

# 統計力学 II

野村 清英

2024年3月19日



## はじめに

通常、量子力学と統計力学は独立な学問分野とみなされている。しかし、量子力学の誕生 (Planck, 1900) と、近代的な統計力学の基礎づけ (Gibbs, 1902) がほぼ同時期であるのは興味深い。なお 19 世紀末には、統計力学を巡って、深刻な論争があった。

M. Planck は、熱力学と古典電磁気学をつかって黒体放射を説明しようとした。彼は 1900 年 10 月に黒体放射の公式を発表した (この時点では経験的導出)。

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (1)$$

この公式は実験と非常によく一致したので、その後の数週間彼はこの公式を説明しようと努力し、統計力学とエネルギーの量子化  $E_n = n\hbar\omega$  ( $n$ : 非負の整数) が必要ということに気づいた (1900 年 12 月)。A. Einstein は、Planck の公式を再解釈して、電磁場の量子化、つまり「光子」と見直し、光電効果に当てはめた。

統計力学については、19 世紀後半に「気体分子運動論」が、J. C. Maxwell と L. E. Boltzmann によって発展した。J. W. Gibbs はこの理論を一般化し、近代的な統計力学を建設した。その過程で、彼は「Gibbs の逆説」、つまり同種粒子を識別可能として古典的にエントロピーを導くと、示量的でなくなることに気づいた。同種粒子は識別不可能であることは、その後量子力学によって説明される。

S. N. Bose は Planck の公式を解釈し直し、互いに区別できない (質量 0 の) 粒子の統計力学ということに気づいた (1924)。A. Einstein はこの考えを (有限質量の) 同種粒子の系に当てはめ、Bose-Einstein 凝縮が起きることを予想した (1925)。これらの統計は Bose-Einstein 統計と呼ばれる。一方、E. Fermi と P. A. M. Dirac は、Bose-Einstein 統計とは別のタイプの量子統計を提案した (Fermi-Dirac 統計, 1926)。A. Sommerfeld は Fermi-Dirac 統計を金属電子に応用し (1927)、比熱などを説明した。

凝縮系物理の量子効果については、K. Onnes により 1911 年に超伝導が発見された。また、P. Kapitsa や J. F. Allen, D. Misener により、ヘリウム 4 の超流動が 1937 年に見出された。後者は Bose-Einstein 凝縮 (BEC) に関係する。後に N. N. Bogoliubov は弱く斥力相互作用するボーズ気体を理論的に研究して解明した。超伝導については、1957 年に Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論で、弱く引力相互作用する電子系をあつかって説明された。

BCS 理論を一般化して、“spontaneous symmetry breaking”(自発的対称性の破れ) の概念が確立し、クォークの閉じ込め等素粒子物理にも応用された (Y. Nambu (1960) and J. Goldstone(1961))。さらに 20 世紀末に、レーザー冷却した原子気体で、新規の量子多体系が見出されている。

この講義ノートでは、量子統計力学の導入部分をまとめた。4 章までの前半では、理論と実験が大変良い一致を示す Planck の公式を軸に、理想量子気体 (Fermi-Dirac 統計、Bose-Einstein 統計) などを説明する。量子力学としてはエネルギーの量子化程度の前提知識で十分で、古典統計力学よりも易しいだろう。後半では、密度演算子および対応する von Neumann エントロピーを導入することで、相互作用がある無限自由度の量子統計力学の基礎づけを行う。BEC や BCS の自発的対称性の破れや、レーザーなど非平衡だがコヒーレントな状態、また量子情報理論は、密度演算子と von Neumann エントロピーにより素直に理解できる。

# 目次

はじめに	i
<b>第1章 確率分布とエントロピー</b>	<b>1</b>
1.1 統計集団 (アンサンブル)	1
1.2 確率分布	1
1.2.1 確率分布の重ね合わせ	2
1.2.2 独立な系の合成系の確率分布	2
1.3 エントロピー	3
1.3.1 合成系エントロピーの加法性	3
1.3.2 合成系エントロピーの加法性2	4
1.4 平衡状態とエントロピー, カノニカルアンサンブル	4
1.4.1 カノニカルアンサンブル	4
1.4.2 グランドカノニカルアンサンブル	8
1.5 考察	9
1.5.1 Boltzmann エントロピーとマイクロカノニカルアンサンブル	9
1.5.2 示量性と少数多体系の統計力学	10
1.5.3 非平衡の統計力学	11
1.5.4 Gibbs の統計力学の意義	11
1.6 問題	13
<b>第2章 格子振動の統計力学</b>	<b>17</b>
2.1 固体比熱	17
2.2 Einstein model	18
2.2.1 量子調和振動子の統計力学	18
2.2.2 3次元量子調和振動子の統計力学	19
2.2.3 格子振動のインシュタインモデル	20
2.2.4 Einstein モデルと絶縁結晶の固体比熱	21
2.3 1次元格子の結晶振動	22

2.3.1	小まとめ	25
2.4	波動方程式と状態密度	25
2.4.1	波動方程式	25
2.4.2	状態密度	26
2.5	デバイ (Debye) モデル	27
2.5.1	状態密度を考慮した熱力学	27
2.5.2	デバイモデルの状態密度	28
2.5.3	3次元固体のデバイモデルの熱力学	29
2.5.4	デバイモデルの限界	29
2.6	問題	30
<b>第3章</b>	<b>黒体放射とプランクの法則</b>	<b>31</b>
3.1	黒体放射 (空洞放射) とプランクの法則	31
3.1.1	Planck の公式の導出	32
3.1.2	Planck の公式の意味	33
3.2	誘導放射と詳細釣り合い	34
3.2.1	電磁場と分子のエネルギーの平衡	34
3.2.2	電磁場の運動量の量子化と分子との運動量の交換	36
3.2.3	電磁放射の量子力学	36
3.2.4	誘導放射とレーザー, 光増幅器	36
3.3	空洞放射と Lorentz 不変性と境界条件	37
3.4	零点エネルギーとカシミール効果	38
3.5	宇宙背景放射	39
3.5.1	相対論的ドップラー効果とプランクの公式	39
3.5.2	宇宙背景放射	39
3.6	エネルギー密度の揺らぎ	40
3.7	光子が量子統計力学システムとして理想的な理由	41
3.8	歴史的背景	41
3.9	問題	47
<b>第4章</b>	<b>量子理想気体の統計力学</b>	<b>49</b>
4.1	フェルミ統計とボーズ統計	49
4.1.1	多粒子の波動関数の対称性	49
4.1.2	理想気体の波動関数	50
4.1.3	複合粒子	51
4.2	量子理想気体の一般論	51

4.2.1	粒子数状態	52
4.2.2	大分配関数	52
4.2.3	フェルミオンの大分配関数と分布関数	53
4.2.4	ボソンの大分配関数と分布関数	54
4.3	状態密度とシュレディンガー方程式	55
4.3.1	状態密度	55
4.3.2	シュレディンガー方程式	55
4.4	低密度・高温での量子理想気体	56
4.5	理想フェルミ気体としての電子系	57
4.5.1	自由電子の化学ポテンシャルの温度依存性	58
4.5.2	電子比熱の Sommerfeld 展開	58
4.5.3	縮退圧	59
4.6	理想ボース気体	59
4.6.1	化学ポテンシャル	59
4.6.2	有限温度のボース分布	60
4.6.3	ボース・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein Condensation, BEC)	60
4.6.4	相転移温度	61
4.6.5	化学ポテンシャル 2	61
4.6.6	調和振動子と理想ボース気体	62
4.7	相互作用	63
4.7.1	フェルミオン	63
4.7.2	ボソン	63
4.8	問題	64
<b>第 5 章</b>	<b>密度演算子と量子統計</b>	<b>67</b>
5.1	アンサンブルと密度演算子	67
5.1.1	射影測定と純粋アンサンブル	67
5.1.2	混合アンサンブルと密度演算子	68
5.1.3	純粋アンサンブルの密度演算子	72
5.2	エントロピー	73
5.2.1	エントロピーの加法性	74
5.2.2	エントロピーの凸性と安定性	75
5.2.3	ユニタリー変換とエントロピー	75
5.2.4	エントロピーの上限	76
5.3	密度演算子の時間発展と測定	76

5.3.1	密度演算子の時間発展 . . . . .	76
5.3.2	射影測定とエントロピー . . . . .	77
5.4	平衡状態とエントロピー . . . . .	77
5.4.1	カノニカルアンサンブル . . . . .	78
5.4.2	グランドカノニカルアンサンブル . . . . .	80
5.5	平衡状態と測定, 環境 . . . . .	81
5.6	問題 . . . . .	82
<b>第 6 章</b>	<b>相転移と平均場理論</b>	<b>85</b>
6.1	自由エネルギーの平均場近似 . . . . .	85
6.1.1	導入 . . . . .	85
6.1.2	注意 . . . . .	88
6.2	ランダウ理論 . . . . .	88
6.2.1	臨界指数 . . . . .	88
6.2.2	ユニバーサリティと次元, 対称性 . . . . .	90
6.2.3	連続対称性 . . . . .	91
6.3	相関関数の平均場理論 (ランダウ理論) . . . . .	92
6.3.1	フーリエ変換について . . . . .	92
6.3.2	2点相関関数と並進対称性 . . . . .	93
6.3.3	空間変化を取り入れたランダウの自由エネルギー . . . . .	93
6.3.4	波数空間での相関 . . . . .	94
6.3.5	実空間での相関関数 . . . . .	95
6.3.6	臨界指数 . . . . .	96
6.3.7	秩序相での相関 . . . . .	96
6.4	相互作用レンジと相関関数 . . . . .	97
6.4.1	帯磁率と相関関数 . . . . .	99
6.5	平均場理論の補正 . . . . .	99
6.6	問題 . . . . .	102
<b>第 7 章</b>	<b>自発的対称性の破れとコヒーレント状態</b>	<b>109</b>
7.1	位相演算子と不確定性 . . . . .	109
7.2	コヒーレント状態 . . . . .	110
7.3	位相変換とコヒーレント状態 . . . . .	112
7.4	コヒーレント状態の時間変化, 直交位相振幅と不確定性関係	112
7.5	コヒーレント状態の非直交性と完全性 . . . . .	113
7.6	コヒーレント状態と確率分布関数 . . . . .	114



7.7 問題	117
<b>第8章 むすび</b>	<b>119</b>
8.1 有限系、非平衡	119
8.2 境界条件	119
8.3 輸送現象	119
8.3.1 黒体放射中の原子の散逸	120
<b>付録A 数学公式</b>	<b>121</b>
A.1 ロピタルの定理	121
A.2 等比級数の和の公式	122
A.3 Fourier 級数に関する公式	122
A.4 $\Gamma$ 関数	123
A.5 Riemann の $\zeta$ 関数	124
A.5.1 定義	124
A.5.2 $\zeta$ 関数の値	124
A.5.3 $\zeta$ 関数の積分公式	124
A.5.4 べきの和	125
<b>付録B Sommerfeld 展開</b>	<b>127</b>
B.1 導出 1	127
B.2 導出 2	128
<b>付録C 量子力学の数学的背景</b>	<b>131</b>
C.1 線形空間	131
C.1.1 ベクトル空間、ケットベクトル	131
C.1.2 双対空間 (ブラ空間) と内積	132
C.1.3 演算子	133
C.1.4 固有値、固有状態、エルミート演算子	140
C.1.5 直積	143
C.1.6 行列表現	144
C.1.7 連続スペクトル	146
C.2 エルミート演算子と交換、反交換関係	146
C.2.1 交換関係	147
C.2.2 反交換関係	148
C.2.3 演算子の積の交換関係の公式	148
C.3 物理的解釈	148

C.3.1	確率解釈 . . . . .	148
C.3.2	不確定性関係 . . . . .	149
C.4	問題 . . . . .	151
C.5	Baker-Hausdorff の補助定理 . . . . .	153
C.6	Baker-Campbell-Hausdorff の公式 . . . . .	153

# 第1章 確率分布とエントロピー

この章では確率分布とエントロピーについて導入する。きちんとした定式化は後の章で述べる密度演算子と von Neumann エントロピーから出発すべきであるが、対角化できる場合は Gibbs エントロピーでもよい。

この章の前半では非平衡状態を含む一般論を定式化し、後半ではエントロピー最大の熱平衡状態を扱う。

## 1.1 統計集団 (アンサンブル)

統計集団 (statistical ensemble) とは、統計力学における基本的な概念の一つで、巨視的に同じ条件下にある系を無数に集めた仮想的な集団である。統計的アンサンブル、確率集団、ギブズ集団 (Gibbs ensemble)、あるいは単にアンサンブルとも呼ばれる。巨視的に同じ条件でも、系が取り得る状態は一つに定まらない。無数に集めた集団の中で、ある状態を取っている系の割合を、系がその状態を取る確率であると考え、この確率で重み付けした加重平均をアンサンブル平均と呼ぶ。

アンサンブル (統計集団) の発想は Boltzmann (1871)[2] に萌芽があり、Maxwell (1879) [4] が定式化、Gibbs (1902)[6] が発展させた。

## 1.2 確率分布

規格化直交状態の系

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.1)$$

をとる。状態  $|u_j\rangle$  となる確率を  $w_j$  と表したとき、確率分布は

$$w_j \geq 0, \quad \sum_j w_j = 1 \quad (1.2)$$

を満たさなければならない。

関数  $f(x)$  の、確率分布  $\{w_j\}$  での期待値を

$$[f(\{w\})] \equiv \sum_j w_j f(w_j) \quad (1.3)$$

とする。

### 1.2.1 確率分布の重ね合わせ

確率分布  $w_i \geq 0, \sum_i w_i = 1$  と、別の確率分布  $w'_i \geq 0, \sum_i w'_i = 1$  を、実係数  $0 < \lambda < 1$  で重ね合わせた

$$\lambda\{w\} + (1 - \lambda)\{w'\} = \{\lambda w_i + (1 - \lambda)w'_i\} \quad (1.4)$$

も確率分布である。実際  $\lambda w_i + (1 - \lambda)w'_i \geq 0$  で、

$$\sum_i (\lambda w_i + (1 - \lambda)w'_i) = \lambda \sum_i w_i + (1 - \lambda) \sum_i w'_i = \lambda + (1 - \lambda) = 1 \quad (1.5)$$

なので、これは確率分布の条件を満たしている。

さらに一般化して、複数の確率分布  $w_i^\alpha \geq 0, \sum_i w_i^\alpha = 1$  を、実係数  $\lambda_\alpha > 0, \sum_\alpha \lambda_\alpha = 1$  の組で重ね合わせた

$$\sum_\alpha \lambda_\alpha \{w^\alpha\} \quad (1.6)$$

も確率分布である。

### 1.2.2 独立な系の合成系の確率分布

系  $A$  の確率分布  $w_i^A \geq 0, \sum_i w_i^A = 1$  と、系  $B$  の確率分布  $w_j^B \geq 0, \sum_j w_j^B = 1$  を考える。

独立な2つの系  $A, B$  に対し、合成系  $AB$  の確率分布はそれらの積

$$w_{ij}^{AB} \equiv w_i^A w_j^B \quad (1.7)$$

であらわされる。実際  $w_{ij}^{AB} \geq 0$  で、

$$\sum_i \sum_j w_{ij}^{AB} = \sum_i w_i^A \sum_j w_j^B = \sum_i w_i^A = 1 \quad (1.8)$$

なので、これは確率分布の条件を満たしている。

## 1.3 エントロピー

ある確率分布に対する Gibbs エントロピー<sup>1</sup> は

$$S(\{w\}) \equiv -k_B[\ln(\{w\})] = -k_B \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.9)$$

で定義される。ここで  $k_B$  はボルツマン定数である。

エントロピーの性質

### 1. 非負

$$S \geq 0 \quad (1.10)$$

### 2. エントロピーは上に凸 (concave), つまり $0 < \lambda < 1$ に対して

$$S(\lambda\{w\} + (1-\lambda)\{w'\}) \geq \lambda S(\{w\}) + (1-\lambda)S(\{w'\}) \quad (1.11)$$

### 3. 独立な系に対するエントロピーの加法性 (additive) が成立.

逆に、以上の性質を満たす確率分布の関数は、エントロピーの定数倍である。

### 1.3.1 合成系エントロピーの加法性

2つの独立な系の確率分布  $w_i^A, w_j^B$  とすると, (1.7) から

$$\begin{aligned} S(\{w^{AB}\}) &= -k_B \sum_i \sum_j w_{ij}^{AB} \ln w_{ij}^{AB} \\ &= -k_B \sum_i \sum_j w_i^A w_j^B \ln w_i^A - k_B \sum_i \sum_j w_i^A w_j^B \ln w_j^B \\ &= -k_B \sum_i w_i^A \ln w_i^A - k_B \sum_j w_j^B \ln w_j^B \\ &= S(\{w^A\}) + S(\{w^B\}) \end{aligned} \quad (1.12)$$

ここで、 $\sum_i w_i^A = 1, \sum_j w_j^B = 1$  を使った。

<sup>1</sup>最初にこの形の式  $\rho \ln \rho$  を使ったのは、Boltzmann(1866)[1] だが、その時点では  $\rho$  を確率という解釈をしてなかった。Gibbs が 1884 年 [5] に確率解釈した。

### 1.3.2 合成系エントロピーの加法性 2

独立な任意の2つの系の合成系について、加法性

$$[f(\{w^{AB}\})] = [f(\{w^A\})] + [f(\{w^B\})] \quad (1.13)$$

を満たすためには

$$f(xy) = f(x) + f(y) \quad (1.14)$$

でなければならない。したがって

$$f(x) \propto \ln x \quad (1.15)$$

である(問題参照)。したがって、独立な系に対する加法性の要請で(定数倍を除いて)エントロピーが決まる。

## 1.4 平衡状態とエントロピー，カノニカルアンサンブル

ある条件で、エントロピー最大するとき、統計力学の平衡状態と呼ぶ。事象の数が有限の系では、上に凸(1.11)よりエントロピー最大の平衡状態は一意的に決まる。

例：有限個  $M$  の事象以外に制約が無い場合は、各事象が等確率で  $w_j = 1/M$  である。

### 1.4.1 カノニカルアンサンブル

エネルギーの期待値が  $U$  という条件

$$[E] \equiv \sum_j w_j E_j = U, \quad (1.16)$$

で、エントロピーが最大となる確率分布を求めよう。ここで、 $E_j$  はハミルトニアンの固有値

$$\hat{H}|u_j\rangle = E_j|u_j\rangle \quad (1.17)$$

で、ハミルトニアン<sup>2</sup>の固有状態<sup>2</sup>を規格直交系にとっている。また、エネルギー固有値  $E_j$  には下限<sup>3</sup>があるとする。

エントロピーにたいする条件付きの変分法ということで、ラグランジュの未定係数法をもちいると、

$$\begin{aligned} S' &\equiv -k_B \left\{ \sum_j w_j \ln w_j + \beta \left( \sum_j w_j E_j - U \right) + \gamma \left( \sum_j w_j - 1 \right) \right\} \\ &= -k_B \{ [\ln(\{w\})] + \beta([E] - U) + \gamma([1] - 1) \} \end{aligned} \quad (1.18)$$

の  $\{w\}, \beta, \gamma$  に対する変分を実行すれば良い。

### 1. $w_j$ に関する変分

$$\begin{aligned} \delta \left( \sum_j w_j \ln w_j \right) &= \sum_j \delta w_j \ln w_j + \sum_j w_j \frac{\delta w_j}{w_j} = \sum_j \delta w_j (\ln w_j + 1), \\ \delta \left( \sum_j w_j E_j \right) &= \sum_j \delta w_j E_j, \quad \delta \left( \sum_j w_j \right) = \sum_j \delta w_j \end{aligned} \quad (1.19)$$

