

第I部

統計力学の原理

1 密度行列、Density Matrix

1.1 密度行列とは

(量子) 統計力学におけるある観測量 (Observable) \hat{O} の平均値とはある集団 (統計集団: ensemble) における統計平均 (ensemble average) を意味し、具体的には

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{en}} = \text{Tr } \hat{\rho}_{\text{en}} \hat{O}$$

と与えられる。ここで $\hat{\rho}_{\text{en}}$ は統計集団ごとに定まる密度行列と呼ばれる演算子である。なおこの講義では $\langle \dots \rangle$ は全てここでの統計平均の意味であり、量子力学的平均値ではない。

またトレース $\text{Tr } \hat{A}$ は任意の完全系 $|n\rangle$, $n = 0, 1, 2, \dots$ により

$$\text{Tr } \hat{A} = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle$$

を意味する。ここで一般に $\text{Tr } \hat{A}$ は任意の完全系について等しい値を与えるので具体的な計算において便利である。(演習 I)

密度行列はその固有値を w_j 、固有ベクトルを $|j\rangle$ 、($j = 0, 1, 2, \dots$) としたとき、 $\hat{\rho}_{\text{en}} |j\rangle = w_j |j\rangle$

$$\hat{\rho}_{\text{en}} = \sum_j w_j |j\rangle \langle j|$$

と書けるので (任意の演算子について同様の表示ができることに注意: 量子力学を復習のこと)

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{en}} = \sum_j w_j \langle j | \hat{O} | j \rangle$$

つまり ensemble average とは密度行列の固有状態 $|j\rangle$ における量子力学的平均値を密度行列の固有値 w_j の重みでさらに平均したものである。

なお密度行列は以下の性質をもつ。

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{\rho}_{\text{en}} &= \sum_j w_j = 1 \\ 0 &\leq w_j \leq 1 \end{aligned}$$

特に特定の固有状態 k の固有値 w_k が $w_k = 1$ でその他の固有値が全て 0 となる場合、統計平均と固有状態 k での量子力学的平均値が一致する。この場合の統計集団は純粋状態にあるという。

1.2 エントロピー、Entropy

エントロピー演算子 $\hat{\eta}$ を

$$\hat{\eta} = -\ln \hat{\rho} = -\sum_j \ln w_j |j\rangle \langle j|$$

と定義しエントロピー S をエントロピー演算子の統計平均 $\langle \hat{\eta} \rangle$ とする。つまり

$$\begin{aligned} S &= \langle \hat{\eta} \rangle (= \text{Tr } \hat{\rho} \hat{\eta}) \\ &= -\langle \ln \hat{\rho} \rangle = -\text{Tr } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = -\sum_j w_j \ln w_j \geq 0 \end{aligned}$$

純粋状態にある場合状態がある特定の量子力学的状態にあるという意味で情報が最大であり、そのときエントロピー $S = 0$ となり最小となる。それ以外の統計集団においては一般にエントロピー S は正の値をとる。そ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。

2 統計集団と統計分布

以下いくつかの物理的状況に応じた統計集団を考えるが、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物理的状況に応じて求めることを目的とする。

2.1 ミクロカノニカル集団、micro canonical ensemble, E, N, V 一定

体積 V 、粒子数 N を固定してエネルギーを E と指定し、 E に等しいエネルギー固有値 E_k をもつ $\Omega(E)$ 個の縮退した状態 $|k\rangle$, $k = 1, \dots, \Omega(E)$ すべてからなる集団をエネルギー E のミクロカノニカル集団という。ただし、有限の観測時間、系以外との非常に弱い相互作用その他に起因するエネルギーの不確定さ δE のエネルギー分解能以下のエネルギー差をもつ状態は縮退しているとみなす。系がマクロ (macro) な場合、一般に δE 内には非常に多くの状態が入る、すなわち $\Omega(E)$ は非常に大きな数となる。

ここで縮退した状態における量子力学的期待値の単純平均をミクロカノニカル平均とする、つまり

$$\langle \hat{O} \rangle_{mc} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{k=1}^{\Omega(E)} \langle k | \hat{O} | k \rangle$$

