

統計力学序論

平成19年12月14日版

2007年3学期

初頁

目次

1	相互作用するマクロな自由度	2
2	1次元 Ising 模型	4
2.1	転送行列	4
2.2	物理量	5
3	平均場近似による相転移	9
3.1	平均場または分子場近似	9
3.2	セルフコンシステントな解と臨界点	9
3.3	平均場近似での臨界現象	11
4	ランダウの2次相転移の理論	14
4.1	Legendre 変換	14
4.2	相転移の Landau 理論	14

1 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, \dots, 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

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

よって分配関数は

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

となり 1 自由度系の自由エネルギー f を

$$e^{-\beta f} = \text{Tr}_s e^{-\beta H(s)}$$

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、 $N \rightarrow \infty$ 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 $N \rightarrow \infty$ 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 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

$$H_N = \mu B \sum_{k=1}^N S_k^z, \quad S_k^z = \pm \frac{1}{2}$$

$$e^{-\beta f_N} = \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}} \cdots \sum_{S_N^z = \pm \frac{1}{2}} \prod_k e^{-\beta \mu B S_k^z} = \left(2 \cosh \frac{\beta \mu B}{2} \right)^N$$

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

平均の磁化 m は

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

よって帯磁率 χ は

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

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。

2 1次元 Ising 模型

2.1 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。

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

ここで T_{ab} は 転送行列 (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。

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

この転送行列は実対称行列だから 2 つの実固有値 λ_{\pm} をもち ($\lambda_- \leq \lambda_+$) これを用いれば¹

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

¹あるユニタリ行列 U で

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

よって

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

ここに

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

より²

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

2.2 物理量

- 内部エネルギー

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

2

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

特に磁場が無いときには³

$$\bar{f} = -\frac{1}{\beta} \log 2 \cosh K$$

$$e = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E}{N} = -\frac{J}{4} \tanh K$$

- 比熱

よって比熱は

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

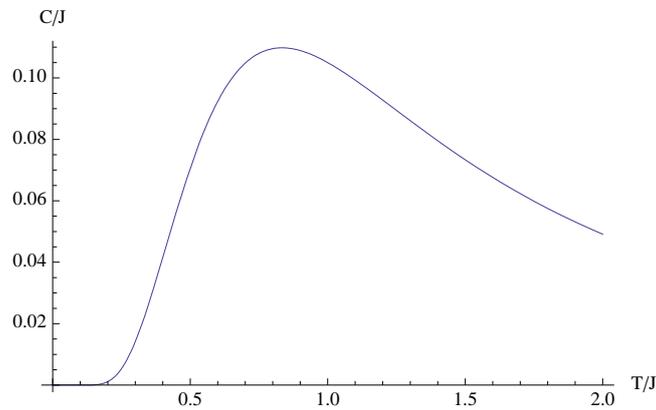


図 1: 比熱

- 磁化

3

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

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。⁴

$$m = \frac{\partial \bar{f}}{\partial B} = \frac{\beta\mu}{2} \frac{\partial \bar{f}}{\partial h}$$

$$= -\frac{\mu}{2} \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}}$$

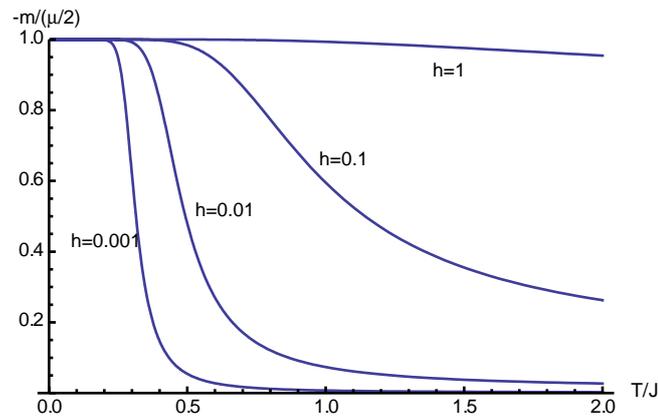


図 2: 磁化

これより、

$$\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0} m = -\frac{\mu}{2} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\sinh h}{|\sinh h|} = -\frac{\mu}{2} \operatorname{sgn} h$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{h \rightarrow 0} m = 0$$

- 帯磁率

4

$$m = \frac{\partial \bar{f}}{\partial B} = \frac{\beta\mu}{2} \frac{\partial \bar{f}}{\partial h}$$

$$= -\frac{\mu}{2} \frac{\sinh h + \frac{2 \sinh h \cosh h}{2\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}}}{\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}}$$