以上から、極値条件は

$$\delta S' = -k_B \sum_j \delta w_j (\ln w_j + 1 + \beta E_j + \gamma) = 0 \quad (1.20)$$

これが任意の変分  $\delta w_j$  にたいして成り立つ条件は

$$w_j = \exp(-\beta E_j - \gamma - 1) \quad (1.21)$$

### 2. $\beta$ に関する変分

$$\delta S' = -k_B \delta \beta \left( \sum_j w_j E_j - U \right) = 0, \quad (1.22)$$

これが任意の変分  $\delta \beta$  にたいして成り立つ条件は

$$U = \sum_j w_j E_j \quad (1.23)$$

<sup>2</sup>ハミルトニアンの固有状態が求めにくい場合もあるが、後で述べる密度演算子  $\hat{\rho}$  を使うと一般的に表すことができる。

<sup>3</sup>重力多体系や、引力相互作用のボーズ粒子多体系では、エネルギー固有値の下限は存在しない。

3.  $\gamma$  に関する変分

$$\delta S' = -k_B \delta \gamma \left( \sum_j w_j - 1 \right) = 0, \quad (1.24)$$

これが任意の変分  $\delta \gamma$  にたいして成り立つ条件は

$$\sum_j w_j = 1 \quad (1.25)$$

式 (1.21) と  $\sum_j w_j = 1$  から  $\exp(-\gamma - 1) \sum_j \exp(-\beta E_j) = 1$  である。ここで分配関数 (partition function)

$$Z \equiv \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (1.26)$$

を導入すると、 $\gamma = \ln Z - 1$  となり、式 (1.21) は

$$w_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z}, \quad (1.27)$$

と表すことができる。(1.27) で表される確率分布はカノニカルアンサンブルとよばれ、(エネルギーの期待値が  $U$  での) 熱力学平衡を表す。

**熱力学との関係**1. パラメーター  $\beta$  と温度  $T$ 

$\beta$  は (1.23) から決めるべきパラメーターで、 $U$  の関数  $\beta(U)$  である。熱力学的関係式

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (1.28)$$

と比較すると、パラメータ  $\beta$  は、

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.29)$$

と熱力学的温度と関係づけられる (問題参照)。



2. カノニカルアンサンブル (1.27) では、 $\ln w_j = -\beta E_j - \ln Z$  なので、式 (1.18) に代入すると、

$$\begin{aligned} S &= -k_B \left\{ \sum_j w_j (-\beta E_j - \ln Z) + \beta \left( \sum_j w_j E_j - U \right) \right\} \\ &= -k_B \left\{ -\ln Z \sum_j w_j - \beta U \right\} = k_B (\ln Z + \beta U) \end{aligned} \quad (1.30)$$

ここで、自由エネルギー  $F$  を

$$F \equiv -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (1.31)$$

で導入すると、(1.30) と (1.29) から  $F = U - TS$  となる。

また、パラメーター  $\beta$  を固定して、

$$F = [E] - \frac{1}{k_B \beta} S = \sum_j E_j w_j + \beta^{-1} \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.32)$$

としたとき、 $\sum_j w_j = 1$  の条件で  $F$  を最小とする  $\{w\}$  はカノニカル分布である。

3. カノニカルアンサンブルのエネルギーの期待値は

$$[\hat{H}] = Z^{-1} \sum_j \exp(-\beta E_j) E_j = -Z^{-1} \sum_j \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) \quad (1.33)$$

である。

4. エネルギーの分散 (variance) は

$$\begin{aligned} [(E - U)^2] &= [E^2 - 2UE + U^2] \\ &= [E^2] - 2U[E] + U^2 = [E^2] - U^2 \end{aligned} \quad (1.34)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \frac{d[E]}{d\beta} &= \frac{d}{d\beta} \left( \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{Z} \right) \\ &= \frac{\sum_j E_j \frac{d}{d\beta} \exp(-\beta E_j) Z - \sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \frac{d}{d\beta} \sum_k \exp(-\beta E_k)}{Z^2} \\ &= - \left( \frac{\sum_j (E_j)^2 \exp(-\beta E_j)}{Z} \right) + \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \sum_k E_k \exp(-\beta E_k)}{Z^2} \\ &= -[E^2] + [E]^2 = -[E^2] + U^2 \end{aligned} \quad (1.35)$$

つまりエネルギーの分散は、比熱  $C \equiv \frac{d[E]}{dT}$  で表される。

$$[(E - U)^2] = -\frac{d[E]}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d[E]}{dT} = k_B T^2 C \quad (1.36)$$

5. 独立な2つの系で、両方のエネルギーの和の期待値が一定の条件でエントロピーを最大にする場合、2つの系の温度は等しくなる。

### 1.4.2 グランドカノニカルアンサンブル

エネルギーの期待値が

$$[E] \equiv \sum_j w_j E_j = U \quad (1.37)$$

で、個数の期待値が

$$[N] \equiv \sum_j w_j N_j = \nu, \quad (N_j \equiv \langle u_j | \hat{N} | u_j \rangle) \quad (1.38)$$

の条件で、エントロピー最大となる確率分布を求めよう。又簡単のため、ハミルトニアンと個数は同時対角化可能<sup>4</sup>とする。

やはり、ラグランジュの未定係数法を用いて

$$S' \equiv -k_B \{[\ln(\{w\})] + \beta([E] - U) + \gamma([1] - 1) + \lambda([N] - \nu)\} \quad (1.39)$$

の  $\{w\}, \beta, \gamma, \lambda$  に対する変分をすれば良い。

カノニカル分布の場合と同様に変分を行い、 $\lambda = -\beta\mu$  と置き換えると、

$$w_j = \Xi^{-1} \exp(-\beta(E_j - \mu N_j)) \quad (1.40)$$

ここで、 $\Xi$  は

$$\Xi \equiv \sum_j \exp(-\beta(E_j - \mu N_j)) \quad (1.41)$$

で定義され、これを大分配関数と呼ぶ。密度演算子 (1.40) に対応するアンサンブルをグランドカノニカルアンサンブルと呼ぶ。

$$[N] = \Xi^{-1} \sum_j N_j \exp(-\beta(E_j - \mu N_j)) = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi) \right)_\beta \quad (1.42)$$

<sup>4</sup>後で述べる密度演算子を使うと、この条件は外すことができる

## 1.5 考察

### 1.5.1 Boltzmann エントロピーとミクロカノニカルアンサンブル

(外部と粒子やエネルギーのやりとりがない) 孤立したミクロカノニカルアンサンブルを前提とし、 $W$  をエネルギー一定に対応するミクロな状態数としたとき、Boltzmann エントロピー (1872)

$$S = k_B \ln W \quad (1.43)$$

が定義できる<sup>5</sup>。われわれは、Boltzmann エントロピー よりも Gibbs エントロピーの方が基本的<sup>6</sup>という立場をとる。理由は以下に述べる。

1. ミクロカノニカルアンサンブルにはいくつか問題点がある。
  - (a) 孤立系では、原理的に観測ができない。
  - (b) 可積分系で孤立系では時間発展が決定されるので、統計力学の考えとは両立しにくい。
  - (c) ミクロカノニカルアンサンブルとカノニカルアンサンブルが同等と見なせるという説明には、相関距離  $\xi$  が有限ということを前提としている。そのため、ミクロカノニカルアンサンブルから出発すると、相関距離が発散する臨界現象 (2次相転移) が扱えない。
  - (d) ミクロカノニカルアンサンブルでは「自発的対称性の破れ」を扱うのが困難。
  - (e) 連続的対称性で、相転移温度以下で「自発的対称性の破れ」が起きる場合、Nambu-Goldstone モードの相関距離  $\xi$  が発散している。
2. ミクロカノニカルアンサンブルに対応する実験系として、孤立量子系がある。近年レーザー冷却の実験で、孤立量子系に非常に近い実験系が実現されるようになったこともあり、孤立量子系の統計力学 (熱化) の理論の研究の発展も著しい。

<sup>5</sup>Boltzmann はこれに対応する式を導いているが、この形にまとめたのは Planck

<sup>6</sup>Boltzmann は (1.43) と (1.9) の両方の形を導いているが、Boltzmann 自身 [3] の論文で、(1.9) の方が基本的であると議論している

- (a) 非可積分系は、初期状態がミクロカノニカルでも、時間の経過で熱化してカノニカル分布になると信じられていた (Eigenstate thermalization hypothesis (ETH)).
- (b) 一方、可積分系は時間が経過しても、カノニカル分布にはならず、ETH を満たさない.
- (c) また、非可積分系でも、(熱化が非常に遅い) "quantum many-body scar states" (量子多体傷跡状態) が含まれているケースが最近指摘されている.

といった未解明の部分があるので、ミクロカノニカルアンサンブルを出発点とすることを避けた.

3. Gibbs エントロピーから出発する場合、(時間平均と統計平均は等しいという) エルゴード仮説は不要である.
4. Gibbs エントロピーを求めるには、確率分布 (一般には後述の密度演算子) で十分で、運動方程式もハミルトニアンも不要

Gibbs エントロピーの定義には、熱平衡 (エントロピー最大) は前提としてないし、加法性の証明でも使っていない.

- (a) 物理以外 (情報理論 (Shannon entropy, (1948)) など) でも使える.
  - (b) 統計学ではエントロピー最大原理と他の条件の組み合わせで、様々な分布が出せる (Gauss (正規) 分布、Cauchy-Lorentz 分布、Student's t-distribution, Pareto 分布、対数正規分布等)
5. 事象の数が有限の系では、concave (1.11) よりエントロピー最大の平衡状態は一意的に決まる. 平衡状態よりエントロピーの低い状態は多数ある.
  6. 無限系では、平衡状態が複数あることがある (「自発的対称性の破れ」).

### 1.5.2 示量性と少数多体系の統計力学

分子や原子核のような少数多体系も統計力学の対象にできる。

1. 「独立な系のエントロピーの加法性」は、エントロピーの示量性 (extensive) の必要条件だが、十分条件ではない。
2. 少数多体系でも、アンサンブルが用意できるならば、Gibbs エントロピー、Boltzmann エントロピーどちらも定義できる。
3. カノニカルアンサンブルで示量性が成り立つとすると、粒子数を  $N$  としたとき、エネルギー  $[E] \propto N$ , 比熱  $C \propto N$  である。(1.36) から、標準偏差 (standard deviation) とエネルギーの期待値の比は

$$\frac{\sqrt{[(E - U)^2]}}{[E]} = O(1/\sqrt{N}) \quad (1.44)$$

で、熱力学極限  $N \rightarrow \infty$  では、エネルギーのゆらぎは無視できる。

したがって、通常熱力学的極限ではカノニカルアンサンブルとミクロカノニカルアンサンブルは同等とみなせる。

4. ただし、有限系や、無限系でも比熱が発散する相転移現象では、ゆらぎが無視できない。カノニカルアンサンブルとミクロカノニカルアンサンブルは異なる。
5. 少数多体系が巨視的な系とエネルギーの交換をして熱平衡なら両者は等温になるので、少数多体系の温度が定義できる。

### 1.5.3 非平衡の統計力学

1. Gibbs エントロピーは非平衡系でも定義できる。
2. 温度は平衡系のエントロピーから導かれるので、非平衡系での温度はきちんとは定義されていない。
3. レーザーは周波数と位相の揃ったコヒーレントな電磁波だが、非平衡で低エントロピー (理想的には  $S = 0$ ) と考えられる。このことがレーザー冷却の物理の根底にある。

### 1.5.4 Gibbs の統計力学の意義

1. 確率論を明示的に統計力学に取り入れたこと。

2. 解析力学で統計力学を表したこと。これにより古典力学から量子力学へ移行するのが容易になった。
3. 同種粒子を区別可能とすると、Gibbs のパラドックスが起きることを指摘。

## 1.6 問題

1.  $x, y > 0$  の任意の実数に対して

$$f(xy) = f(x) + f(y) \quad (1.45)$$

を満たす関数は、対数関数の定数倍であることを示そう。

(a)

$$f(1) = 0 \quad (1.46)$$

を示しなさい。

(b)

$$f(1/x) = -f(x) \quad (1.47)$$

を示しなさい。

(c) 整数  $m$  について

$$f(x^m) = mf(x) \quad (1.48)$$

を示しなさい。

(d) 正の整数  $n$  について

$$f(x^{1/n}) = \frac{1}{n}f(x) \quad (1.49)$$

を示しなさい。

(e) ある正の実数  $a > 1$  に対して、 $f(a) = 1$  とする。

$$f(a^{m/n}) = \frac{m}{n} \quad (m, n : \text{整数}) \quad (1.50)$$

が成り立つことを示しなさい。

(f)  $f(x)$  が連続関数が示されれば、任意の実数  $x$  にたいして

$$f(a^x) = x \quad (1.51)$$

が成り立つことを示しなさい。

これは  $f(x)$  が  $a$  を底とする対数関数であることを意味する。

2. (a) 以下のように  $f(x)$  を定義する。

$$f(x) \equiv \begin{cases} x \ln x & (x > 0) \\ 0 & (x = 0) \end{cases} \quad (1.52)$$

$f(x)$  が  $x \geq 0$  で連続であることを確かめなさい (ヒント: ロピタルの定理 (付録))。

- (b)  $0 \leq x \leq 1$  の範囲で

$$f(x) \leq 0 \quad (1.53)$$

を確かめなさい。等号成立はどのような場合か?

- (c) 確率分布  $\{w_j\}$  ( $0 \leq w_j \leq 1, \sum_j w_j = 1$ ) に対し、エントロピーを次のように定義する。

$$S = -k_B \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.54)$$

$S \geq 0$  を示しなさい。  $S = 0$  となるのはどのような場合か?

- (d) ハミルトニアンの固有状態は、全てエントロピー  $S = 0$  であることを説明しなさい。

3. エントロピーにたいして、次の不等式が成立する。

$$S = -k_B \sum_{j=1}^M w_j \ln w_j \leq k_B \ln M \quad (1.55)$$

このことを示してみよう。

- (a) 次の不等式を確認しなさい。

$$\ln x \leq x - 1, \quad (x > 0) \quad (1.56)$$

等号が成立するのはどのような場合か?

- (b)

$$S - k_B \ln M = k_B \sum_{j=1}^M w_j \ln \frac{1}{w_j M} \quad (1.57)$$

を計算し、前問の不等式を当てはめてみなさい。等号が成立するのはどのような場合か?



4. 関数  $f(x)$  が  $\lambda_\alpha > 0, \lambda_\beta > 0, \lambda_\alpha + \lambda_\beta = 1$  に対して

$$f(\lambda_\alpha x + \lambda_\beta y) \geq \lambda_\alpha f(x) + \lambda_\beta f(y) \quad (1.58)$$

のとき, 上に凸 (concave) であるという。

- (a) 上に凸な関数の和は, 上に凸であることを示しなさい。  
 (b)  $-x \ln x$  は上に凸な関数であることを示しなさい。  
 (c) エントロピーは上に凸であることを示しなさい。
5. カノニカル分布

$$w_j = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j), \quad Z \equiv \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (1.59)$$

を考える。

- (a)

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (1.60)$$

を計算し,  $U (\equiv \sum_k w_k E_k)$  の関数として表しなさい。

- (b) エントロピー

$$S = -k_B \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.61)$$

に, カノニカル分布を代入し,  $S$  を  $\beta, U, Z$  で表しなさい。

- (c) パラメータ  $\beta$  は  $U$  の関数, つまり  $\beta = \beta(U)$  である。また分配関数は  $\beta$  の関数である ( $Z = Z(\beta)$ )。これらと, 前問の結果を使って

$$\frac{\partial S}{\partial U} \quad (1.62)$$

を計算しなさい。

6. 独立な系 A, B を考える。系 A がエネルギー  $U_A$  のカノニカル分布で  $\beta_A$  とし, 系 B がエネルギー  $U_B$  のカノニカル分布で  $\beta_B$  とする。このとき, 2つの系のエネルギー  $U_A + U_B = U$  が一定の条件のもとで, 全エントロピー  $S_A + S_B$  が最大となる条件を調べ,  $\beta_A = \beta_B$  となることを示しなさい。



## 第2章 格子振動の統計力学

この章では、格子振動の統計力学を調べ固体比熱を説明する。固体比熱は常温付近ではデュロン=プティの法則がほぼ成り立つが、低温または音速の大きい固体ではズレが観測される。アインシュタイン(1907)[10]は固体を量子的調和振動子の集合として扱うことで、固体比熱をかなり説明した。ただし、すべて同じ振動数の量子的調和振動子を想定したため、充分低温は説明できなかった。デバイ(1912)[11]は結晶の格子振動に複数の振動数があることを考慮し、分散関係と状態密度をとりいれて、より正確に固体比熱を説明した。

結晶格子の振動を調べると、独立な量子調和振動子の和として書け、角振動数 $\omega$ は波数 $k$ に依存する。また、角振動数 $\omega$ にたいして複数の波数 $k$ のモードが対応するので、これを扱うため状態密度を導入する。

### 2.1 固体比熱

#### 1. デュロン=プティ(Dulong-Petit)の法則

固体元素の定積モル比熱 $C_V$ は常温付近ではほぼ

$$C_V = 3R = 3N_A k_B \quad (2.1)$$

( $R$ : 気体定数,  $N_A$ : アヴォガドロ定数、 $k_B$ : ボルツマン定数)である。

#### 古典統計力学とエネルギー等分配則による説明

一自由度当たりのエネルギーの期待値はエネルギー等分配則から、

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

と表される。

固体中での原子の格子振動を、それぞれ独立な調和振動子として考える。調和振動子は、 $x, y, z$  軸の3つの方向に振動しているので、

自由度3の運動エネルギーと自由度3のポテンシャルエネルギーを持ち、全自由度は6.  $N_A$  個の調和振動子の全エネルギーは

$$U = \langle \epsilon \rangle \times 6 \times N_A = 3N_A k_B T$$

定積比熱は

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B$$

## 2. デュロン=プティ (Dulong-Petit) の法則からのズレ

固体比熱の実測値は低温で0に近づく。また、原子量が小さな元素ほど Dulong-Petit の法則からのズレが大きい (図 2.1 参照).

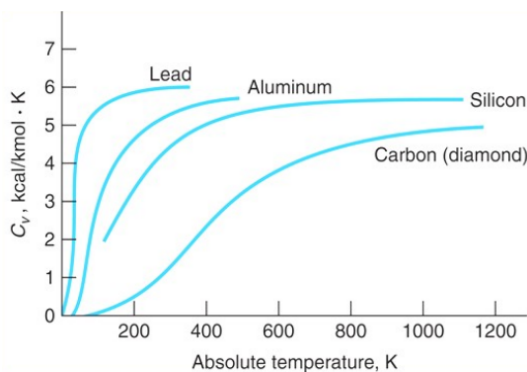


図 2.1: Dulong-Petit の法則からのズレ

## 2.2 Einstein model

### 2.2.1 量子調和振動子の統計力学

1次元方向に運動できる調和振動子のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{q}^2 \quad (2.2)$$

ここで  $m$  は質量、 $\omega$  は角振動数である。量子力学では調和振動子の固有エネルギーは

$$\epsilon_n = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad (\hat{H}|n\rangle = \epsilon_n |n\rangle) \quad (2.3)$$

( $\hbar \equiv h/(2\pi)$ ,  $n$  は負でない整数 ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )) である。

量子化された調和振動子の分配関数は、等比級数の和の公式 (A.7) を使くと、

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(n+1/2)\beta\hbar\omega) \\ &= \exp(-\beta\hbar\omega/2) \sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-\beta\hbar\omega))^n = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

### 1. 自由エネルギー

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \end{aligned} \quad (2.5)$$

### 2. エネルギーの期待値

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n \exp(-\beta\epsilon_n) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta\hbar\omega/2 - \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega \exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \end{aligned} \quad (2.6)$$

### 3. 比熱

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \epsilon \rangle &= -\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\hbar\omega \frac{\hbar\omega \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2}, \\ \therefore C &\equiv -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \epsilon \rangle = \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

比熱は高温極限で  $k_B$ , 低温極限で 0 となる。

## 2.2.2 3次元量子調和振動子の統計力学

3次元方向に運動できる調和振動子のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{\mathbf{q}}^2 \quad (2.8)$$

量子力学では3次元調和振動子の固有エネルギーは

$$\epsilon = (n_x + 1/2)\hbar\omega + (n_y + 1/2)\hbar\omega + (n_z + 1/2)\hbar\omega \quad (2.9)$$

ここで  $n_x, n_y, n_z$  はそれぞれ負でない整数である.