十分複雑な系においては長時間にわたる時間平均を考える場合このほとんど縮退した $\Omega(E)$ 個の状態が等しい確率であらわれると考えられる。これを認めると

$$\langle \hat{O} \rangle_{time\ average} = \langle \hat{O} \rangle_{mc}$$

となる。この等式の厳密な意味での正否は「エルゴード問題」とよばれる大問題である。

ミクロカノニカル平均は密度行列を用いて表現すると

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_{mc(E)} &= \text{Tr } \hat{\rho}_{mc}(E) \hat{O} \\ \hat{\rho}_{mc}(E) &= \sum_j w_j(E) |j\rangle \langle j| \\ w_j(E) &= \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)}, & E = E_j \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \end{aligned}$$

ただし $E = E_j$ は $E - \delta E/2 < E_j < E + \delta E/2$ 程度の意味。

これは縮退した $\Omega(E)$ 個の状態はすべて平等に考えて平均することを意味しており、「等重率の原理」といわれる。

エントロピー $S = -\sum_{j=1} w_j \ln w_j$ を用いると等重率の原理は「エントロピー最大の原理」とも表現できる。

最後にミクロカノニカル集団でのエントロピー $S_{mc}(E)$ は結局のところ

$$S_{mc}(E) = \ln \Omega(E), \quad \Omega(E) = e^{S_{mc}(E)}$$

と書けることに注意する。

2.2 カノニカル(正準)集団、canonical ensemble, 温度 T で指定される。 N, V 一定

系 (System) が非常に大きな外界 (Bath) とエネルギーのやりとりすることを許し全系 (System+Bath) がミクロカノニカル集団を構成する場合を考える。このとき温度 T を

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

と定義すると $T_{S,B}$ を System と Bath のそれぞれの温度として、 $T_S = T_B = T$ となる。このとき系はエネルギーの代わりに温度で指定され、系は Bath とエネルギーのやりとりを行い揺らいでいることを考えて、この系を温度 T のカノニカル集団という。カノニカル集団の密度行列はハミルトニアン \hat{H} の固有値 E_j の固有状態 $|j\rangle$ 、 $\hat{H}|j\rangle = E_j|j\rangle$ を用いて次のように書ける。

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_c(T) &= \frac{1}{Z} \sum_j e^{-\beta E_j} |j\rangle\langle j| \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \end{aligned}$$

ここで Z は分配関数とよばれ

$$\begin{aligned} Z &= \sum_j e^{-\beta E_j} \\ &= \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} \equiv e^{-\beta F} \end{aligned}$$

F は (Helmholtz) の自由エネルギーである。(なお $\beta = \frac{1}{T}$)

温度 T はエネルギーの次元をもつが単位として絶対温度 [K] が用いられることも多い。その際の換算定数をボルツマン定数 k_B という。講義では温度としても通常のエネルギーの単位を主につかうが温度に [K] の単位を使う場合、ミクロカノニカル集団でのエントロピーの定義を $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ と変更すればすべての熱力学の関係式がそのまま成立する。つまり次のように変換すれば良い

$$\begin{aligned} S &\rightarrow \frac{S}{k_B} \\ T &\rightarrow k_B T \end{aligned}$$

またカノニカル分布におけるエントロピー $S = -\langle \ln \hat{\rho}_c \rangle_c$ を計算すると

$$F = E - TS$$

であり ($E = \langle \hat{H} \rangle_c$) 温度一定の下では $dF = 0$ となる。

2.3 グランドカノニカル (大正準) 集団、 grand canonical ensemble、

温度 T 、化学ポテンシャル μ で指定される。 V 一定

系 (System) が非常に大きな外界 (Bath) とエネルギーと粒子のやりとりすることを許し全系 (System+Bath) がミクロカノニカル集団を構成する場合を考える。このとき温度 T 、の他に化学ポテンシャル (Chemical Potential) μ を