$$= -\frac{\mu}{2} \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}}$$

帯磁率も同様に計算できてよって⁵

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

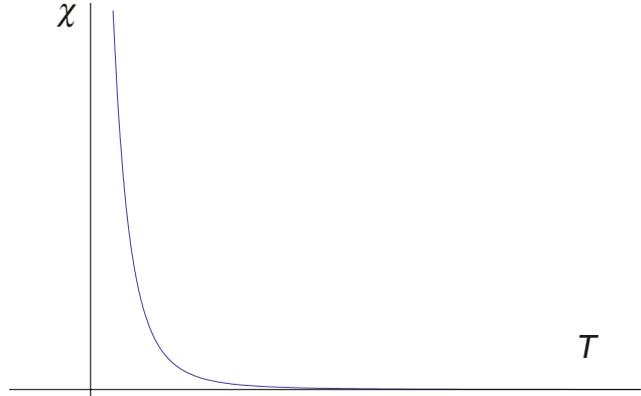


図 3: 帯磁率

5

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

3 平均場近似による相転移

3.1 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

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

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。

3.2 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持ちいてまずスピンあたりの自由エネルギーは

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

となり、磁化は

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

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

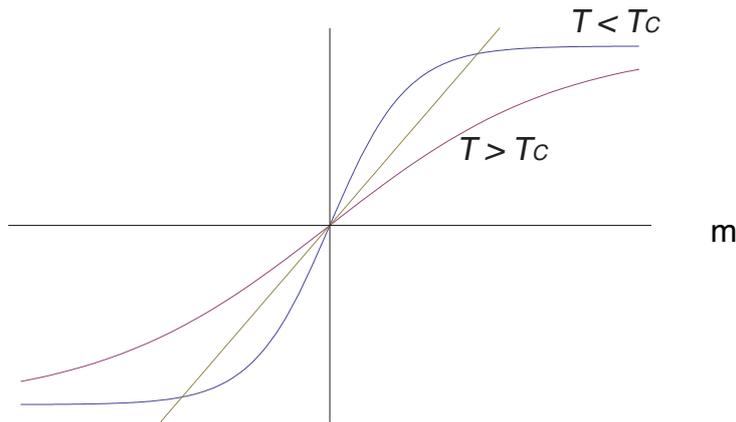


図 4: セルフコンシストな解の存在について

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

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

$$m \rightleftharpoons -m$$

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を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。

3.3 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、⁶

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

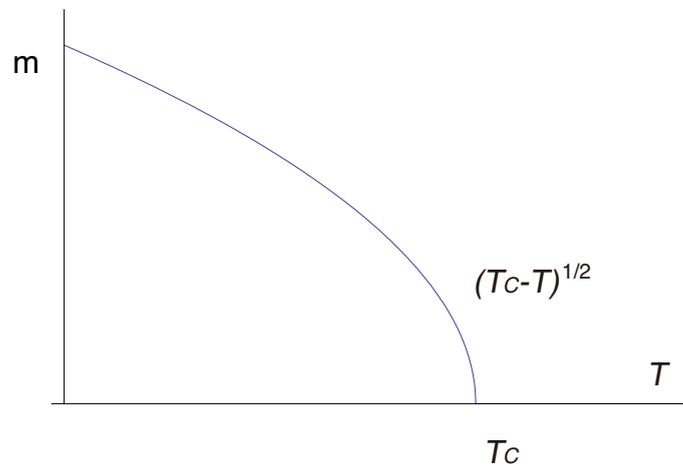


図 5: 磁化の臨界現象

⁶ $\tanh x \approx x - \frac{1}{3}x^3$

- $T > T_C$ (臨界温度以上) での帯磁率の臨界現象

B と m が十分小さいとき⁷

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

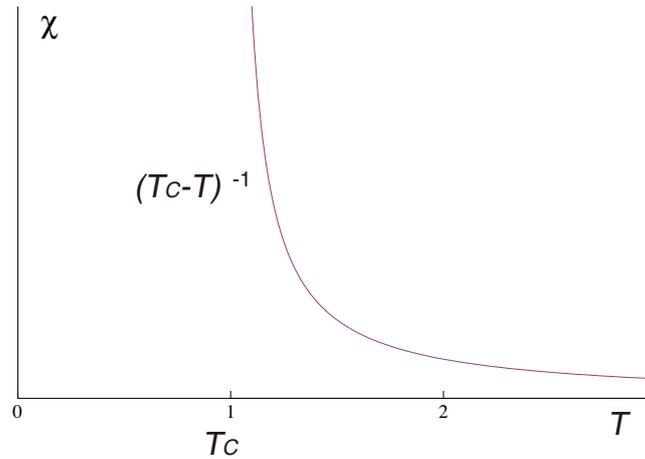


図 6: 帯磁率の臨界現象

- 臨界点直上での磁化の臨界現象

7

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

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

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

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

4 ランダウの2次相転移の理論

4.1 Legendre 変換

上記のスピンの場合では

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

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

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

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

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

4.2 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 $m \rightleftharpoons -m$ の対称性を \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

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

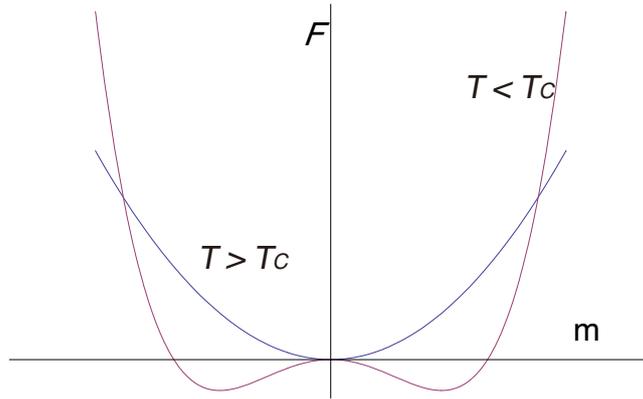


図 7: エネルギー関数

が考えられる。 $m \rightarrow \infty$ で $\mathcal{F} \rightarrow \text{infy}$ 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。

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

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

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

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。