すると、量子化された調和振動子の分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp(-(n_x + n_y + n_z + 3/2)\beta\hbar\omega) \\ &= \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp(-(n_x + 1/2)\beta\hbar\omega) \exp(-(n_y + 1/2)\beta\hbar\omega) \exp(-(n_z + 1/2)\beta\hbar\omega) \\ &= \left( \sum_{n_x=0}^{\infty} \exp(-(n_x + 1/2)\beta\hbar\omega) \right) \left( \sum_{n_y=0}^{\infty} \exp(-(n_y + 1/2)\beta\hbar\omega) \right) \\ &\quad \times \left( \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp(-(n_z + 1/2)\beta\hbar\omega) \right) \\ &= \left( \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right)^3 \end{aligned} \quad (2.10)$$

1. 自由エネルギー

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{3\hbar\omega}{2} + \frac{3}{\beta} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \quad (2.11)$$

2. エネルギー

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3\hbar\omega}{2} + \frac{3\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (2.12)$$

3. 比熱

$$C = 3 \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2} \quad (2.13)$$

### 2.2.3 格子振動のインシュタインモデル

固体は  $N$  個の同種原子からなり、原子配列は空間の3方向に同等とする。また、原子は各々の力学平衡の位置のまわりで独立に振動するとす

る。このとき、固体は  $3N$  個の同じ固有振動数を持つ調和振動子の系とみなすことができる。これを格子振動の**アインシュタイン模型** (Einstein model) という。アインシュタイン模型のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{1}{2m} \hat{p}_{\alpha,j}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{q}_{\alpha,j}^2 \right) \quad (2.14)$$

アインシュタイン模型の固有エネルギーは

$$\epsilon = \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 (n_{\alpha,j} + 1/2) \hbar \omega \quad (2.15)$$

ここで  $n_{\alpha,j}$  はそれぞれ負でない整数である。

すると、量子化された調和振動子の分配関数は

$$Z = \left( \frac{\exp(-\beta \hbar \omega / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \right)^{3N} \quad (2.16)$$

1. 自由エネルギー

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{3N \hbar \omega}{2} + \frac{3N}{\beta} \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \quad (2.17)$$

2. エネルギー

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N \hbar \omega}{2} + \frac{3N \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \quad (2.18)$$

3. 比熱は

$$C = 3N \frac{(\hbar \omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1)^2} \quad (2.19)$$

## 2.2.4 Einstein モデルと絶縁結晶の固体比熱

Einstein モデルでは、高温極限での比熱は  $C = 3Nk_B$  となり、また温度  $T = 0$  で  $C = 0$  なので、固体比熱の特徴を表している。

しかし、充分低温での(絶縁結晶の)固体比熱は、実験から  $C \propto T^3$  となることが知られており、Einstein モデルの低温極限の挙動とは異なる。音響型格子振動の分散関係 (dispersion relation) と状態密度を考察することで、絶縁結晶の固体比熱を定量的に説明できる (デバイモデル)。

### 2.3 1次元格子の結晶振動

1次元の結晶振動を、質量  $m$  の原子が間隔  $a$  で並び、最近接原子間は弾性定数  $K$  のバネで結合していると表す (図2.2). このハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{l=0}^{N-1} (\hat{p}_l)^2 + \frac{1}{2} K \sum_{l=0}^{N-1} (\hat{u}_l - \hat{u}_{l+1})^2 \quad (2.20)$$

である. ここで  $\hat{u}_l$  は  $l$  番目の原子の平衡の位置からのずれ,  $\hat{p}_l$  は対応する

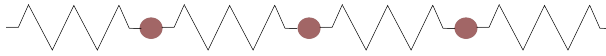


図 2.2: 1次元格子

運動量演算子である. 系は  $N$  個の原子からなり, 系全体の長さは  $L = Na$  で, 周期的境界条件  $\hat{u}_{l+N} = \hat{u}_l$ ,  $\hat{p}_{l+N} = \hat{p}_l$  を満たすとする. 自己エルミートな演算子  $\hat{u}_l$  と  $\hat{p}_l$  は以下の交換関係を満たすとする.

$$[\hat{u}_l, \hat{p}_{l'}] = i\hbar\delta_{l,l'}, \quad [\hat{u}_l, \hat{u}_{l'}] = [\hat{p}_l, \hat{p}_{l'}] = 0. \quad (2.21)$$

$\hat{u}_l$  と  $\hat{p}_l$  を Fourier 変換したものを

$$\hat{U}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(ikla) \hat{u}_l, \quad \hat{P}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(-ikla) \hat{p}_l \quad (2.22)$$

ととる. なお  $\hat{U}_k^\dagger = \hat{U}_{-k}$ ,  $\hat{P}_k^\dagger = \hat{P}_{-k}$  である. Fourier 逆変換は

$$\hat{u}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(-ikla) \hat{U}_k, \quad \hat{p}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(ikla) \hat{P}_k \quad (2.23)$$

とあらわされる.

周期的境界条件から  $\exp(ikNa) = 1$  で, 波数  $k$  は

$$k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi n}{L}, \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.24)$$

である. また,  $\exp(ikla) = \exp(i(k + 2\pi/a)la)$  なので, 独立な波数を

$$-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a} \quad (2.25)$$

の範囲にとる (ブリュアンゾーン (Brillouin zone)).



$\hat{U}_k$  と  $\hat{P}_{k'}$  の交換関係は, Fourier 級数の公式 (A.10)  $\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k - k')la) = N\delta_{k,k'}$  を使うと,

$$\begin{aligned} [\hat{U}_k, \hat{P}_{k'}] &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \exp(i(kl - k'l')a) [\hat{u}_l, \hat{p}_{l'}] \\ &= \frac{i\hbar}{N} \sum_l \exp(i(k - k')la) = i\hbar\delta_{k,k'}, \\ [\hat{U}_k, \hat{U}_{k'}] &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \exp(i(kl + k'l')a) [\hat{u}_l, \hat{u}_{l'}] = 0, \quad [\hat{P}_k, \hat{P}_{k'}] = 0. \end{aligned} \quad (2.26)$$

ハミルトニアンについては, (2.23) から

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{N-1} (\hat{p}_l)^2 &= \frac{1}{N} \sum_{l=0}^{N-1} \left( \sum_{k'} \exp(ik'la) \hat{P}_{k'} \right) \left( \sum_k \exp(ikla) \hat{P}_k \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k + k')la) \hat{P}_{k'} \hat{P}_k \\ &= \sum_k \sum_{k'} \delta_{k,-k'} \hat{P}_{k'} \hat{P}_k = \sum_k \hat{P}_{-k} \hat{P}_k \end{aligned} \quad (2.27)$$

同様にして,

$$\begin{aligned} &\sum_{l=0}^{N-1} (\hat{u}_l - \hat{u}_{l+1})^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l=0}^{N-1} \left( \sum_{k'} \hat{U}_{k'} \exp(-ik'la) (1 - \exp(-ik'a)) \right) \left( \sum_k \hat{U}_k \exp(-ikla) (1 - \exp(-ika)) \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} (1 - \exp(-ik'a)) (1 - \exp(-ika)) \hat{U}_{k'} \hat{U}_k \sum_{l=0}^{N-1} \exp(-i(k + k')la) \\ &= \sum_k \sum_{k'} \delta_{k,-k'} (1 - \exp(-ik'a)) (1 - \exp(-ika)) \hat{U}_{k'} \hat{U}_k \\ &= \sum_k 2(1 - \cos ka) \hat{U}_{-k} \hat{U}_k \end{aligned} \quad (2.28)$$

結局, ハミルトニアン (2.20) は

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{-\pi/a \leq k < \pi/a} \left\{ \frac{1}{m} \hat{P}_k^\dagger \hat{P}_k + G(k) \hat{U}_k^\dagger \hat{U}_k \right\}, \quad G(k) = 2K(1 - \cos ka) \quad (2.29)$$

と各波数  $k$  の独立な量子調和振動子の和の形に帰着する。  
波数  $k$  のモードの角振動数は

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{G(k)}{m}} = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (2.30)$$

で、これを分散関係 (dispersion relation) (図 2.3 参照) と呼ぶ。

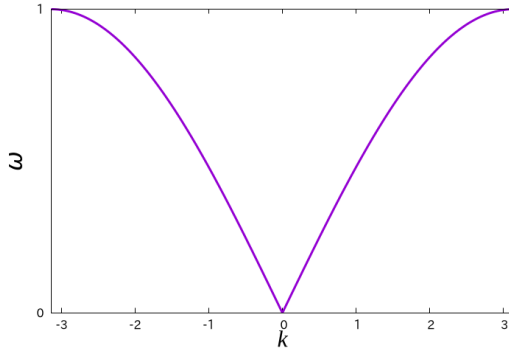


図 2.3: 1次元調和振動子の分散関係

最後に生成消滅演算子を

$$\hat{a}_k = (2\hbar\omega_k m)^{-1/2} [\hat{P}_k - im\omega_k \hat{U}_k^\dagger], \quad \hat{a}_k^\dagger = (2\hbar\omega_k m)^{-1/2} [\hat{P}_k^\dagger + im\omega_k \hat{U}_k] \quad (2.31)$$

で導入する。その交換関係は

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}, \quad [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] = 0 \quad (2.32)$$

であることが確かめられる。また,

$$\begin{aligned} \hat{a}_k + \hat{a}_{-k}^\dagger &= (2\hbar\omega_k m)^{-1/2} (\hat{P}_k - im\omega_k \hat{U}_k^\dagger + \hat{P}_{-k}^\dagger + im\omega_{-k} \hat{U}_{-k}) \\ &= \sqrt{\frac{2}{\hbar\omega_k m}} \hat{P}_k \end{aligned} \quad (2.33)$$

(ここで  $\hat{U}_k^\dagger = \hat{U}_{-k}$ ,  $\hat{P}_k^\dagger = \hat{P}_{-k}$  および,  $\omega(-k) = \omega(k)$  を使った) と

$$\hat{a}_k - \hat{a}_{-k}^\dagger = -i\sqrt{\frac{2\omega_k m}{\hbar}} \hat{U}_{-k} \quad (2.34)$$

より, ハミルトニアン (2.29) は

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger) = \sum_k \hbar\omega_k \left( \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.35)$$

となる. 波数  $k$  の数演算子 ( $n_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$ ) の固有関係は

$$\hat{n}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle \quad (n_k = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.36)$$

であるので, このハミルトニアンのエネルギー固有値は,

$$\hat{H} |n_k\rangle = \hbar\omega_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) |n_k\rangle \quad (2.37)$$

である. この量子化された音波を**フォノン** (phonon) と呼ぶ.

### 2.3.1 小まとめ

格子振動で, 角振動数の小さい場合  $\omega \approx v|k|$  ( $v \equiv \sqrt{\frac{K}{m}}a$ ) となり, 連続極限では波動方程式になる. 又角振動数には上限がある. ここでの定式化は, 2,3次元の場合にも拡張できるが, 縦波と横波が出る.

## 2.4 波動方程式と状態密度

### 2.4.1 波動方程式

波動方程式

$$\left( \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial t^2} \quad (2.38)$$

を考える. この波動方程式の解は

$$u(x, y, z, t) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t), \quad \omega^2 = v^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.39)$$

およびこれらの線型結合である.

ここで,  $L \times L \times L (\equiv V)$  の立方体での周期的境界条件

$$\begin{aligned} u(x+L, y, z, t) &= u(x, y, z, t), \\ u(x, y+L, z, t) &= u(x, y, z, t), \\ u(x, y, z+L, t) &= u(x, y, z, t), \end{aligned} \quad (2.40)$$

をとると,  $\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1$  で, 波数は

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= (k_x, k_y, k_z) \\ &= \left( \frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right), \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \quad (2.41)$$

でなければならない.

### 2.4.2 状態密度

角振動数が  $\omega \sim \omega + d\omega$  の範囲内の単位体積あたりの振動モードの数が  $D(\omega)d\omega$  となるよう, 状態密度 (Density of state)  $D(\omega)$  を定義する.

状態密度を求めるため, 角振動数  $\omega$  以下の可能な波数の数  $G(\omega)$  を考える. 半径  $K (\equiv \omega/v)$  の球の体積は  $4\pi K^3/3$  である. また,  $\mathbf{k}$  空間では,  $\Delta k = 2\pi/L$  おきに可能な  $k_x, k_y, k_z$  がある (図 2.4 参照). すると

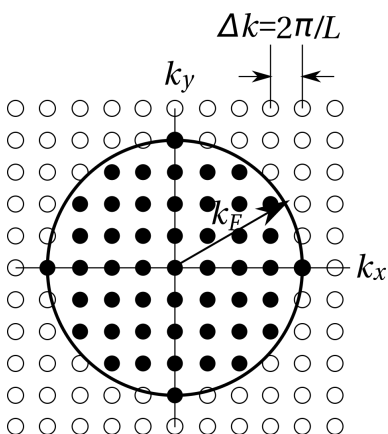


図 2.4: 波数  $k$  空間の  $k_z = 0$  の断面

$$G(\omega) = \frac{4\pi K^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{6\pi^2} K^3 = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega^3}{v^3}. \quad (2.42)$$

これを使うと, 状態密度は

$$D(\omega)d\omega = \frac{1}{V} \frac{dG(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega \quad (2.43)$$

となる.

## 2.5 デバイ (Debye) モデル

### 2.5.1 状態密度を考慮した熱力学

固体中の格子振動の分配関数は、各モードの角振動数を  $\omega_i$  とすると

$$Z = \prod_i \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)} \quad (2.44)$$

自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} F &= -\beta^{-1} \sum_i \ln \left( \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)} \right) \\ &= \sum_i \hbar\omega_i/2 + \beta^{-1} \sum_i \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)), \end{aligned} \quad (2.45)$$

状態密度を使い、 $i$  に関する和を角振動数に関する積分に直すと、

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= e_0 + \beta^{-1} \int_0^\infty D(\omega) \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) d\omega, \\ e_0 &\equiv \frac{\hbar}{2} \int_0^\infty D(\omega) \omega d\omega \end{aligned} \quad (2.46)$$

なお、 $e_0$  は単位体積あたりの零点振動のエネルギーである。

内部エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \frac{1}{V} \frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta} \\ &= \int_0^\infty D(\omega) \left( \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\partial}{\partial\beta} (\ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))) \right) d\omega \\ &= e_0 + \int_0^\infty D(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega. \end{aligned} \quad (2.47)$$

単位体積あたりの比熱は

$$\begin{aligned} \frac{C}{V} &= \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{V k_B T^2} \frac{\partial E}{\partial\beta} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \int_0^\infty D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} d\omega \\ &= k_B \int_0^\infty D(\omega) \frac{(\beta\hbar\omega)^2 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} d\omega. \end{aligned} \quad (2.48)$$

### 2.5.2 デバイモデルの状態密度

体積  $V$  で  $N$  個の原子からなる 3次元固体中の格子振動を、等方弾性体の弾性波として考え、その熱力学的性質を調べる。

1. 変位は 3次元のベクトル  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  であり、1つの縦波 (速度  $v_l$ ) と 2つの横波 (速度  $v_t$ ) がある。
2. 原子の個数と振幅の方向を考慮すると、振動の自由度 (基準振動の数) は全部で  $3N - 6 \approx 3N$  個である。
3. 格子間隔より短波長は無意味で、波数には制限がある (Brillouin zone). したがって角振動数には上限があり、これを  $\omega_D$  と記す。

縦波と横波は独立に波動方程式をみたし、縦波の分散関係は  $\omega = v_l|k|$ , 横波の分散関係は  $\omega = v_t|k|$  である. 縦波と横波それぞれについて (2.43) を用いると、単位体積の状態密度は  $\omega < \omega_D$  で、

$$D(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 \quad (2.49)$$

となる.

角振動数の上限  $\omega_D$  は、全自由度の数  $3N$  個と状態密度の定義から、

$$\frac{3N}{V} = \int_0^\infty D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{\omega_D^3}{3} \quad (2.50)$$

したがって、 $n \equiv N/V$  を使って

$$9n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega_D^3, \quad \omega_D = (18n\pi^2)^{1/3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)^{-1/3}. \quad (2.51)$$

状態密度を書き直すと

$$D(\omega) = 9n \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \theta(\omega_D - \omega) \quad (2.52)$$

(階段関数  $\theta(x)$  は、 $x > 0$  の時  $\theta(x) = 1, x < 0$  の時  $\theta(x) = 0$ )

### 2.5.3 3次元固体のデバイモデルの熱力学

状態密度 (2.52) を (2.46) に代入し、 $\beta\hbar\omega = x$  と変数変換して、

$$\begin{aligned}\frac{F}{V} &= e_0 + 9n\beta^{-1} \frac{1}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \\ &= e_0 + 9nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx x^2 \ln(1 - \exp(-x))\end{aligned}\quad (2.53)$$

(ここで、 $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ ).

内部エネルギーは

$$\begin{aligned}\frac{E}{V} &= e_0 + \int_0^\infty D(\omega) \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))) d\omega \\ &= e_0 + 9nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx\end{aligned}\quad (2.54)$$

単位体積あたりの比熱は、

$$\begin{aligned}\frac{C}{V} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_N = -\frac{1}{Vk_B T^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} \\ &= 9nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \\ &= 3nk_B \left(12 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx - \frac{3T_D/T}{\exp(T_D/T) - 1}\right)\end{aligned}\quad (2.55)$$

高温極限で  $C/V \approx 3nk_B$ , 低温極限で  $C/V \propto nk_B(T/T_D)^3$  である.

### 2.5.4 デバイモデルの限界

デバイモデルは、絶縁体の結晶の比熱を、低温極限と高温極限で正しく記述する. しかし格子振動の状態密度を単純化して扱っているため、中間的な温度では不正確である.

金属の全比熱においては、格子比熱に加え、(フェルミ粒子の) 電子比熱の  $T$  に比例する寄与がある.

この他、強磁性のマグノンでもデバイモデルに似たような方法で比熱が求められるが、分散関係が  $\omega \propto k^2$  のため、比熱は  $c \propto T^{3/2}$  となる. したがってフォノンの寄与より支配的になる.

## 2.6 問題

### 1. 格子振動のアインシュタインモデル

格子振動のアインシュタインモデルの比熱 (2.19) を考察する.

- (a) 比熱が高温極限で  $3Nk_B$  となることを示しなさい.
- (b) 比熱が低温極限で0となることを示しなさい(ロピタルの定理).
- (c) アインシュタインモデルの比熱について、低温で

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C}{T^3} \quad (2.56)$$

の極限を求めなさい.