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

と定義すると $T_{S,B}$ 、 $\mu_{S,B}$ を System と Bath のそれぞれの温度と化学ポテンシャルとして、 $T_S = T_B = T$ 、 $\mu_S = \mu_B$ となる。このとき系はエネルギーの代わりに温度、粒子数の代わりに化学ポテンシャルで指定され、この系を温度 T 化学ポテンシャル μ のグランドカノニカル集団という。以下、全粒子数は系の保存量であること、つまり全粒子数の演算子 \hat{N} はハミルトニアン \hat{H} と可換であること、 $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$ を仮定する。この仮定よりハミルトニアンと全粒子数の同時固有状態 $|E_j, N\rangle$

$$\begin{aligned}\hat{H}|E_j, N\rangle &= E_j|E_j, N\rangle \\ \hat{N}|E_j, N\rangle &= N|E_j, N\rangle\end{aligned}$$

がとれることに注意する。グランドカノニカル集団の密度行列はこの同時固有状態を用いて次のように書ける。

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{gc}(T) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{j,N} e^{-\beta(E_j - \mu N)} |E_j, N\rangle \langle E_j, N| \\ &= \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}\end{aligned}$$

ここで Ξ は大分配関数とよばれ

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{j,N} e^{-\beta(E_j - \mu N)} \\ &= \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \equiv e^{-\beta J}\end{aligned}$$

J はグランドカノニカル分布の自由エネルギーである。なお Ξ は Z_N を N 粒子系の分配関数として、

$$\Xi = \sum_N Z_N e^{\beta \mu N}$$

と書ける。

またグランドカノニカル分布におけるエントロピー $S = -\langle \ln \hat{\rho}_{gc} \rangle_{gc}$ を計算すると

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N$$

であり ($E = \langle \hat{H} \rangle_{gc}$ 、 $N = \langle \hat{N} \rangle_{gc}$) 温度及び化学ポテンシャル一定の下では $dJ = 0$ となる。

2.4 $T - p$ 集団、 $T-p$ ensemble、 温度 T 、 圧力 p で指定される。 N 一定

系 (System) が非常に大きな外界 (Bath) とエネルギーと体積のやりとりすることを許し全系 (System+Bath) がミクロカノニカル集団を構成する場合を考える。このとき温度 T 、の他に圧力 p を

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

と定義すると $T_{S,B}$ 、 $p_{S,B}$ を System と Bath のそれぞれの温度と圧力として、 $T_S = T_B = T$ 、 $p_S = p_B$ となる。このとき系はエネルギーの代わりに温度、体積の代わりに圧力で指定され、この系を温度 T 化学ポテンシャル μ のグランドカノニカル集団という。以下グランドカノニカル分布のときと同様に、ハミルトニアンと体積の同時固有状態 $|E_j, V\rangle$ $\hat{H}|E_j, V\rangle = E_j|E_j, V\rangle$ 、 $\hat{V}|E_j, V\rangle = V|E_j, V\rangle$ がとれることに注意する。 $T - p$ 集団の密度行列はこの同時固有状態を用いて次のように書ける。

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{gc}(T) &= \frac{1}{Y} \sum_{j,V} e^{-\beta(E_j+pV)} |E_j, V\rangle \langle E_j, V| = \frac{1}{Y} e^{-\beta(\hat{H}+p\hat{V})} \\ Y &= \sum_{j,V} e^{-\beta(E_j+pV)} = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}+p\hat{V})} \equiv e^{-\beta G} \end{aligned}$$

ここで G は $T - p$ 分布の自由エネルギーである。

また $T - p$ 分布におけるエントロピー $S = -\langle \ln \hat{\rho}_{T,p} \rangle_{T,p}$ を計算すると

$$G = F + pV = E - TS + pV$$

であり ($E = \langle \hat{H} \rangle_{T,p}$ 、 $V = \langle \hat{V} \rangle_{T,p}$) 温度及び圧力一定の下では $dG = 0$ となる。

2.5 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う。

統計力学においては「十分大きな系」を考えることがおおいが、特に示量性の物理量が発散するが、その比は有限となる極限

$$\begin{aligned} E \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \\ \frac{E}{V} \rightarrow e, \frac{N}{V} \rightarrow n, e, n : \text{有限} \end{aligned}$$

