{\omega-\Omega}\end{aligned}$$

これをクラマース・クローニッヒの関係という。実験の解析などで重要である。