- (d) 比熱が温度の単調増加関数であることを確かめなさい.

### 2. (a) ハイゼンベルクの運動方程式

$$\frac{d\hat{X}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{X}, \hat{H}] \quad (2.57)$$

を (2.20) に当てはめ、運動方程式

$$m \frac{\partial^2 \hat{u}_l}{\partial t^2} = -K(2\hat{u}_l - \hat{u}_{l-1} - \hat{u}_{l+1}) \quad (2.58)$$

を導きなさい。

- (b) 連続極限 ( $a \rightarrow 0$ ) で、1次元の波動方程式となることを導きなさい.

### 3. 波動方程式 (2.38) に対応するものを他の次元で考える.

- (a) 1次元の場合の状態密度を求めよ.
- (b) 2次元の場合の状態密度を求めよ.

### 4. (a) (2.55) の導出を丁寧に確認しなさい.

- (b) 高温極限でデバイモデルの比熱を求めなさい.
- (c) 低温極限でデバイモデルの比熱を求めなさい.  $\zeta$  関数に関する関係式

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx = \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15} \quad (2.59)$$

を使ってよい.



## 第3章 黒体放射とプランクの法則

電磁場の黒体放射とプランクの法則は、実験と理論が非常によく整合している。

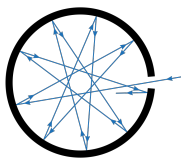
プランクの法則には、基本定数  $c$  (光速),  $k_B, h$  (プランク定数) のみが関与しており、電磁気学と統計力学と量子力学の本質が現れている。科学的にも、プランクの法則が量子力学の誕生とされるだけでなく、近代的な統計力学が確立されたときでもある。

また、黒体放射と分子の平衡を考察することで、誘導放射が見つかった。

これらは科学で重要なばかりでなく、応用上 (高温物体の温度測定、惑星の放射平衡、レーザーなど) も重要である。

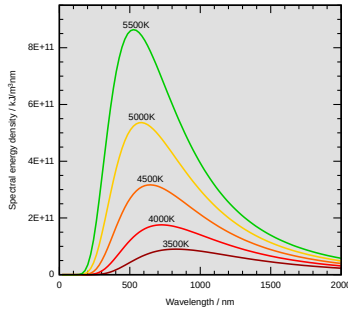
### 3.1 黒体放射 (空洞放射) とプランクの法則

黒体：外部から入射する電磁波を、あらゆる波長にわたって完全に吸収し、また熱放射できる物体



空洞放射：十分に大きな空洞を考え、空洞を囲む壁は電磁波を遮断するとする。この空洞に十分に小さな孔を開ける。孔を開けることによる空洞内部の状態の変化は無視できるとする。外部から孔を通して入った電磁波が、空洞内部で反射するなどして再び出てくることは、孔が十分に小さければ無視できる。理想的な黒体放射にもっとも近い、

産業的にも重要 (陶芸、ガラス、製鉄) で、特に 19 世紀後半に高炉などでの温度計測法として科学的理解が求められた。



### 3.1.1 Planck の公式の導出

波動の状態密度 (2.43) の議論を電磁波に当てはめるには、波動の速度  $c$  として光速度を用いなければならない。また、電磁波は横波で2つの偏波をもつ。したがって電磁波の状態密度は、

$$D(\omega)d\omega = 2 \times \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega = \frac{1}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega. \quad (3.1)$$

ところで分配関数は、基準振動  $\omega_i$  ごとに考えて、

$$Z = \prod_i \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)} \quad (3.2)$$

自由エネルギーは、

$$F = -\beta^{-1} \ln Z = \sum_i \hbar\omega_i/2 + \beta^{-1} \sum_i \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)) \quad (3.3)$$

状態密度を使い、 $i$  に関する和を角振動数に関する積分に直すと、

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= \int_0^\infty D(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \beta^{-1} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \right) d\omega \\ &= e_0 + \beta^{-1} \int_0^\infty D(\omega) \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) d\omega \end{aligned} \quad (3.4)$$

なお、 $e_0$  は

$$e_0 \equiv \frac{\hbar}{2} \int_0^\infty D(\omega) \omega d\omega \quad (3.5)$$

の零点振動のエネルギー<sup>1</sup>である。

<sup>1</sup> $e_0$  は発散するが定数なので当面取り除いて考えるが、後に述べるようにカシミール効果に寄与する

内部エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \frac{1}{V} \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \\ &= \int_0^\infty D(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right) d\omega \\ &= e_0 + \int_0^\infty d\omega u(\omega), \quad u(\omega) \equiv D(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここで  $u(\omega)d\omega$  は角振動数  $\omega \sim \omega + d\omega$  の領域にある成分のエネルギー密度である. 状態密度として (3.1) を使うと

$$u(\omega)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega \quad (3.7)$$

となる. これを **プランクの放射公式** (Planck's radiation formula) という. 角振動数と波長  $\lambda$  との関係  $\omega = 2\pi c/\lambda$  を用い,  $\lambda \sim \lambda + d\lambda$  の間にあるエネルギー  $u_\lambda(\lambda)$  に書き換えると

$$u_\lambda(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi\hbar c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\beta\hbar c/\lambda) - 1} d\lambda. \quad (3.8)$$

### 3.1.2 Planck の公式の意味

1. 零点エネルギーを除く黒体放射のエネルギー密度は

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega)d\omega = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} T^4 \quad (3.9)$$

となる (Stefan-Boltzmann の法則).

2. 黒体放射のスペクトルの角振動数のピークは、温度に比例する

$$\omega_{\text{peak}} \propto T \quad (3.10)$$

(Wien の変位則)

3. 角振動数が小さい、または高温の極限  $\beta\hbar\omega \ll 1$

$\exp(\beta\hbar\omega) \approx 1 + \beta\hbar\omega$  と近似できるので

$$u(\omega)d\omega \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega \quad (3.11)$$

(プランク定数が入ってないことに注意). これは **Rayleigh-Jeans の法則** に対応する. 仮に全ての振動数で Rayleigh-Jeans 則にしたがう場合、電磁波の全エネルギーは発散する.

4. 角振動数が大きい、または低温の極限  $\beta\hbar\omega \gg 1$

$\exp(\beta\hbar\omega) - 1 \approx \exp(\beta\hbar\omega)$  と近似できるので

$$u(\omega)d\omega \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \exp(-\hbar\omega/k_B T) d\omega \quad (3.12)$$

これは **Wien の近似式** に対応する.

5. Planck の公式は、電磁場のエネルギーの量子化  $\epsilon = (n + 1/2)\hbar\omega$  を意味している. これを光量子, または光子 (フォトン) と呼ぶ.

## 3.2 誘導放射と詳細釣り合い

この節では電磁場と分子の系の熱平衡 [12, 13] をあつかう. 簡単のため、各分子はエネルギー  $E_1, E_2$  ( $E_1 < E_2$ ) の2準位だけで、縮退は無いとする.

### 3.2.1 電磁場と分子のエネルギーの平衡

1. 吸収 (absorption)

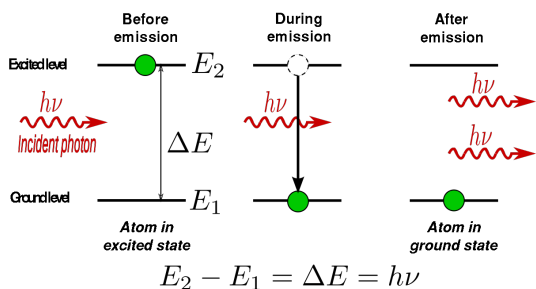
$E_1$  状態の分子が  $\hbar\omega$  のエネルギーの光子を吸収して  $E_2$  に遷移

2. 自然放出 (spontaneous emission)

$E_2$  状態の分子から  $\hbar\omega$  の光子を自然放出して、 $E_1$  に遷移

3. 誘導放出 (stimulated emission)

入射光子の刺激で  $E_2$  状態から  $E_1$  に遷移. 入射した  $\hbar\omega$  の1個の光子は、誘導放出後には  $\hbar\omega$  の2個の光子となる.



単位時間に分子が電磁場を吸収する数は、 $E_1$  状態にある分子の数の期待値  $N_1$  と、電磁場のエネルギー密度  $u(\omega)$  に比例するので、 $N_1 B_{12} u(\omega)$  と表せるだろう ( $B_{12}$  は正の係数).

一方、単位時間に  $E_2$  状態の分子が  $E_1$  に遷移する数は、自然放出によるものでは  $E_2$  状態にある分子の数の期待値  $N_2$  のみに比例するので、 $A_{21} N_2$  と表せるだろう ( $A_{21}$  は正の係数). また、誘導放出では  $N_2$  と  $u(\omega)$  に比例するので、 $N_2 B_{21} u(\omega)$  と表せるだろう ( $B_{21}$  は正の係数).

分子の状態の時間変化を表すと (master 方程式)、以下のようになる。

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -N_1 B_{12} u(\omega) + N_2 A_{21} + N_2 B_{21} u(\omega) \quad (3.13)$$

熱平衡では時間変化せず、**詳細釣り合い (detailed balance)** から

$$N_1 B_{12} u(\omega) = N_2 (A_{21} + B_{21} u(\omega)), \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} u(\omega)}{A_{21} + B_{21} u(\omega)}. \quad (3.14)$$

また温度  $T$  の熱平衡では、分子状態はカノニカル分布するので

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

したがって

$$\exp(-(E_2 - E_1)/k_B T)(A_{21} + B_{21} u(\omega)) = B_{12} u(\omega) \quad (3.16)$$

まず十分高温では、(3.15) から  $N_1 \approx N_2$  で、また  $u(\omega) \rightarrow \infty$  つまり  $A_{21} \ll B_{21} u(\omega)$  となるので、(3.14) から

$$B_{12} = B_{21} \quad (3.17)$$

でなければならない。したがって (3.16) から

$$u(\omega) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\exp((E_2 - E_1)/k_B T) - 1} \quad (3.18)$$

この  $u(\omega)$  が Planck の公式 (3.7) と一致するには、

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \quad (3.19)$$

(Bohr の振動数条件 (1913) と一致) と、

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 \quad (3.20)$$

でなければならない。

### 3.2.2 電磁場の運動量の量子化と分子との運動量の交換

電磁場のエネルギーの量子化から、運動量の大きさの量子化については予想されていた。

アインシュタインの1917年の論文 [13] の後半では、電磁場の黒体放射と Maxwell-Boltzmann 速度分布する分子の運動量の交換を考慮し、それらが平衡分布を維持することから、運動量の方向についても推論した。(これにはアインシュタインのブラウン運動の理論 (1905) を使っている)。

その結果、分子が光子を吸収する過程では、分子が光子から受け取る運動量の大きさは  $h\omega/c$ , 方向は入射光子の方向となる。これに対し分子が光子を誘導放射する過程では、分子が光子から受け取る運動量の大きさは  $h\omega/c$ , 方向は入射光子と反対方向となる。言い換えると、誘導放射では入射した  $h\mathbf{k}$  の1個の光子は、誘導放射後には  $h\mathbf{k}$  の2個の光子となる。

### 3.2.3 電磁放射の量子力学

分子による電磁波の吸収、自然放出、誘導放出といった過程をミクロに記述するには、分子にたいする量子力学に加え電磁場の量子化（「第2量子化」 (second quantization)）を元に、摂動論で計算する必要がある。この様な理論が一通り完成したのは、1927年、P.A.M. Dirac によってであった。これにより誘導放出の理論は裏付けされた。

アインシュタインが、統計力学と、最小限の量子力学的仮定（分子の離散的エネルギー準位）だけで誘導放出の理論を導いたのは驚くべきことである。

ただし、アインシュタインの関係は、特定の準位間の単位時間の自然放射、吸収、誘導放射の遷移確率の比を与えるが、3準位、4準位など多数のエネルギー準位間の遷移確率の関係については分からない。これについては、分子と電磁場の量子論で求める必要があり、その際対称性による選択則等が重要になる。

### 3.2.4 誘導放出とレーザー, 光増幅器

非平衡では高エネルギーの状態数が低エネルギーの状態数より大きな「反転分布 (population inversion)」の形成が可能である。

反転分布で電磁波の誘導放出を使うと、振動数、波数、位相や偏光が揃ったコヒーレント (coherent) な電磁波 (レーザー) が実現できる。レーザーは、統計力学的には非平衡でエントロピーが極めて低い。

反転分布を実現するには、光励起、放電励起、キャリア注入励起 (半導体レーザー)、化学反応など様々な方法がある。

誘導放出の他の応用として、光増幅器がある。これは共振器の無いレーザーといえるが、光ファイバーによる長距離通信などで利用されている。

1. 1917年、A. Einstein: 誘導放出を統計力学から理論的に導出
2. 1928年、Rudolf W. Ladenburg: 誘導放出を実験的に確認
3. 1950年、Alfred Kastler: 反転分布実現のための光学ポンピング (optical pumping) 法の提案
4. 1954年、C. H. Townes, J. P. Gordon, and H. J. Zeiger: メーザーの実証実験、アンモニア分子 + 4重極電場で反転分布
5. 1954年、N. G. Basov と A. M. Prokhorov: メーザーの実証実験、アンモニア分子 + 4重極電場 (上記とは独立)
6. 1958年、C. H. Townes と A. L. Schawlow: レーザーの理論
7. 1960年5月16日、Theodore H. Maiman: レーザーの実証実験  
キセノンフラッシュランプで光励起したルビーレーザー, 3準位系
8. 1960年12月、A. Javan, and W. R. Bennett, and D. Herriott  
He-Ne ガスレーザー、放電励起、連続駆動 (1150 nm で赤外線)
9. 1962年、Robert N. Hall  
半導体レーザー (GaAs), 液体窒素温度

### 3.3 空洞放射と Lorentz 不変性と境界条件

真空中の電磁場は特殊相対論にしたがい、Lorentz 不変である。ところで、空洞放射の Planck の公式 (3.7) を見直すと、角振動数  $\omega$  のみにより波数  $k$  にはよらない。つまり Lorentz 不変ではない。

空洞放射が Lorentz 不変でなくなったのは、カノニカルアンサンブルをエネルギーのみによつたとしたことと、もう一つは電磁波の状態密度を (3.1) としたこと、さかのぼると波動方程式にたいする周期的境界条件 (2.40) で、この境界条件は Lorentz 不変ではない。これは固定境界条件などでも同様である。

アインシュタインの 1917 年の論文 [13] で Planck 放射中の原子の運動量変化を計算すると、実効的に速度に比例する力 (粘性力) が現れるが、これは Planck 放射が Lorentz 不変でないことによる。

### 3.4 零点エネルギーとカシミール効果

電磁場の零点エネルギー (3.5) は発散するが、温度にはよらないので統計力学の議論では当面無視した。

しかし電磁場の零点エネルギーによる効果は測定可能である (H. B. G. Casimir, 1948). 2 枚の平行な金属板 (距離  $a$ ) ではさまれた空間を考えると、その内部では波数が離散化されるので、積分ではなく和の形になる。この量も発散するが、外部の領域の零点エネルギーとの差は有限な値と

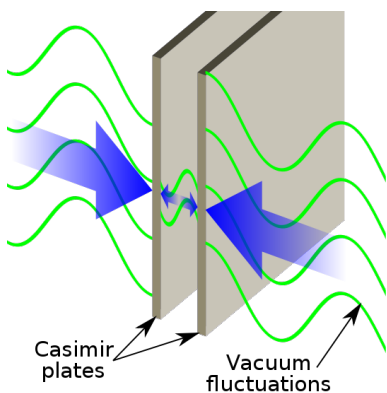


図 3.1: カシミール効果

なる。  $L \times L$  の金属板の場合、

$$\frac{\Delta E}{L^2} = -\hbar c \frac{\pi^2}{720} \frac{1}{a^3} \quad (3.21)$$

なので、単位面積あたりの力は

$$F = -\hbar c \frac{\pi^2}{240} \frac{1}{a^4} \quad (3.22)$$



で引力となる。これはカシミール効果 (Casimir effect) と呼ばれる。

カシミール効果についての精密実験は、1997年に S. K. Lamoreaux によって行われ、5% 以内の精度により確認された。その後の実験で 1% 以内まで誤差は抑えられた。

## 3.5 宇宙背景放射

### 3.5.1 相対論的ドップラー効果とプランクの公式

特殊相対論でドップラー効果による周波数の変化は

$$f' = f \frac{1 - v/c}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} = f \sqrt{\frac{1 - v/c}{1 + v/c}} \quad (3.23)$$

プランクの公式に当てはめると、温度を

$$T' = T \sqrt{\frac{1 - v/c}{1 + v/c}} \quad (3.24)$$

と置き換えたものと等価である。

### 3.5.2 宇宙背景放射

宇宙マイクロ波背景放射 (Cosmic microwave background, CMB)

$2.72548 \pm 0.00057 K$ .

**宇宙の晴れ上がり**または**再結合 (Recombination)**: ビッグバン後の宇宙膨張とともに温度が低下し、379,000 年頃、温度約 3000 K で、陽子と電子が結合して水素原子となった。それ以降、光子は中性の水素原子と相互作用せず直進し、現在 CMB として観測される。

宇宙の晴れ上がり以前の初期宇宙では、ほとんどすべての水素原子は電離状態にあり、光子と電子と陽子は熱平衡している。光子は電子と頻繁にトムソン散乱している。

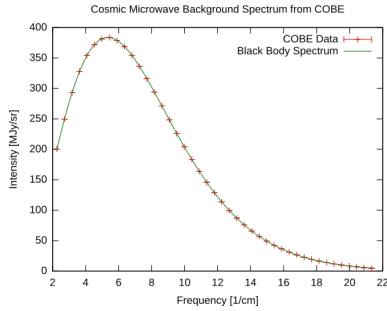


図 3.2: 宇宙マイクロ波背景放射のデータ (COBE) とプランクの公式

### 3.6 エネルギー密度の揺らぎ

アインシュタインは1909年、黒体放射の揺らぎを分析して、粒子性と波動性の2面性を指摘した(量子力学の意義).

(3.7) から

$$\frac{\partial u(\omega)}{\partial \beta} = -\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \quad (3.25)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} &= \frac{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1) + 1}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \\ &= \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} + \frac{1}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \end{aligned} \quad (3.26)$$

なので、揺らぎは

$$\begin{aligned} \langle (\Delta u(\omega))^2 \rangle &= -\frac{\partial u(\omega)}{\partial \beta} = \hbar\omega u(\omega) + \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} (u(\omega))^2, \\ \therefore \frac{\langle (\Delta u(\omega))^2 \rangle}{(u(\omega))^2} &= \frac{\hbar\omega}{u(\omega)} + \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

揺らぎの第1項は、(古典)統計力学での粒子の揺らぎに対応し、平均値の2乗と比較すると  $1/u(\omega)$  で、 $u(\omega)$  が大きいと無視できる. 一方、揺らぎの第2項は、(古典)統計力学での波動の揺らぎに対応し、 $u(\omega)$  が大きくても無視できない.

プランクの公式は、粒子性と波動性の2つの側面を持っている.

### 3.7 光子が量子統計力学システムとして理想的な理由

1. 電磁波が線形な Maxwell 方程式にしたがい、相互作用が無い。  
ただし、充分高エネルギーで高強度では、光子から仮想的な電子-陽電子対の生成消滅で、光子同士に相互作用が現れる.
2. 質量 0 の素粒子 (光子) であることにより、量子効果が巨視的にもまた高温でも重要.
3. 物質 (原子や電子) との間に適度な相互作用がある.