を 熱力学極限 という。

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するが、「密度」としては統計集団に依存しない値をとり統計集団は同等である。つまりどの統計集団で計算してもよい。(相転移のような重要な例外があることには注意。) 特に密度としての揺らぎは熱力学極限でゼロとなる。例えばカノニカル集団においては次のようになる。

$$\left\langle \left(\frac{H}{V} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{H}{V} \right\rangle^2 \sim \mathcal{O} \left(\frac{1}{V} \right) \rightarrow 0$$

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、示量のな量、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。

- $E \rightarrow F, (S \rightarrow T)$

まず、独立変数を $S \rightarrow T$ 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)

- $F \rightarrow J, (N \rightarrow \mu)$

さらに、独立変数を $N \rightarrow \mu$ 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、 $V\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = J$ 。これに上記関係式を用いると、

$$J = -pV$$

- $F \rightarrow G, (V \rightarrow p)$

さらに、独立変数を $V \rightarrow p$ 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、 $N\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = G$ 。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。

- $E \rightarrow H, (V \rightarrow p)$

エネルギー $E = E(S, N, V)$ における、独立変数を $V \rightarrow p$ 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 $dH = 0$ 。

よく使う公式

- 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

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

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 $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ 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。

$$\Phi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = +\Phi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (\text{Boson}) \quad (1)$$

$$\Phi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Phi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (\text{Fermion}) \quad (2)$$

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。通常スピンの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、 $\Phi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = 0$ 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

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

の整数値をとりうる。特にフェルミ粒子系で $n_{\vec{k}} = 2, 3, \dots$ 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 : 粒子系が何も無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} :

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

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

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

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

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

- 一粒子状態 k の平均占有数 \bar{n}_k

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}} \quad n_e = N/V : \text{electron density}$$

- フェルミ温度 T_F : $k_B T_F = \epsilon_F$

5.2 有限零度 $T \neq 0$ 、 $T \ll T_F$ 、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 : $T \ll T_F$ 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。

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

これを用いて温度について最低次で

- 化学ポテンシャル:

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

- 比熱:

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

(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

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

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ROI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

$$\mu = \frac{k_B T}{N_0} \rightarrow 0^- \quad (\text{when } V, N_0 \rightarrow \infty)$$

であり、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$I(\omega) \sim \begin{cases} \omega^3 e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} & \hbar \omega \gg k_B T, \quad \text{Wien} \\ \omega^2 k_B T & \hbar \omega \ll k_B T, \quad \text{Rayleigh - Jeans} \end{cases}$$

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置いて考える。原子は平衡位置では、 $\vec{n} = a(n_x, n_y, z_z)$ 、 $n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots, L$ 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

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

$\{\delta \vec{r}_n = \vec{0}\} = \{\vec{0}\}$ 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 C を

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

として $V(0) = 0$ としても一般性を失わないので

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

ここで

- V の一様性より $C_{nm} = C(\vec{n} - \vec{m})$
- 定義より $C^t(\vec{n} - \vec{m}) = C(\vec{m} - \vec{n})$
- 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 $\sum_n C(\vec{n}) = 0$

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

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

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

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \vec{a}(k) \tilde{C}(\vec{k}) \vec{a}(k)^\dagger$$

$$\tilde{C}(\vec{k}) = \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} C(\vec{l})$$

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

$$\tilde{C}(\vec{k}) = U \gamma(\vec{k}) U^\dagger \quad \gamma(\vec{k}) = \text{diag}(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$$

$$\det(\tilde{C}(\vec{k}) - \gamma_j(\vec{k})I) = 0 \quad (*)$$

よって

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{j=1,2,3} \gamma_j(\vec{k}) |b_j(\vec{k})|^2$$

$$\vec{b}(\vec{k}) = (b_1(\vec{k}), b_2(\vec{k}), b_3(\vec{k})) = \vec{a}(\vec{k}) U$$

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

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

$$\omega_j^2(\vec{k}) = \gamma_j(\vec{k})$$

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 $\hbar\omega/2$ は無視する。) 分散関係は、(*) よりきまる。まず、並進対称性より $\tilde{C}(\vec{k} = \vec{0}) = 0$ よって

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

また $\tilde{C}(-\vec{k}) = \tilde{C}^\dagger(\vec{k})$ 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、

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

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

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

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

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 c^3}{a^3} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{9V}{a^3} \frac{\omega^2}{\omega_D^3} & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