### 3.8 歴史的背景

- Kirchoff の法則 (放射エネルギー)  
放射率  $\epsilon$  と吸収率  $\alpha$  が等しいという法則  
G. Kirchoff, 1859 年  
黒体放射と空洞放射の同等性 (キルヒホッフの空洞定理, 1869)
- J. Tyndall (1864)  
高感度な熱電対を使って、実験的に黒体放射を研究.
- Stefan-Boltzmann の法則:  
放射発散度 (広がりを持った放射源の表面上の点から時間あたりに放射される放射エネルギー) を  $I$  とすると

$$I = \sigma T^4 \quad (3.28)$$

- J. Stefan (1879)  
白金線の電磁波放射の実験からの推論
- L. Boltzmann (1884)  
電磁気 (放射圧, 当時まだ実証されて無かったし、理論的にも J.C. Maxwell が 1871 年に導出したばかり) と熱力学から Stefan-Boltzmann の法則を理論的に導いた.

- S.P. Langley

Bolometer の開発 (1878-1880)

(電磁放射による) 温度変化による電気抵抗の変化を、ホイートストンブリッジを使って計測

1度の10万の1の温度差まで計測可能

1881-1889年に、高温物体の放射のスペクトル測定の結果報告。(回折格子、プリズムと、検出器として Bolometer 使った)

- W. Wien は電磁気学 (放射圧, 当時まだ実証されて無かった) と熱力学的考察と Stefan-Boltzmann の法則と断熱不変量を組み合わせてウィーンの変位則 (Wien's displacement law) を導いていた. これにより空洞放射のスペクトルの関数形に制限がつく (Wien, 1893).

$$u d\omega = \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right) d\omega \quad (3.29)$$

この関係式は厳密 (Planck の公式、Wien の近似式、レイリージーンズの公式はそれぞれこれを満たしている).

ただし空洞放射のスペクトルの関数形  $f(\omega/T)$  は具体的には決まらない.

- Wien の近似式 (1896)

$$u(\omega) d\omega = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\hbar \omega / k_B T) d\omega \quad (3.30)$$

短波長側では実験と合うが、長波長側でダメ

(電磁気学を無視, 光を純粋に粒子として扱っている.)

- Lummer's Bolometer

$10^{-7}$  度の温度差を測定可能.

- O.R. Lummer and F. Kurlbaum (1898) 実験、理想的な黒体放射に十分近い空洞放射 (それまでは高温の固体からの熱放射)、現在でも同様な形式のものが使われている.

黒体放射の全エネルギーの測定 (Stefan-Boltzmann の係数)

- Wien の近似式は、1896 年までの黒体放射の実験とかなりよくあっていたが、実験の精度が向上するにつれて (1899 年頃) 食い違いが明らかになってきた。
  - 1899 年 2 月、O. Lummer and E. Pringsheim, 波長  $6\mu\text{m}$  まで、Wien の近似式と実験の僅かなズレ
  - 1899 年 11 月、O. Lummer and E. Pringsheim, 波長  $8.3\mu\text{m}$  まで、摂氏 1650 度まで、Wien の近似式と実験の系統的なズレ
  - 1900 年 2 月、波長  $18\mu\text{m}$  まで、摂氏 1772 度までの実験。Wien の近似式と実験の系統的なズレは 50%
  - 1900 年 2 月、M. Planck は実験と理論のズレを意識して、Wien の近似式について、やや恣意的な力学的正当化を止め、純粋に熱力学的な正当化をした (エントロピーをエネルギーで 2 階微分、後の Planck の公式の方法論のさきがけ)。
- O. Lummer and E. Pringsheim(1899)  
 実験、黒体放射のピーク波長の温度依存の係数測定  
 また、低振動数で  $u(\omega) \propto \omega^2$  に近く、Wien の近似式からずれている。
- レイリー・ジーンズ (Rayleigh-Jeans) の法則 (1900,1905)

$$u(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega \quad (3.31)$$

長波長側では実験と合うが、短波長側でダメ。また、深刻な問題としてエネルギーが発散する (紫外発散)。

(古典電磁気学 + 古典統計力学 (エネルギー等分配則))

Lord Rayleigh は 1900 年 6 月にこの公式を発表、ただし係数にミスがあった。

1905 年に A.Einstein と J.H. Jeans が別々に正しい係数を求めた。その意味では「Rayleigh-Einstein-Jeans の法則」と呼ぶべきかもしれないが、A.Einstein 自身は紫外発散でこれに否定的だったので、彼の名前を除くのは適切だろう。

- H. Rubens and F. Kurlbaum は1900年10月19日に、黒体放射が低振動数(赤外線  $51.2\mu\text{m}$  )、高温で温度に比例すること  $u(\nu) \propto T$  を報告し、その時点で知られていた複数の理論式と比較した。これに対し Wien の近似式では一定値に近づく。
- M. Planck は、1900年10月19日にドイツ物理学会 (Deutsche Physikalische Gesellschaft, DPG) の例会で Planck の公式を発表した [7]。これは Wien の近似式(短波長では実験とよく合う)と、長波長での実験事実 ( $u(\omega) \propto T$ ) の(エントロピーの温度の2階微分を使った)内挿から、Planck の公式を導いたもので、この時点ではエネルギーの量子化や統計力学<sup>2</sup> を使ってなかった。
- さっそく実験データにより確かめられ (Rubens, Kurlbaum)、1900年10月25日には、5つの理論式 (Planck の式、Rayleigh の式、Wien の式、他2つ) と比較して Planck の公式が実験と最もよく合うことがわかった。
- M. Planck は、公式の発見後、その意味を考え(不眠不休の8週間)、黒体放射の源を多数の(物質の)振動子の集まり (resonators) と考えて統計力学議論を行い、またエネルギーが

$$E = n\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.32)$$

( $\omega$  は振動子の角振動数) と量子化されること (energy quanta) で、Planck の公式を理論的に説明した。これらは1900年12月14日のドイツ物理学会の例会で発表された [8]。

- 1901年に出版された Planck の論文 [9] では、Planck の公式の導出の他、プランク定数  $h$  やボルツマン定数  $k_B$  が求められている。現在の値と 1-2% しか違わない。

実のところ、ボルツマン定数が求められたのはこれがはじめてである。それ以前は気体定数  $R$  とアボガドロ定数  $N_A$  で表していたが、それまでの方法ではアボガドロ定数  $N_A$  を実験的に求めるのは大変で、精度も悪かった。(J.J. Loschmidt は1865年に気体の粘性と液化したものの密度からアボガドロ定数に対応する物理量を見積もっ

<sup>2</sup>彼はこの時点までは (L. Boltzmann の) 統計力学に哲学的にも物理的にも不信感を持っていた。

たが、現在のものと1桁違った。当時はまだ空気の液化ができてなかったことにもよる。その後の実験でもっと精度は上がっている。)

- Planck の公式は統計力学が、熱力学とは独自の意味を持つことを明瞭に示した。

cf. ボルツマン対マッハ

また、量子力学の出発点でもある。

- なお、プランクは1905年のもう一つの論文でアボガドロ数、電気素量を求めている。(電気素量はアボガドロ数と電気分解でのファラデー定数から求められる)。
- Planck の公式を、電磁場の量子化(光量子、光子)によると解釈し直したのは、A. Einstein(1905,1906)。光子によって光電効果などの他の現象が説明できると指摘、

ただし、1905年の論文では、Planck の公式とはやや食い違って解釈していた。電磁波にエネルギー等分配則を当てはめると紫外発散で否定、Wien の近似式を軸に光量子(light quanta) 仮説を展開している。より具体的にはWien の近似式による輻射のエントロピーの体積依存性が古典理想気体と同じ形になること結論している。

- アインシュタインは1906年の論文で Planck の公式と整合性のある理論にたどり着いた(と本人が書いている)。

エネルギーが  $E = 0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, \dots$  と離散的な値をとるとして統計力学を当てはめるとプランクの公式が導かれる。

- 1909年のアインシュタインの論文では、光の粒子性と波動性の二重性について述べている。黒体放射のプランクの公式から、統計力学的に揺らぎを計算して解釈した。
- 光電効果についてのアインシュタインの予想(1905,6)はR.A.Millikanにより実験で確認された(1916年)。ミリカンは、アインシュタインの光電効果の理論を信じておらず、間違いを実証するために実験を行ったが、10年に及ぶ実験の結果は理論を支持することとなった。R.A.Millikan の光電効果の実験は、プランク定数を黒体放射とは独立な方法で求めたことにもなる。

- さらに A. Einstein は 1916、17 年の論文で、空洞放射の電磁場中に原子がある場合に、熱平衡で Planck 分布になるという条件から、誘導放射を発見.
- 光子の理想ボーズ気体として解釈したのが、Bose

熱力学から統計力学へ

- 黒体放射の分光放射輝度は実験的にも精度良く求まる.  
cf. 気体の Maxwell 分布を実験的に示すのは大変 (1920-40) .



### 3.9 問題

1. (a) 黒体放射の零点エネルギーを除くエネルギー密度を (3.7) を使って計算し、

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega) d\omega = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} T^4 \quad (3.33)$$

となることを示しなさい (Stefan-Boltzmann の法則). なお、 $\zeta$  関数の関係式

$$\int_0^\infty \frac{x^{p-1}}{(\exp(x) - 1)} dx = \Gamma(p)\zeta(p)$$

と、 $\zeta(4) = \pi^4/90$  を用いてよい.

- (b) 黒体放射について、単位体積あたりの比熱を計算し  $T^3$  に比例することを確かめなさい. また、固体比熱の Debye 理論と比較しなさい.
2. 式 (3.4) の、零点エネルギーを除くヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  を計算しなさい. これを使って輻射圧力 (電磁場による圧力)  $p$  と、(零点エネルギーを除く) エネルギー密度との間の

$$p = \frac{u(T)}{3} \quad (3.34)$$

の関係を示しなさい. なお、熱力学から  $p = -(\partial F/\partial V)_T$  である.

3. プランクの公式 (3.7) のエネルギー密度の最大値を与える角振動数を求め、これが温度  $T$  に比例することを確かめなさい.
4. (a) 黒体放射で、波数  $k$  で偏波  $\sigma$  の光子数の期待値は

$$\begin{aligned} \langle n_{k,\sigma} \rangle &= \frac{\sum_{n_{k,\sigma}=0}^\infty \exp(-\beta \hbar \omega_{k,\sigma} n_{k,\sigma}) n_{k,\sigma}}{\sum_{n_{k,\sigma}=0}^\infty \exp(-\beta \hbar \omega_{k,\sigma} n_{k,\sigma})} \\ &= \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_{k,\sigma}) - 1} \end{aligned} \quad (3.35)$$

となることを確認しなさい.

- (b) 前問の結果を、 $0 < \omega_{k,\sigma} < \infty$  で積分し、単位体積当たりの黒体放射の光子数の期待値  $n$  を求め、 $n \propto T^3$  となることを確かめなさい. なお、 $\zeta(3) = 1.2020569\dots$  である. Stefan-Boltzmann の法則と比較すると  $u(T) \propto n k_B T$  である.



## 第4章 量子理想気体の統計力学

この章では有限質量の自由な粒子系を扱い、エネルギーに加え粒子数を考慮する。ミクロな同種粒子が区別可能として古典統計力学で扱おうと、エントロピーが示量的でなくなる「Gibbsのパラドックス」(1874,5)<sup>1</sup>が現れる。つまり巨視的な現象にも量子効果を無視してはいけない。

したがって「ミクロな同種粒子は区別不可能 (indistinguishability)」として扱わないといけないが、これを量子力学的に考察すると粒子は2種類のグループに分類できる。相互作用の無い理想気体でも、これら2種類のグループは低温で大きく異なる性質を示す。

### 4.1 フェルミ統計とボーズ統計

#### 4.1.1 多粒子の波動関数の対称性

まず2粒子系の場合を考える。2粒子の座標を  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  とし、波動関数を  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  とする。2粒子が区別できないとすると、波動関数  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  と  $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  は同じ状態である。ただし定数倍は同一視する。つまり

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = c\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.1)$$

である。ここで、変数  $\mathbf{r}_1$  を  $\mathbf{r}_2$  に、 $\mathbf{r}_2$  を  $\mathbf{r}_1$  におきかえれば

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (4.2)$$

となる。これらの関係が共に成り立たなければならないので、 $c^2 = 1$ ,  $c = \pm 1$  が結論される。すなわち

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \pm\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.3)$$

同種粒子の交換で、同符号なものをボーズ粒子またはボソン (boson)、マイナス符号となるものをフェルミ粒子またはフェルミオン (fermion) という。自然の素粒子はこの2種類に分類できる。

<sup>1</sup>J.W.Gibbs, 類似のパラドックスに混合パラドックス”mixing paradox”がある。

- ボソン: フォトン、グラビトン、グルーオン、パイ中間子
- フェルミオン: 電子、クォーク、ニュートリノ、陽子、中性子

スピンなど内部自由度がある場合、空間座標  $\mathbf{r}$  と内部自由度の量子数の組を  $x$  で表すことにする. すると同種2粒子の波動関数の性質は

$$\psi(x_1, x_2) = \pm\psi(x_2, x_1). \quad (4.4)$$

$N$  個の粒子の波動関数については、任意の2粒子の入れ替えについて同様のことが成り立つ.

$$\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = \pm\psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (4.5)$$

#### 4.1.2 理想気体の波動関数

理想気体のように粒子が互いに独立に運動する場合を考える. まず2粒子の場合、波動関数  $\psi(x_1, x_2)$  は  $x_1$  と  $x_2$  に独立に依存する. つまり

$$\psi(x_1, x_2) = \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \quad (4.6)$$

と一粒子状態の積で表される. これは粒子1、2がそれぞれ波動関数  $\phi_a, \phi_b$  で表される1粒子状態にあることを示している.

同種粒子の場合、(4.5) を満たすよう対称化ないし反対称化を行う.

$$\psi(x_1, x_2) = A(\phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \pm \phi_a(x_2)\phi_b(x_1)) \quad (4.7)$$

複号は+がボソン、-がフェルミオンの場合である.

ボソンの場合、 $\phi_a = \phi_b$  でも問題はない. これに対し、フェルミオンの場合は、 $\phi_a = \phi_b$  であれば、(4.7) は  $\psi(x_1, x_2) = 0$  となる. これは2個の粒子が同じ量子状態を占めることは不可能なことを示している.

これらをまとめると、互いに独立な同種粒子の系では、

- ボソン: 同じ1粒子量子状態を何個でも占めることができる.
- フェルミオン: ひとつの1粒子量子状態を1個しか占めることができない(パウリ原理 (Pauli principle)).

### 4.1.3 複合粒子

原子や分子は、電子、陽子、中性子が集まった複合粒子である。偶数個のフェルミオンからなる複合粒子はボソン、奇数個のフェルミオンからなる複合粒子はフェルミオンとして振る舞う。

例えば、ヘリウムには2種類の安定同位体  ${}^4\text{He}$  と  ${}^3\text{He}$  がある。 ${}^4\text{He}$  は陽子2個と中性子2個の原子核と、電子2個からなるので原子としてはボソンである。これに対し、 ${}^3\text{He}$  は陽子2個と中性子1個の原子核と電子2個からなるのでフェルミオンである。

## 4.2 量子理想気体の一般論

$N$  個のスピンの無い質量  $m$  の同種粒子の、相互作用が無い量子力学系を扱う。各粒子の座標を  $\mathbf{x}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) とすると、ハミルトニアンは

$$H_N = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i, \quad \mathcal{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{x}_i) \quad (4.8)$$

この系を記述する Schrödinger 方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; t) = H_N \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; t). \quad (4.9)$$

まず、一粒子の固有値問題

$$\mathcal{H}\phi_l(\mathbf{x}) = \epsilon_l \phi_l(\mathbf{x}), \quad \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \quad (4.10)$$

が解けたとしよう。固有関数  $\phi_l(\mathbf{x})$  は規格化直交条件

$$\int d\mathbf{x} \phi_l^*(\mathbf{x}) \phi_{l'}(\mathbf{x}) = \delta_{l,l'} \quad (4.11)$$

と、完全性の条件

$$\sum_l \phi_l(\mathbf{x}) \phi_l^*(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (4.12)$$

を満たしているものとする。

すると、Bose-Einstein 統計の場合は、

$$\Phi_{l_1, \dots, l_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(p)} \phi_{l_1}(\mathbf{x}_{p(1)}) \cdots \phi_{l_N}(\mathbf{x}_{p(N)}) \quad (4.13)$$

として

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; t) &= \exp(-iEt/\hbar) \Phi_{l_1, \dots, l_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \\ E &= \epsilon_{l_1} + \dots + \epsilon_{l_N}\end{aligned}\quad (4.14)$$

が Schrödinger 方程式 (4.9) の一つの解である。ただし、(4.13) の和は、 $l_1, \dots, l_N$  を固定して、 $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$  の置換 (permutation) 全ての可能な項に付いて和を取ることを意味する。したがって  $\Phi_{l_1, \dots, l_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  は  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$  の任意の交換にたいして対称である。

一方、Fermi-Dirac 統計の場合は、

$$\Phi_{l_1, \dots, l_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(p)} (-1)^P \phi_{l_1}(\mathbf{x}_{p(1)}) \cdots \phi_{l_N}(\mathbf{x}_{p(N)}) \quad (4.15)$$

として反対称とする。

### 4.2.1 粒子数状態

前節の記述法は、「第1の粒子が状態  $l_1$  にあり、第2の粒子が状態  $l_2$  にあり、 $\dots$ 、第  $N$  の粒子が状態  $l_N$  にある」と考え、それに粒子が区別できないための補正、すなわち対称化を施したことになる。これとは別に、粒子が区別できないことを積極的に取入れ、「最低エネルギー状態に  $n_1$  個の粒子があり、次のエネルギー状態に  $n_2$  個があり、 $\dots$  」と記述しても同等である。

後者の記述法をとると、全粒子数は  $N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$  と表される。また全エネルギーは  $E = \sum_{l=1}^{\infty} n_l \epsilon_l$  と表される。

### 4.2.2 大分配関数

エネルギーと粒子数の期待値を与えてエントロピーを最大化するため、グランドカノニカルアンサンブルをとり、大分配関数 (1.41)  $\Xi = \sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i))$  を扱う。量子理想気体では、エネルギー固有状態  $i$ 、対応するエネルギー固有値  $E_i$ 、粒子数  $N_i$  を

$$i \rightarrow (n_1, n_2, \dots), \quad E_i \rightarrow \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_j n_j, \quad N_i \rightarrow \sum_{j=1}^{\infty} n_j \quad (4.16)$$

のようにとればよい。したがって

$$\Xi = \sum_{(n_1, n_2, \dots)} \exp \left( -\beta \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_j n_j + \beta \mu \sum_{j=1}^{\infty} n_j \right) = \sum_{(n_1, n_2, \dots)} \prod_{j=1}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)n_j) \quad (4.17)$$

となる。次に  $n_1$  の和を先に取り出し

$$\Xi = \left( \sum_{n_1} \exp(-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1) \right) \sum_{(n_2, n_3, \dots)} \prod_{j=2}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)n_j) \quad (4.18)$$

とすると、一つ目の和は  $n_1$  のみによるし、2つめの和は  $n_1$  にはよらない。つまりこれらの和は別個に評価できる。この様な操作を繰り返して、

$$\Xi = \prod_{j=1}^{\infty} \left( \sum_n \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)n) \right) \quad (4.19)$$

が得られる。

$j$  番目の準位における粒子数の期待値は、定義から

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{(n_1, n_2, \dots)} \exp \left( -\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu)n_k \right) n_j \quad (4.20)$$

である。前述の議論と同様に、和の部分を書き換えることができるが、 $n_j$  があるため、 $k = j$  と  $k \neq j$  の場合をわけて扱う。したがって、

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \left( \prod_{k \neq j} \sum_{n_k} \exp(-\beta(\epsilon_k - \mu)n_k) \right) \sum_{n_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)n_j) n_j \quad (4.21)$$

ここで、 $k \neq j$  の部分は、 $\Xi$  に現れる同じ因子と打ち消しあう。したがって  $k = j$  の部分のみ扱えばよく

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_{n_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)n_j) n_j}{\sum_{n_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)n_j)} \quad (4.22)$$

### 4.2.3 フェルミオンの大分配関数と分布関数

フェルミオンでは  $n_i = 0, 1$  なので、(4.19) は

$$\Xi = \prod_i (1 + \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))) \quad (4.23)$$

$j$  番目の準位における粒子数の期待値 (4.22) は

$$\langle n_j \rangle = \frac{\exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))}{1 + \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_j - \mu)) + 1} \quad (4.24)$$

となる。 $\epsilon_j$  を連続変数とした次の関数

$$f_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/k_{\text{B}}T) + 1} \quad (4.25)$$

はフェルミ・ディラック分布 (Fermi-Dirac distribution) と呼ばれる。

温度  $T = 0$  では  $f_{\text{FD}} = \theta(\mu - \epsilon)$  と階段関数となる。低温  $k_{\text{B}}T/\mu \ll 1$  では、**フェルミ縮退 (Fermi degeneracy)** して量子効果が強くでる。

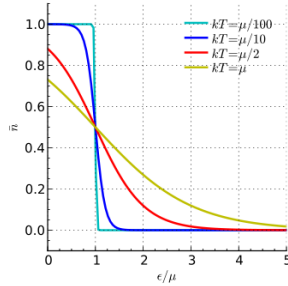


図 4.1: フェルミ分布

#### 4.2.4 ボソンの大分配関数と分布関数

ボソンでは、 $n_i = 0, 1, 2, \dots$  なので、

$$\Xi = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))^{n_i} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))} \quad (4.26)$$

$j$  番目の準位における粒子数の期待値は、等比級数の和の公式 (A.9) を使おうと

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= (1 - \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))) \frac{\exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))}{(1 - \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)))^2} \\ &= \frac{\exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_j - \mu)) - 1} \end{aligned} \quad (4.27)$$



となる。 $\epsilon_j$  を連続変数とした次の関数

$$f_{\text{BE}}(\epsilon) = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/k_{\text{B}}T) - 1} \quad (4.28)$$

はボーズ・アインシュタイン分布 (Bose-Einstein distribution) と呼ばれる。

## 4.3 状態密度とシュレディンガー方程式

### 4.3.1 状態密度

エネルギーが  $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$  の範囲内の単位体積あたりの状態数が  $D(\omega)d\omega$  となるよう、状態密度を定義する。状態密度を使うと、粒子数密度  $n$ , 単位体積当たりの内部エネルギー  $u$  はそれぞれ

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon \quad (4.29)$$

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon D(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon \quad (4.30)$$

と表される。

### 4.3.2 シュレディンガー方程式

3次元の自由なシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi(\mathbf{x}, t) \quad (4.31)$$

を扱う。その解は

$$\phi(\mathbf{x}, t) = a \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\epsilon t/\hbar), \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (4.32)$$

( $a$ : 規格化定数,  $\mathbf{k}$ : 波数) である。

ここで、 $L \times L \times L (\equiv V)$  の立方体での周期的境界条件

$$\begin{aligned} \phi(x + L, y, z, t) &= \phi(x, y, z, t), \\ \phi(x, y + L, z, t) &= \phi(x, y, z, t), \\ \phi(x, y, z + L, t) &= \phi(x, y, z, t), \end{aligned} \quad (4.33)$$

をとる. すると、波数は周期的境界条件から

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left( \frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right), \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (4.34)$$

でなければならない.

3次元の自由なシュレディンガー方程式にしたがう系の状態密度を求めるために、エネルギーが  $\epsilon$  以下の可能な波数の数  $G(\epsilon)$  を数える. 波数空間  $\mathbf{k}$  で半径  $K$  の球の体積は  $4\pi K^3/3$  である. また、 $\mathbf{k}$  空間では、 $\Delta k = 2\pi/L$  おきに、可能な  $k_x, k_y, k_z$  がある. すると、

$$G(\epsilon) = \frac{4\pi K^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{6\pi^2} K^3 = \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (4.35)$$

(エネルギーと波数の関係  $\epsilon = \hbar^2 k^2/2m$  から、 $K \equiv \sqrt{2m\epsilon/\hbar^2}$  である)

これを使うと、状態密度は次のようになる

$$D(\epsilon) = V^{-1} \frac{dG(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \theta(\epsilon) \quad (\theta(\epsilon) : \text{階段関数}). \quad (4.36)$$

#### 4.4 低密度・高温での量子理想気体

低密度・高温では、全ての1粒子エネルギー固有状態について  $\langle n_j \rangle \ll 1$  が成り立つ. (4.25) でも (4.28) でも、これは  $\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \gg 1$  を意味する. 結局、ボース分布関数もフェルミ分布関数も

$$f(\epsilon) \approx \exp(-\beta(\epsilon - \mu)) \quad (4.37)$$

と近似できる. 大分配関数の対数は (4.23), (4.26) から

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_i \pm \ln(1 \pm \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))) \\ &\approx \sum_i \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu)) = V \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) \exp(-\beta(\epsilon - \mu)) d\epsilon \end{aligned} \quad (4.38)$$

で、やはりこの極限ではボース分布関数でもフェルミ分布関数でも同じ結果になる. ところで、粒子数密度は

$$n \approx \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) \exp(-\beta(\epsilon - \mu)) d\epsilon \quad (4.39)$$

したがって

$$\ln \Xi \approx Vn \quad (4.40)$$

ところで、圧力は

$$P = - \left\langle \frac{d\hat{H}}{dV} \right\rangle_{\beta, \mu} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{\beta, \mu} \quad (4.41)$$

したがって、 $\beta, \mu$  固定なら密度  $n$  一定なので

$$P = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{\beta, \mu} \approx \frac{n}{\beta} = \frac{N}{V} k_B T \quad (4.42)$$

これは古典理想気体の状態方程式に他ならない.

## 4.5 理想フェルミ気体としての電子系

電子の量子数は、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  とスピン<sup>2</sup>( $z$  軸方向に  $\pm \hbar/2$ ) である.

絶対温度 0 度で  $N$  個の自由電子を最低のエネルギー準位から順番に詰める. このとき、電子によって占められている最大の波数を**フェルミ波数**  $k_F$ 、その時のエネルギーを**フェルミエネルギー**  $\epsilon_F$  と呼ぶ.

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad k_F = \hbar^{-1} (2m\epsilon_F)^{1/2} \quad (4.43)$$

半径  $k_F$  の球の内部で、電子が取り得る状態の数  $N$  は

$$N = 2 \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 \times (2\pi/L)^{-3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (4.44)$$

(係数 2 はスピン自由度による). したがって、電子密度  $n = N/V$  をつかって、フェルミ波数、フェルミエネルギーを表すと、

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (4.45)$$

<sup>2</sup>粒子が持つ固有の角運動量, ボソンではスピンは  $\hbar$  の整数倍 ( $0, 1, 2, \dots$ ), フェルミオンでは半整数倍 ( $1/2, 3/2, \dots$ ) である. スピン統計定理は相対論的場の量子論から導かれるが, 結果は非相対論的な場の量子論や多粒子系の量子力学にもあてはまる.

### 4.5.1 自由電子の化学ポテンシャルの温度依存性

電子比熱を求めるため、自由電子の化学ポテンシャルの温度依存性を調べる。電子密度  $n$  は、状態密度 (4.36) とスピンの自由度 2 を考慮し

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} 2D(\epsilon) f_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.46)$$

である。これに対し Sommerfeld 展開 (B.2) の 2 次までとると

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\mu} 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 2D'(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\epsilon_{\text{F}}} 2D(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_{\text{F}}}^{\mu} 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 2D'(\mu) \end{aligned} \quad (4.47)$$

ところで温度  $T = 0$  では  $\mu = \epsilon_{\text{F}}$  なので、電子密度は  $n = \int_{-\infty}^{\epsilon_{\text{F}}} 2D(\epsilon) d\epsilon$  である。したがって (4.47) は

$$\int_{\epsilon_{\text{F}}}^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 D'(\mu) = 0 \quad (4.48)$$

となる。フェルミ縮退している領域では  $\mu \approx \epsilon_{\text{F}}$  で、 $D(\epsilon)$  が  $\epsilon_{\text{F}}$  付近でなめらかとすると、第 1 項の積分は  $\int_{\epsilon_{\text{F}}}^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon \approx (\mu - \epsilon_{\text{F}})D(\epsilon_{\text{F}})$  と近似できる。第 2 項の  $\mu$  は  $\epsilon_{\text{F}}$  で置き換えることができる。したがって、

$$\begin{aligned} (\mu - \epsilon_{\text{F}})D(\epsilon_{\text{F}}) + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 D'(\epsilon_{\text{F}}) &= 0, \\ \therefore \mu &= \epsilon_{\text{F}} - \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 \frac{D'(\epsilon_{\text{F}})}{D(\epsilon_{\text{F}})} + \epsilon_{\text{F}} O\left(\left(\frac{k_{\text{B}}T}{\epsilon_{\text{F}}}\right)^4\right) \end{aligned} \quad (4.49)$$

### 4.5.2 電子比熱の Sommerfeld 展開

有限温度での単位体積当たりの内部エネルギー  $u$  は

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon 2D(\epsilon) f_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.50)$$

である。これに Sommerfeld 展開 (B.2) を当てはめると、

$$\begin{aligned} u &\approx \int_{-\infty}^{\mu} \epsilon 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 2(D(\mu) + \mu D'(\mu)) \\ &= u_0 + \int_{\epsilon_{\text{F}}}^{\mu} \epsilon 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3} (k_{\text{B}}T)^2 (D(\mu) + \mu D'(\mu)) \end{aligned} \quad (4.51)$$

ここで,  $u_0 \equiv \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon 2D(\epsilon) d\epsilon$  は,  $T = 0$  での体積あたりの内部エネルギーであり,  $T$  には依存しない.

さらに,  $\mu \approx \epsilon_F$  と,  $D(\epsilon)$  が  $\epsilon_F$  近くでなめらかということを使うと

$$u \approx u_0 + \epsilon_F 2D(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2(D(\epsilon_F) + \epsilon_F D'(\epsilon_F)) \quad (4.52)$$

最後に (4.49) を使うと,

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 D(\epsilon_F) + \epsilon_F O\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^4\right) \quad (4.53)$$

単位体積当たりの電子比熱は

$$c_{el} = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 D(\epsilon_F) T = \gamma T, \quad \gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 D(\epsilon_F) \quad (4.54)$$

で与えられる.

### 4.5.3 縮退圧

理想フェルミ気体の他の重要な性質として縮退圧 (degenerate pressure) がある. 温度 0 でも, フェルミエネルギーは (4.45) のように密度によるので, 圧力は有限になる. 白色矮星のような核融合が停止した天体では, 電子の縮退圧と重力が釣り合うところまで収縮し, 安定になる.

## 4.6 理想ボース気体

質量  $m$ , スピン 0 の自由な 3 次元ボース気体で, 体積  $V$ , 粒子数  $N$  中にあるものを扱う. 以下では, 1 粒子の  $\epsilon_i$  の最低エネルギー状態を  $i = 0$  とし, そのエネルギーを  $\epsilon_0 = 0$  とする.

### 4.6.1 化学ポテンシャル

理想ボース気体のボース分布関数 (4.28) は粒子数の期待値なので, 0 または正である. したがって, 化学ポテンシャルが満たすべき条件は,

$$\mu \leq 0 \quad (4.55)$$

である.  $T \rightarrow 0$  では,  $\mu \rightarrow 0$  でなければならない.

### 4.6.2 有限温度のボース分布

ボース・アインシュタイン分布関数を用いると、粒子密度は

$$n = V^{-1} \sum_i \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) - 1} \quad (4.56)$$

である。この和を、最低エネルギー状態と、その他の部分に分離し、後者を積分で表す。

$$n = n_0 + n',$$

$$n_0 \equiv \frac{1}{V(\exp(-\beta\mu) - 1)}, \quad n' = \int_0^\infty D(\epsilon) f_{\text{BE}}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.57)$$

$n_0$  は最低エネルギー準位を占有する粒子密度の期待値で、高温では0となる。 $D(\epsilon)$  は (4.36) の1粒子状態密度である。 $z = \exp(\beta\mu)$  とおくと

$$n' = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{z^{-1} \exp(\beta\epsilon) - 1} d\epsilon \quad (4.58)$$

積分変数を  $x = \beta\epsilon$  と変換して

$$n' = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2mk_{\text{B}}T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx \quad (4.59)$$

ここで

$$\phi(s, z) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx \quad (4.60)$$

とおくと、 $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$  に注意して

$$n' = \left( \frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \phi(3/2, z). \quad (4.61)$$

### 4.6.3 ボース・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein Condensation, BEC)

理想ボーズ気体で  $\mu \leq 0$  から、 $0 \leq z = \exp(\beta\mu) \leq 1$  である。前節の (4.60) は  $z$  の増加関数である。また、この関数は  $z = 1$  で  $\zeta$  関数となる。

$$\phi(3/2, 1) = \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^\infty \frac{x^{3/2-1}}{\exp(x) - 1} = \zeta(3/2) = 2.612\dots \quad (4.62)$$

これから、 $\phi(3/2, z) \leq 2.612\dots$  である。したがって、(4.61) の上限は  $T^{3/2}$  のように減少し、これが  $n$  を下回ると  $n_0$  が無視できなくなる。

#### 4.6.4 相転移温度

前節で、 $n'$  が粒子数密度  $n$  を下回る温度を  $T_C$  とすると、

$$\left(\frac{mk_B T_C}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \phi(3/2, z) \leq \left(\frac{mk_B T_C}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) \approx n \quad (4.63)$$

で与えられる。したがって、

$$k_B T_C = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)}\right)^{2/3} \quad (4.64)$$

(等号としたのは、後で示すように  $T_C$  で  $\lim_{V \rightarrow \infty} \mu = 0$  となるため)。

#### 4.6.5 化学ポテンシャル 2

(4.57) と (4.61) を整理すると

$$n = n_0 + \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \phi(3/2, z) \quad (4.65)$$

両辺を  $n$  で割り、 $z = \exp(\beta\mu)$  と転移温度 (4.64) を使って書き換えると、

$$1 = \frac{1}{nV} \frac{z}{1-z} + \frac{\phi(3/2, z)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \quad (4.66)$$

となる。これにより  $z$  (および  $\mu$ ) と  $T$  が結びつけられる。

##### 1. $T > T_C$

$$\frac{\phi(3/2, z_0)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} = 1 \quad (4.67)$$

を満たす  $z_0$  は、 $z_0 < 1$  である ( $\phi(3/2, z)$  が  $z$  の増加関数より)。この場合、 $z_0/(1-z_0)$  は有限なので、

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{nV} \frac{z_0}{1-z_0} = 0 \quad (4.68)$$

つまり、体積無限大では (4.67) が解で、化学ポテンシャルは  $\mu = \beta^{-1} \ln z_0$  で負である。

2.  $T < T_C$

$$\frac{\phi(3/2, z)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \leq \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} < 1 \quad (4.69)$$

である。したがって、(4.66) は

$$1 \leq \frac{1}{nV} \frac{z}{1-z} + \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}, \quad \therefore nV \left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}\right) \leq \frac{1}{z^{-1} - 1} \quad (4.70)$$

$V \rightarrow \infty$  で  $z \rightarrow 1$ 、つまり  $\mu = 0$  となる。より詳しくは、

$$\mu \approx -\beta^{-1}(nV)^{-1} \left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}\right)^{-1} \quad (4.71)$$

#### 4.6.6 調和振動子と理想ボーズ気体

##### 調和振動子

調和振動子の分配関数 (2.4) は、零点振動を別にすると、理想ボーズ気体の大分配関数 (4.26) で  $\mu = 0$  としたものに对应する。調和振動子のエネルギー固有値  $n\hbar\omega$  で  $n = 0, 1, 2, \dots$  は粒子数と解釈できる。

有限質量の粒子の場合、(外界とのやりとりが無ければ) **粒子数が保存**し、粒子数の期待値とエネルギーの期待値は独立にとることができるので、温度  $k_B/\beta$  と化学ポテンシャルは別々にとることができる。しかし調和振動子の場合には粒子数は自由に変化し、したがって粒子数の期待値はエネルギーの期待値の関数となるので、化学ポテンシャルは意味が無く  $\mu = 0$  とすべきである。

##### 光子と格子振動

黒体放射の分配関数 (3.2) も零点振動を別にすると、理想ボーズ気体の大分配関数 (4.26) で  $\mu = 0$  としたものに对应する。光子数の期待値 (3.35) も  $\mu = 0$  のボーズ分布関数 (4.28) に对应する。光子の場合も光子数は自由に変化するので、化学ポテンシャルは  $\mu = 0$  である。低温でも光子数が減少するだけでボーズアインシュタイン凝縮は起きない。

格子振動を量子化したフォノンでも同様に  $\mu = 0$  である。



## 4.7 相互作用

### 4.7.1 フェルミオン

1. 斥力: 3次元では繰り込みにより元のフェルミ粒子とは質量が異なり、相互作用が短距離になり、寿命が有限になるが、フェルミオンの準粒子として振る舞う。
2. 引力: 電子ではクーパー対を形成してボソンのように振る舞い、BEC に似た挙動で電気抵抗0の**超伝導**となる (BCS 理論)。
3. 理想フェルミ気体に近い系  
 金属中の電子、白色矮星の電子による縮退圧  
 超新星でのニュートリノ・スフィア  
 レーザー冷却した極低温の原子気体、 $^{40}\text{K}$ ,  $^6\text{Li}$  など。

### 4.7.2 ボソン

1. 斥力: 巨視的に位相が揃い、粘性の無い**超流動**となる。波数  $k = 0$  の状態は位相の揃ったコヒーレント状態で、 $k \neq 0$  については Bogoliubov 変換して変分 (Bogoliubov 理論)、この様にして求められた超流動成分のエントロピーは0である。また準粒子のエネルギーと波数は  $\epsilon \propto |k|$  というフォノン的な分散関係となる (南部-Goldstone の定理)。フォノンの準粒子励起がエントロピー有限の常流動成分である。  
 超流動成分と常流動成分を合わせた状態には、位相変換の自由度が残っており、これは**自発的対称性の破れ (spontaneous symmetry breaking)** の一例である。
2. 引力: マクロには不安定になる。
3. 理想ボース気体に近い系  
 $^4\text{He}$  は超流動をおこす。ただし相互作用はかなり強く、弱く相互作用するボース気体の理論に定量的には乗らない。  
 レーザー冷却した極低温の原子気体、 $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^7\text{Li}$  など。

## 4.8 問題

- 1次元, 2次元の自由電子の状態密度を求めなさい
- 絶対温度 0度の3次の自由電子気体で, 以下のことを導きなさい.

(a) 内部エネルギー

$$u = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon 2D(\epsilon) d\epsilon = \frac{3}{5} n \epsilon_F \quad (4.72)$$

(b) 圧力

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} u = \frac{2}{5} n \epsilon_F \quad (4.73)$$

ここで,  $u \equiv U/V$ ,  $n \equiv N/V$

(c) 体積弾性率

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{5}{3} P = \frac{10}{9} u = \frac{2}{3} n \epsilon_F \quad (4.74)$$

3. 相対論的極限 ( $\epsilon \gg mc^2$ ) での, 電子のエネルギーと波数ベクトルは  $\epsilon \approx cp = \hbar ck$  という関係である.