よって格子振動の全エネルギーは

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

ここで $x_D(T) = \frac{\Theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$ 、 Θ_D は Debye 温度である。低温 $T \ll \Theta_D$ 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。

9 スピンハミルトニアン

9.1 スピンハミルトニアン

磁場 \vec{H} 中に N 個のスピン $1/2$ の量子力学的スピン \vec{S}_j , $j = 1, \dots, N$ ($\vec{S}_j^2 = S(S+1)$, $S = 1/2$) がある物理系を考える。なお、一個のスピンがつくる磁気モーメントは $\vec{M}_j = \mu\vec{S}_j$ と書け、全磁気モーメントは $\vec{M} = \sum_{j=1}^N \vec{M}_j$ となる。

- 自由なスピン系

N 個のスピンが全く独立でお互いに無関係の場合、自由スピン系といいこの場合のハミルトニアンは次のようになる。

$$\hat{\mathcal{H}}_f = -\vec{M} \cdot \vec{H} = -\mu \sum_{j=1}^N \vec{S}_j \cdot \vec{H} = -\mu H \sum_{j=1}^N \hat{S}_j^z$$

ただし磁場 H の方向に z 軸をとった。

このとき分配関数 $Z = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}_f}$ を計算しよう。この Tr は次のような状態空間にわたる和であることに注意すると

$$\begin{aligned} |S_1^z, S_2^z, \dots, S_N^z\rangle &\equiv |S_1^z\rangle |S_2^z\rangle \cdots |S_N^z\rangle \\ \hat{S}_j^z |S_j^z\rangle &= S_j^z |S_j^z\rangle \quad (S_j^z = \pm \frac{1}{2}) \\ \hat{S}_k^z |S_j^z\rangle &= |S_j^z\rangle \hat{S}_k^z \quad (k \neq j) \end{aligned}$$

分配関数が次のようにもとまる。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}, \dots, S_N^z = \pm \frac{1}{2}} e^{\beta\mu H \sum_{j=1}^N S_j^z} = \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}} \cdots \sum_{S_N^z = \pm \frac{1}{2}} \prod_{j=1}^N e^{\beta\mu H S_j^z} \\ &= (e^{\frac{1}{2}\beta\mu H} + e^{-\frac{1}{2}\beta\mu H})^N = (2 \cosh \frac{1}{2}\beta\mu H)^N \end{aligned}$$

これからスピン当たりの自由エネルギー f ($= F/N$, $Z = e^{-\beta F}$) は

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln 2 \cosh \frac{1}{2}\beta\mu H$$

となる。またスピン当たりの磁場方向の磁化 $m = \frac{1}{N} \langle M^z \rangle$ も次のように計算される。

$$\begin{aligned} m &= \frac{\mu}{N} \langle \sum_{j=1}^N S_j^z \rangle = \frac{\mu}{N} \frac{1}{Z} \text{Tr} \sum_{j=1}^N S_j^z e^{\beta\mu H \sum_{j=1}^N S_j^z} \\ &= \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial(\beta H)} \ln Z = \frac{1}{2} \mu \tanh \frac{\beta\mu H}{2} \end{aligned}$$

- Ising 模型: 相互作用するスピン系

一般には N 個のスピンがそれぞれ独立でなくお互いに相互作用しその相互作用により種々の物理現象がおこる。その中でもっとも劇的な質的变化を相転移とよぶ。

ここでは最も簡単な相互作用として、特にその相互作用が隣り合ったスピン $\langle i, j \rangle$ 間にものみ $JS_i^z S_j^z$ の形で働く模型 (Ising 模型) を考える。この Ising 模型のハミルトニアンは系が 1 次元の場合次のように書ける。

$$\mathcal{H} = J \sum_{j=1}^{N-1} S_j^z S_{j+1}^z + \mathcal{H}_l$$

ここで $J > 0$ の場合 (反強磁性的結合) 隣り合ったスピンは向きを反平行とした場合にエネルギーが下がり、 $J < 0$ の場合 (強磁性的結合) 隣り合ったスピンが向きをそろえた時にエネルギーが下がることに注意する。