(a) この場合の状態密度を求めなさい

(b) フェルミエネルギーが  $\epsilon_F \propto n^{1/3}$  となることを導き, 比例係数も求めなさい.

4. 2次元の自由電子気体について

(a) Sommerfeld 展開 (B.2) を使って, 化学ポテンシャル  $\mu$  の温度変化を求めなさい.

(b) 比熱を計算しなさい.

5. Pauli 常磁性: 一様な磁束密度  $\mathbf{B}$  と電子のスピン磁気モーメントとの相互作用は  $\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$  である. 磁気モーメントは  $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{s}/\hbar$  ( $\mathbf{s}$ : スピン演算子,  $g$ :  $g$  因子と呼ばれる無次元量 (電子スピンでは  $g = 2$ , 電子軌道では  $g = 1$ ),  $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$ : ボーア磁子) で表される. 量子化軸  $z$  を磁場の方向にとったとき,  $s_z = \pm \hbar/2$  の電子のエネルギーは

$$\epsilon_{\pm} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \pm \frac{g\mu_B B}{2} \quad (4.75)$$

で与えられる.

- (a) 上向きスピンと下向きスピンの電子数はそれぞれ

$$\begin{aligned} n_{\pm} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D\left(\epsilon \mp \frac{1}{2}g\mu_B B\right) f_{\text{FD}}(\epsilon) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_{\text{FD}}\left(\epsilon \pm \frac{1}{2}g\mu_B B\right) \end{aligned} \quad (4.76)$$

で与えられる事を示しなさい。ここで  $D(\epsilon)$  は磁場が無いときのスピン当たりの状態密度である。

- (b) 磁化 (単位体積あたりの磁気モーメント)
- $m = -(n_+ - n_-)g\mu_B$
- を求めなさい。これから磁化率が

$$\begin{aligned} \chi_P &\equiv \frac{\mu_0 m}{B} \\ &= -\mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f'_{\text{FD}}(\epsilon) = \mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D'(\epsilon) f_{\text{FD}}(\epsilon) \end{aligned} \quad (4.77)$$

で与えられる事を示しなさい。なお、ゼーマンエネルギーはフェルミエネルギーに比べ十分小さい ( $|\mu_B B| \ll \epsilon_F$ ) とする。

- (c)
- $T = 0$
- での磁化率は

$$\chi_P = \mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2 D(\epsilon_F)}{2} \quad (4.78)$$

となる事を示しなさい。

- (d) Sommerfeld 展開を用いて、自由な電子系の Pauli 常磁性を温度の2次まで求めなさい。

6. 質量
- $m$
- 、スピン0の自由な3次元ボース気体で、
- $T < T_C$
- を扱う。

- (a) 最低エネルギー状態の粒子密度
- $n_0$
- の温度変化を求めなさい。
- 
- (b) 内部エネルギーと比熱を求めなさい。

7. 質量
- $m$
- の自由な2次元ボース気体は、有限温度でボース・アインシュタイン凝縮を起こさないことを示しなさい。



## 第5章 密度演算子と量子統計

量子論と統計力学の両方に確率が重要な役割を果たす。両者を統一的に表すために、密度演算子および von Neumann エントロピーを導入する。これらにより、相互作用のある多体系、自発的対称性の破れ、レーザーなどのコヒーレント状態、粗視化等が自然に定式化できる。又、量子エンタングルメントや量子情報の基礎となる。注意すべきことだが、この章の前半の密度演算子およびそれを用いた von Neumann エントロピーの定式化は、非平衡系でも少数多体系でも当てはめることができる。

### 5.1 アンサンブルと密度演算子

#### 5.1.1 射影測定と純粋アンサンブル

同一の状態ケットを実験的に用意する手続きとしては、物理量の測定を行なって特定の固有状態に対応するもののみ選び出すことが考えられる。例えば座標の測定を行ない、スリットを通すことで  $[q, q + \Delta q]$  の固有値のみ持つ状態を取り出すことができる。これを射影測定 (projective measurement) と呼ぼう。射影測定後に再び同一の物理量の測定を行なうと同じ測定結果 (固有値) が得られる。他の例としては、Stern-Gerlach の実験での  $z$  軸方向の上向き (もしくは下向き) スピンの射影測定がある。

このように用意した純粋アンサンブルに対し、両立しない物理量 (座標に対する運動量、 $x$  軸方向のスピンの測定を行なうと、その測定後に新たな物理量の固有状態のどれかになるが、各固有状態になる確率は内積の2乗で決まる。

オブザーバブル  $\hat{A}$  の固有状態を

$$\hat{A}|u_n\rangle = \lambda_n|u_n\rangle \quad (5.1)$$

とし、規格直交するようにとる

$$\langle u_m|u_n\rangle = \delta_{m,n} \quad (5.2)$$

またこれらは完全性関係を満たす.

$$\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = \hat{1} \quad (5.3)$$

さらに、オブザーバブル  $\hat{B}$  の固有状態を

$$\hat{B}|v_m\rangle = \mu_m|v_m\rangle \quad (5.4)$$

とし、規格直交するようにとる

$$\langle v_m|v_n\rangle = \delta_{m,n} \quad (5.5)$$

またこれらは完全性関係を満たす.

$$\sum_n |v_n\rangle\langle v_n| = \hat{1} \quad (5.6)$$

固有状態  $|u_n\rangle$  での  $\hat{B}$  の期待値は

$$\langle u_n|\hat{B}|u_n\rangle = \sum_m \langle u_n|\hat{B}|v_m\rangle\langle v_m|u_n\rangle = \sum_m \mu_m |\langle u_n|v_m\rangle|^2 \quad (5.7)$$

となるが、ここで  $|\langle u_n|v_m\rangle|^2$  は量子的確率とみなせる. 実際

$$|\langle u_n|v_m\rangle|^2 \geq 0 \quad (5.8)$$

で、また

$$\sum_m |\langle u_n|v_m\rangle|^2 = \sum_m \langle u_n|v_m\rangle\langle v_m|u_n\rangle = \langle u_n|u_n\rangle = 1 \quad (5.9)$$

( $|v_n\rangle$  の完全性を使った) であるので確率の条件を満たす.

### 5.1.2 混合アンサンブルと密度演算子

物理状態を純粋アンサンブルで用意できない場合がある。例えば、熱平衡の元での複数のエネルギー固有状態の分布集合である。

### 混合アンサンブルでの物理量の期待値

純粋アンサンブルより一般的な状況を表すために混合アンサンブルを導入する。正規直交なケットベクトルの系  $\{|v_j\rangle\}$  に対して、アンサンブルの中で  $|v_j\rangle$  が見出される確率を  $w_j$  としよう。この時、確率の重み  $w_j$  は実数で

$$w_j \geq 0, \sum_j w_j = 1 \quad (5.10)$$

という条件を満たす。

この時、混合状態に対するオブザーバブル  $\hat{A}$  の期待値は、

$$\begin{aligned} [\hat{A}] &= \sum_j w_j \langle v_j | \hat{A} | v_j \rangle \\ &= \sum_j \sum_n w_j \langle v_j | \hat{A} | u_n \rangle \langle u_n | v_j \rangle = \sum_j \sum_n w_j |\langle v_j | u_n \rangle|^2 \lambda_n \end{aligned} \quad (5.11)$$

となる。確率が2つの部分の積であることに注意しよう。つまり、 $w_j$  はアンサンブルの中に  $|v_j\rangle$  という状態が見出される古典的確率、 $|\langle v_j | u_n \rangle|^2$  は状態  $|v_j\rangle$  の中から  $\hat{A}$  の固有状態  $|u_n\rangle$  が見出される量子的確率である。

### 密度演算子

これを演算子の形で表すために

$$\hat{\rho} = \sum_j w_j |v_j\rangle \langle v_j| \quad (5.12)$$

という密度演算子 [14] を導入する。密度演算子を使うと、物理量の期待値は

$$[\hat{A}] = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}) \quad (5.13)$$

と表すことができる。実際、トレースの性質 (C.82)  $\text{tr}(|\alpha\rangle\langle\beta|) = \langle\beta|\alpha\rangle$  を使って

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_j w_j \text{tr}(|v_j\rangle\langle v_j|\hat{A}) = \sum_j w_j \langle v_j | \hat{A} | v_j \rangle$$

である。

### 密度演算子の性質

密度演算子の持つ性質を列挙する。

1. 自己エルミート性

$$(\hat{\rho})^\dagger = \hat{\rho} \quad (5.14)$$

2. 正值性

任意の状態ベクトル  $|\phi\rangle$  にたいし

$$\langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle \geq 0 \quad (5.15)$$

3. 総和性

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (5.16)$$

逆に以上の性質を持つ演算子は、何らかのアンサンブルを表す密度演算子と考えられる。今後、特定の表示によらないように、(5.14), (5.15), および (5.16) を満たす演算子として、密度演算子を定義する。

### 密度演算子のユニタリー変換

密度演算子  $\hat{\rho}$  をユニタリー変換したもの

$$\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U} \quad (5.17)$$

も密度演算子である。

実際、 $(\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U})^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{\rho}^\dagger (\hat{U}^\dagger)^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U}$  が成り立つ。また任意の  $|\phi\rangle$  にたいし

$$\langle \phi | (\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U}) | \phi \rangle = \langle \phi' | \hat{\rho} | \phi' \rangle \geq 0, \quad (|\phi'\rangle = \hat{U} |\phi\rangle) \quad (5.18)$$

が成り立つ。最後に  $\text{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{A})$  をつかって、

$$\text{tr}(\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U}) = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{U} \hat{U}^\dagger) = \text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (5.19)$$

が示される。以上から (5.14), (5.15), (5.16) を満たしている。



### 密度演算子の重ね合わせ

密度演算子の集合  $\hat{\rho}_i$  と実係数の組  $\lambda_i > 0, \sum_i \lambda_i = 1$  に対して

$$\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i \quad (5.20)$$

は密度演算子である.

自己エルミート性についてはすぐ分かる. 次に任意の  $|\phi\rangle$  にたいし  $\langle\phi|\hat{\rho}_i|\phi\rangle \geq 0$  なので

$$\langle\phi|(\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i)|\phi\rangle = \sum_i \lambda_i \langle\phi|\hat{\rho}_i|\phi\rangle \geq 0 \quad (5.21)$$

が成り立つ. また,

$$\text{tr}(\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i) = \sum_i \lambda_i \text{tr}(\hat{\rho}_i) = \sum_i \lambda_i = 1 \quad (5.22)$$

なので, 密度演算子の性質を満たしている.

注意: 密度行列の重ね合わせは, 状態ベクトルの重ね合わせとは異なる概念である.

### 密度演算子の直積

これまでの説明では単一の状態ベクトル空間のみ考えてきた. ここで 2つの独立な状態空間  $V_A, V_B$  を考えよう. 例えば, スピン空間と座標空間や, 座標空間の中での 2つの独立な部分系でも良い. この時の密度演算子を考える.

2つのベクトル空間  $V_A, V_B$  にたいし, 密度演算子がそれぞれ  $\hat{\rho}_A, \hat{\rho}_B$  で与えられているとする. この時, 密度演算子の直積またはテンソル積 (直積の定義は, 付録 C.1.5 参照)

$$\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B \quad (5.23)$$

は直積ベクトル空間  $V_A \otimes V_B$  での密度演算子である. 実際,

$$(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B)^\dagger = \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B \quad (5.24a)$$

$$\text{tr}(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B) = \text{tr}(\hat{\rho}_A) \text{tr}(\hat{\rho}_B) = 1 \quad (5.24b)$$

$$\langle\chi|\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B|\chi\rangle \geq 0 \quad (5.24c)$$

さらに多数の密度演算子の直積  $\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B \otimes \hat{\rho}_C \cdots$  も同様に定義できる. このような状態は積状態 (product state) と呼ばれる.

### 密度演算子の部分トレース

2つの状態空間  $V_A, V_B$  からなる合成系は、テンソル積  $V_A \otimes V_B$  で表されるヒルベルト空間である。この空間での密度演算子を  $\hat{\rho}_{AB}$  とする。このとき、 $V_B$  の空間のみの部分トレースをとった演算子

$$\mathrm{tr}_B(\hat{\rho}_{AB}) \equiv \sum_j (I_A \otimes \langle j|_B) \hat{\rho}_{AB} (I_A \otimes |j\rangle_B) \quad (5.25)$$

( $|j\rangle_B$  は部分空間  $V_B$  の正規直交基底) は、ベクトル空間  $V_A$  の密度演算子である。今後、合成系 AB の密度演算子の、B にたいする部分トレースを  $\hat{\rho}_A \equiv \mathrm{tr}_B(\hat{\rho}_{AB})$  と記す。

### 5.1.3 純粋アンサンブルの密度演算子

純粋アンサンブルの密度演算子是对角表現ではある状態  $|v_n\rangle$  のみの確率が1で他は0、つまり

$$w_j = \begin{cases} 1 & j = n \text{ の時} \\ 0 & j \neq n \text{ の時} \end{cases} \quad (5.26)$$

と表されるので、

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \quad (5.27)$$

という(素射影演算子としての)性質を持つ。今後、密度演算子で (5.27) を満たすものを純粋アンサンブルの密度演算子と定義する。

これから

$$\hat{\rho}(\hat{\rho} - 1) = 0 \quad (5.28)$$

である。したがって、純粋アンサンブルの密度演算子の固有値は0又は1である。さらに  $\mathrm{tr}(\hat{\rho}) = 1$  より固有値1となるのは1つだけで残りは0である。

### 純粋度 (purity)

$$\mathrm{tr}(\hat{\rho}^2) \leq \mathrm{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (5.29)$$

が成り立つ。等号成立は、 $\hat{\rho}$  が純粋状態の時である。つまり  $\mathrm{tr}(\hat{\rho}^2)$  は純粋状態にどれだけ近いかを表す指標となり、純粋度 (purity) と呼ばれる。

### 純粋状態と密度演算子の和

純粋状態は他の密度演算子の和としては表せない。密度演算子  $\hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2$  ( $\hat{\rho}_1 \neq \hat{\rho}_2$ ) と係数  $\lambda_1, \lambda_2 > 0$ ,  $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$  に対して

$$\lambda_1 \hat{\rho}_1 + \lambda_2 \hat{\rho}_2 \quad (5.30)$$

は純粋状態ではない。

## 5.2 エントロピー

統計力学における Gibbs エントロピーや情報理論の Shannon エントロピーの量子的な拡張として、von Neumann エントロピー [14] を導入する。密度演算子  $\hat{\rho}$  で記述される量子系に対し、von Neumann エントロピーは以下のように定義される。

$$S(\hat{\rho}) \equiv -k_B [\ln \hat{\rho}] = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (5.31)$$

これに関して以下の性質が成り立つ。

1. 密度演算子の重みは  $0 \leq w_j \leq 1$  であるので、エントロピーは

$$S(\hat{\rho}) \geq 0 \quad (5.32)$$

である。

2. 等号  $S = 0$  が成り立つのは純粋状態に対して、かつその時のみである。
3.  $\hat{\rho}$  のヒルベルト空間の次元を  $N$  とすると、エントロピーの上限は

$$S(\hat{\rho}) \leq \ln N \quad (5.33)$$

4. エントロピーはユニタリー変換で不変である。

$$S(\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U}) = S(\hat{\rho}) \quad (5.34)$$

5. エントロピーは上に凸 (concave) である。

密度演算子の集合  $\hat{\rho}_i$  と係数  $\lambda_i > 0$ ,  $\sum_i \lambda_i = 1$  に対して

$$S\left(\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i\right) \geq \sum_i \lambda_i S(\hat{\rho}_i) \quad (5.35)$$

6. エントロピーは独立系に対して加法的である.

$$S(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B) = S(\hat{\rho}_A) + S(\hat{\rho}_B) \quad (5.36)$$

7. 劣加法性 (subadditive) (Araki and Lieb(1970))

$$S(\hat{\rho}_{AB}) \leq S(\hat{\rho}_A) + S(\hat{\rho}_B) \quad (5.37)$$

(等号は, 系 A と B に相関が無い (uncorrelated) とき)  
ここでは部分トレースをとっている.

8. 強劣加法性 (Lieb and Ruskai (1973))

$$S(\hat{\rho}_{ABC}) + S(\hat{\rho}_B) \leq S(\hat{\rho}_{AB}) + S(\hat{\rho}_{BC}) \quad (5.38)$$

### 5.2.1 エントロピーの加法性

独立な2つの系の合成系の密度演算子を  $\hat{\rho} \equiv \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B$  とした時、

$$\ln \hat{\rho} = \ln \hat{\rho}_A \otimes \hat{I}_B + \hat{I}_A \otimes \ln \hat{\rho}_B \quad (5.39)$$

であるので、

$$\begin{aligned} S/k_B &= -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \\ &= -\text{tr}((\hat{\rho}_A \ln \hat{\rho}_A) \otimes \hat{\rho}_B + \hat{\rho}_A \otimes (\hat{\rho}_B \ln \hat{\rho}_B)) \\ &= -(\text{tr}(\hat{\rho}_A \ln \hat{\rho}_A) + \text{tr}(\hat{\rho}_B \ln \hat{\rho}_B)) \\ &= (S_A + S_B)/k_B \end{aligned} \quad (5.40)$$

ここで、 $\text{tr}(\hat{\rho}_A) = \text{tr}(\hat{\rho}_B) = 1$  を使った。

### エントロピーの加法性 2

逆に、加法性を満たす密度演算子の関数は、エントロピーの定数倍となる。密度演算子  $\hat{\rho}$  の関数  $f$  の期待値

$$[f(\hat{\rho})] = \text{tr}(\hat{\rho} f(\hat{\rho})) \quad (5.41)$$

を考える. 独立な任意の2つの系の合成系について、加法性

$$[f(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B)] = [f(\hat{\rho}_A)] + [f(\hat{\rho}_B)] \quad (5.42)$$

を満たすためには, 正定値な自己エルミート演算子  $\hat{X}, \hat{Y}$  で互いに交換するもの  $[\hat{X}, \hat{Y}] = 0$  にたいして

$$f(\hat{X}\hat{Y}) = f(\hat{X}) + f(\hat{Y}) \quad (5.43)$$

でなければならない. したがって

$$f(\hat{X}) \propto \ln \hat{X} \quad (5.44)$$

である. したがって, 独立な系に対する加法性の要請で (定数倍を除いて) エントロピーが決まる.

### エントロピーの加法性 3

エントロピーの加法性は, 熱力学の示量性 (extensive) のための必要条件である. 部分系に分割した時に各々がほぼ独立とみなせる場合はエントロピーの示量性が成り立つ.

ただし, 臨界現象のような場合, 相関距離が発散し各部分系が独立とはいえなくなるので, 示量性は保証されない.

### 5.2.2 エントロピーの凸性と安定性

エントロピーの凸性 (5.35) は, エントロピーの極値が最大値であることを保証する. またエントロピー最大の平衡状態が安定であることも保証される. さらに Legendre 変換が行える. 複数のアンサンブルを重ね合わせると, エントロピーは一般に増大する.

### 5.2.3 ユニタリー変換とエントロピー

エントロピーはユニタリー変換 (5.34) で不変である.

相転移など自発的対称性の破れ (spontaneous symmetry breaking) がある場合, 対応するユニタリー変換 (位相変換など) でエントロピーは不変である. ユニタリー変換した密度演算子は, ヒルベルト空間が有限

次元なら自明だが、無限自由度の場合はユニタリー非同値になることがあり、これが自発的対称性の破れの別の定義である。

磁性体の低温相や、弱く相互作用するボース気体の BEC、金属の超伝導などのように平衡状態で自発的対称性の破れがある場合、密度演算子のユニタリー変換で表され、自発的対称性の破れた(複数の)状態は同じエントロピーである。他にレーザーでのコヒーレント状態のような、非平衡で対称性の破れがある場合も密度演算子のユニタリー変換で表される。

### 5.2.4 エントロピーの上限

エントロピーはヒルベルト空間の次元の対数程度の上限がある。これにより有限個の有界な演算子、例えばフェルミ演算子やスピン演算子で表される物理系にはエントロピーに上限がある。

しかし、ボース演算子のように非有界な演算子で表される物理系ではエントロピーの上限は保証されてない。例えば引力相互作用だけのボース粒子系には熱平衡状態が存在しない。

## 5.3 密度演算子の時間発展と測定

これまでの議論は、物理系を特に指定してなかった。ハミルトニアンを導入すると、密度演算子の時間発展を記述できる。これは平衡系のみならず、非平衡系の統計力学でも重要な役目を果たす。

### 5.3.1 密度演算子の時間発展

純粋状態の時間発展は、シュレディンガー方程式にしたがう。

これを拡張して、(混合状態を含む)密度演算子の連続的な時間発展は

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (5.45)$$

という von Neumann 方程式で与えられる。Heisenberg 運動方程式と形は似ているが、von Neumann 方程式の密度演算子はシュレディンガー表示で表したもので意味が違う。von Neumann 方程式は、古典解析力学や古典統計力学の Liouville 方程式に対応する。

特にハミルトニアンが時間に依存しない場合、

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t/\hbar) \quad (5.46)$$

となる。これはユニタリー変換の形であるので、エントロピーは時間変化しない。

### 5.3.2 射影測定とエントロピー

ではエントロピーは変化するのはどういう場合かといえば、対象とする系の測定または外部の系(環境)との相互作用による。射影測定により、**波動関数の収縮 (wave function collapse)** が起こり、瞬間的にある一つの固有状態に収縮する。射影測定後の固有状態にもう一度同じ射影測定を行うと同じ結果になる。

これらも密度演算子の形で表すことができる。射影測定前の密度行列を  $\hat{\rho}$  とし、物理量  $\hat{A}$  で測定して、射影測定後の全アンサンブルに対応する密度行列は

$$\hat{\rho}' = \sum_k \hat{P}_k \hat{\rho} \hat{P}_k \quad (5.47)$$

と表される。ここで  $\hat{P}_k$  は、 $\hat{A}$  の固有値  $\lambda_k$  に対応する射影演算子で互いに直交する ( $\hat{A}\hat{P}_k = \hat{P}_k\hat{A} = \lambda_k\hat{P}_k$ ,  $\hat{P}_k\hat{P}_l = \delta_{k,l}\hat{P}_k$ )。この過程でエントロピーは減少しない。

$$S(\rho') \geq S(\rho) \quad (5.48)$$

等号成立は、 $[\hat{\rho}, \hat{A}] = 0$  の場合のみで、それ以外ではエントロピーは増大する。

互いに交換する演算子に対応する物理量の射影測定では、結果は両立 (compatible) する。又その逆もいえる。

## 5.4 平衡状態とエントロピー

物理系に関する情報が限られている時、その制約の元でエントロピーが最大となる状態がもっとも実現しやすい(これは、平衡統計力学の重要な前提である)。その時、 $\delta S = 0$  である。

### 5.4.1 カノニカルアンサンブル

平均エネルギー一定

$$[\hat{H}] = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = U \quad (5.49)$$

と規格化条件  $\text{tr}(\hat{\rho}) = 1$  の元でエントロピー最大となる密度演算子  $\hat{\rho}$  を求めよう。これを示すには、密度演算子の変分をラグランジュの未定係数法を用いて行なう。つまり、

$$S' = k_B \left( -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) - \beta(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) - U) - \gamma(\text{tr}(\hat{\rho}) - 1) \right) \quad (5.50)$$

という量が最大となる条件を求めれば良い。

1. まず、 $\delta\hat{\rho}$  に関する変分から

$$\delta S' = -k_B \text{tr}(\delta\hat{\rho}((\ln \hat{\rho} + \hat{1}) + \beta\hat{H} + \gamma)) = 0 \quad (5.51)$$

である（ここで (5.76) から  $\delta(\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})) = \text{tr}(\delta\hat{\rho}(\ln \hat{\rho} + \hat{1}))$  を使った）。任意の変化  $\delta\hat{\rho}$  にたいし上の式が成り立つのは

$$\hat{\rho} = \exp(-\beta\hat{H} - \gamma - 1) \quad (5.52)$$

の時である。

2. 次に  $\beta$  に関する変分から

$$\delta S' = -k_B \delta\beta(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) - U) = 0 \quad (5.53)$$

これが任意の  $\delta\beta$  にたいして成り立つためには

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = U \quad (5.54)$$

でなければならない。

3. 最後に  $\gamma$  に関する変分から

$$\delta S' = -k_B \delta\gamma(\text{tr}(\hat{\rho}) - 1) = 0 \quad (5.55)$$

したがって

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (5.56)$$

でなければならない。



式 (5.52) で  $\gamma$  は規格化条件により消去できて、最終結果は

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}), \quad Z \equiv \text{tr}(\exp(-\beta \hat{H})) \quad (5.57)$$

ここで、パラメータ  $\beta$  が残っているが、これは (5.54) から決めるべきパラメータで、 $U$  の関数  $\beta(U)$  である。

熱力学的関係式

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (5.58)$$

と比較すると、パラメータ  $\beta$  は、

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.59)$$

と熱力学的温度と関係づけられる。(5.57) はカノニカルアンサンブルとよばれ、(エネルギーの平均値が一定での) 熱力学平衡を表す。

式 (5.57) の分母  $Z$  を分配関数と呼ぶ。分配関数から自由エネルギー  $F$  を

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (5.60)$$

で定義する。式 (5.50) に (5.57) を代入すると、 $\ln(\hat{\rho}) = -\beta \hat{H} - \ln Z$  より、

$$S = k_B(\beta U - \beta F) = \frac{1}{T}(-F + U), \therefore F = U - TS \quad (5.61)$$

のように、エントロピー、自由エネルギー、内部エネルギーが関連付けられる。エントロピー最大という変分条件の代わりに、自由エネルギーを最小とする条件で変分しても同じカノニカル分布が得られる。

一般にカノニカルアンサンブルでの物理量の平均は

$$[\hat{A}] = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = Z^{-1} \text{tr}(\exp(-\beta \hat{H}) \hat{A}) \quad (5.62)$$

である。

特に、

$$[\hat{H}] = Z^{-1} \text{tr}(\exp(-\beta \hat{H}) \hat{H}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) \quad (5.63)$$

である。

### 5.4.2 グランドカノニカルアンサンブル

平均エネルギーが

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = U \quad (5.64)$$

で、平均個数

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{N}) = N \quad (5.65)$$

および規格化条件  $\text{tr}(\hat{\rho}) = 1$  の元で情報エントロピー最大となる密度演算子  $\hat{\rho}$  を求めよう。やはり、密度演算子の変分をラグランジュの未定係数法を用いて

$$S = k_B \left( -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) - \beta(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) - U) - \gamma(\text{tr}(\hat{\rho}) - 1) + \beta\mu(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{N}) - N) \right) \quad (5.66)$$

という量が最大となる条件を求めれば良い。

$\hat{\rho}$  にたいする変分を行なうと、

$$\text{tr}(\delta\hat{\rho}((\ln \hat{\rho} + 1) + \beta\hat{H} - \beta\mu\hat{N} + \gamma)) = 0 \quad (5.67)$$

任意の変化  $\delta\hat{\rho}$  にたいし上の式が成り立つのは

$$\hat{\rho} = \exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}) - \gamma - 1) \quad (5.68)$$

の時である。さらに規格化条件を考慮して、

$$\hat{\rho} = \Xi^{-1} \exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})) \quad (5.69)$$

ここで、 $\Xi$  は

$$\Xi \equiv \text{tr}(\exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}))) \quad (5.70)$$

で定義され、これを大分配関数と呼ぶ。密度演算子 (5.69) に対応するアンサンブルをグランドカノニカルアンサンブルと呼ぶ。

特に、

$$[\hat{H}] - \mu[\hat{N}] = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln \Xi) \quad (5.71)$$

および

$$[\hat{N}] = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial\mu}(\ln \Xi) \quad (5.72)$$

である。

## 5.5 平衡状態と測定, 環境

カノニカルアンサンブルでエネルギーの期待値が一定というのは、物理的には対象とする系のエネルギーを測定する、または平衡状態にある環境 (または熱浴) とのエネルギーを伴う相互作用でエネルギーの期待値が間接的に測定できるということに当たる。グランドカノニカルアンサンブルについても同様のことが言える。

量子力学での測定の不可逆性が、熱力学第二法則に対応する。

## 5.6 問題

1. (a) 密度演算子をユニタリー変換しても、エントロピーは変化しないことを確かめなさい.
- (b) 純粋アンサンブルの密度演算子をユニタリー変換しても、純粋アンサンブルの密度演算子であることを確かめなさい.
2. 演算子  $\hat{X}$  の対数は、形式的には

$$\ln(\hat{X}) = \ln(\hat{I} + (\hat{X} - \hat{I})) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} (\hat{X} - \hat{I})^n \quad (5.73)$$

のように展開できる. これを使って以下のことを示しなさい.

- (a) 純粋アンサンブルでは、von Neumann エントロピー

$$S = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (5.74)$$

が0になることを示しなさい.

- (b) パラメータ  $t$  について連続で微分可能な演算子  $\hat{X}(t)$  を考える.

i.

$$\frac{d}{dt} \text{tr}(\ln(\hat{X}(t))) = \text{tr} \left( (\hat{X}(t))^{-1} \left( \frac{d\hat{X}(t)}{dt} \right) \right) \quad (5.75)$$

であることを確認しなさい.

(ヒント:  $\hat{X}^{-1} = (\hat{I} + (\hat{X} - \hat{I}))^{-1}$  のテイラー展開)

ii.

$$\frac{d}{dt} \text{tr}(\hat{X}(t) \ln(\hat{X}(t))) = \text{tr} \left( \left( \frac{d\hat{X}(t)}{dt} \right) (\ln(\hat{X}(t)) + \hat{I}) \right) \quad (5.76)$$

であることを確認しなさい.

3. (a) 密度演算子  $\hat{\rho}_1, \hat{\rho}_2$  と係数  $\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0, \sum_i \lambda_i = 1$  に対して

$$S(\lambda_1 \hat{\rho}_1 + \lambda_2 \hat{\rho}_2) \geq \lambda_1 S(\hat{\rho}_1) + \lambda_2 S(\hat{\rho}_2) \quad (5.77)$$

を示しなさい.

- (b) 一般に、密度演算子の集合  $\hat{\rho}_i$  と係数  $\lambda_i > 0, \sum_i \lambda_i = 1$  に対して

$$S\left(\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i\right) \geq \sum_i \lambda_i S(\hat{\rho}_i) \quad (5.78)$$

となることを示しなさい。

4. 直積空間に対し、対角化できない場合でも (5.39) をしめそう。

(a)

$$\hat{X}_A \otimes \hat{Y}_B = (\hat{X}_A \otimes \hat{I}_B)(\hat{I}_A \otimes \hat{Y}_B) \quad (5.79)$$

とあらわされることを確認する。また、

$$[(\hat{X}_A \otimes \hat{I}_B), (\hat{I}_A \otimes \hat{Y}_B)] = 0 \quad (5.80)$$

となることを確認する。

- (b) 次に互いに交換する演算子に対して、

$$\ln(\hat{X}\hat{Y}) = \ln \hat{X} + \ln \hat{Y} \quad (5.81)$$

であることを示す。

ヒント： $\hat{X} = \exp(\ln \hat{X})$  ということと、  
および  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  ならば

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) \quad (5.82)$$

ということを用いる。

- (c) ベキ展開可能な関数  $f$  に対して、

$$f(\hat{X}_A \otimes \hat{I}_B) = f(\hat{X}_A) \otimes \hat{I}_B, f(\hat{I}_A \otimes \hat{Y}_B) = \hat{I}_A \otimes f(\hat{Y}_B) \quad (5.83)$$

を示す。

- (d) 以上を組み合わせて (5.39) を示せ。

(e)

$$\rho \equiv \rho_A \otimes \rho_B \otimes \rho_C \cdots \quad (5.84)$$

の場合にも、同様な関係を確認、von Neumann エントロピーの加法性を示せ。



## 第6章 相転移と平均場理論

この章では平均場理論 (mean field theory) を紹介する。平均場理論は秩序パラメーターが十分大きく、揺らぎが無視できる場合に相転移を定性的によく記述する。ただし臨界点近傍で揺らぎが大きい場合は平均場理論は妥当ではない。

### 6.1 自由エネルギーの平均場近似

#### 6.1.1 導入

強磁性イジングモデルを例に平均場近似を紹介する。イジングスピンとは量子スピンを単純化して  $s = \pm 1$  としたものである。格子点を  $\mathbf{r}$  で指定し、全格子点の数は  $N (= L^d)$  としよう。系のエネルギー固有値は、格子上のスピン配位  $\{s\} = (s_1, s_2, \dots, s_N)$  で決まる。各々のスピンの2通りの状態をとるので、スピン配位の総数は  $2^N$  である。

あるスピン配置に対応するエネルギー固有値を

$$E(\{s\}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') s(\mathbf{r}) s(\mathbf{r}') - H \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

とする。ここで  $J(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  は交換相互作用定数、 $H$  は外部磁場である。エネルギーの定数を調整して  $J(\mathbf{0}) = 0$  とする。分配関数  $Z$  は

$$Z = \text{tr} \exp(-\beta E(\{s\})) = \sum_{\{s\}} \exp(-\beta E(\{s\})) \quad (6.2)$$

である。和は  $2^N$  通りのスピン配位  $\{s\}$  のすべてについてとる。

交換相互作用がない場合 ( $J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 0$ ) は、分配関数  $Z$  は

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\{s\}} \exp\left(\beta H \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r})\right) = \left(\sum_{s=\pm 1} \exp(\beta H s)\right)^N \\ &= (\exp(\beta H) + \exp(-\beta H))^N = (2 \cosh \beta H)^N \end{aligned} \quad (6.3)$$

である。この場合、外部磁場中のスピンの期待値、または1格子あたりの磁化 ( $m = M/N = \langle s(\mathbf{r}) \rangle$ ) は

$$\langle s \rangle = \frac{\sum_{s=\pm 1} s \exp(\beta H s)}{\sum_{s=\pm 1} \exp(\beta H s)} = \frac{\exp(\beta H) - \exp(-\beta H)}{\exp(\beta H) + \exp(-\beta H)} = \tanh(\beta H) \quad (6.4)$$

と求まる。

平均場近似の基本的な考えは、相互作用のある場合の (6.2) を、より簡単な相互作用のない分配関数で近似するものである。磁場  $H$  で磁化  $m \equiv \langle s(\mathbf{r}) \rangle$  が生じる。スピンの平均からのズレ  $\delta s(\mathbf{r}) \equiv s(\mathbf{r}) - m$  は小さいとし2次以上の項を無視する近似を行うと

$$s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') = (m + \delta s(\mathbf{r}))(m + \delta s(\mathbf{r}')) \approx m^2 + m(\delta s(\mathbf{r}) + \delta s(\mathbf{r}'))$$

さらに  $\delta s(\mathbf{r}) \equiv s(\mathbf{r}) - m$  から

$$s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') \approx m(s(\mathbf{r}) + s(\mathbf{r}')) - m^2 \quad (6.5)$$

と書き換えることができる。すると (6.1) は

$$\begin{aligned} E(\{s\}) &\approx \frac{m^2}{2} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - m \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') s(\mathbf{r}) - H \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} N J m^2 - (J m + H) \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6.6)$$

と近似される。ここで、 $J \equiv \sum_{\mathbf{r}} J(\mathbf{r})$  および

$$\sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) = J \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

を使っている。なお、 $J > 0$  が強磁性イジングモデルに当たる。

式 (6.3) と同様な手順で、平均場近似のエネルギー (6.6) に対する分配関数を計算すると

$$Z \approx \exp\left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2\right) [2 \cosh \beta (J m + H)]^N \quad (6.8)$$

となる。1格子点当たりの自由エネルギー  $f \equiv -(\beta N)^{-1} \ln Z$  は、

$$f_{MF}(\beta, H) = -\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} J m^2 - \beta^{-1} \ln \cosh \beta (J m + H) \quad (6.9)$$



となる。1 格子点当たりの磁化  $m$  は  $f$  を磁場で微分して得られる。

$$m(H) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \langle s(\mathbf{r}) \rangle_H = (\beta N)^{-1} \frac{\partial \ln Z(H)}{\partial H} = -\frac{\partial f}{\partial H} \quad (6.10)$$

平均場近似の自由エネルギー (6.9) を代入すると磁化は

$$m = \tanh \beta(Jm + H) \quad (6.11)$$

で、 $H$  の関数として自己無撞着 (self-consistent) に求まる。この様にして決めた自由エネルギー (6.9) は磁化  $m$  にはよらないので、

$$\frac{\partial f_{MF}}{\partial m} = 0 \quad (6.12)$$

であり、この条件からも (6.11) が得られる。

(6.9) 式の  $f_{MF}$  は磁場の関数だが、形式的に磁化  $m$  でテイラー展開して  $\cosh x \approx 1 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{24}x^4$  および  $\ln(1+y) \approx y - \frac{1}{2}y^2$  を使って

$$f_{MF} \approx -\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2}J(1 - \beta J)m^2 + \frac{1}{12}\beta^{-1}(\beta J)^4 m^4 - \beta J H m \quad (6.13)$$

が得られる。この関数の  $m^4$  の項の係数は常に正であるが、 $m^2$  の項の係数の符号は温度によって変わる。

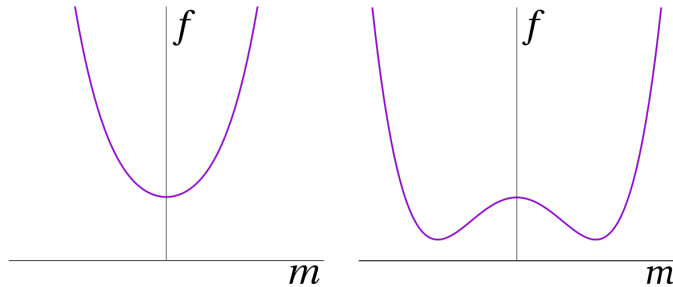


図 6.1: 平均場の自由エネルギーの関数形 (a)  $T > T_c^{MF}$ ; (b)  $T < T_c^{MF}$

高温 ( $T > T_c^{MF} = J/k_B$ ) では  $f_{MF}$  の極小は  $m = 0$  のみで、常磁性相に対応する。低温 ( $T < T_c^{MF}$ ) では、 $f_{MF}$  の極小は  $\pm m_0$  の2つで、片方が実現するので、 $s \leftrightarrow -s$  の対称性が自発的に破れる (強磁性相)。以上より  $T_c^{MF} = J/k_B$  は平均場近似での臨界温度とみなせる。

もちろん、平均場近似では揺らぎを無視しているので、平均場近似での臨界温度  $T_c^{MF}$  は正しい臨界温度  $T_c$  とは異なる。通常、平均場近似からの臨界温度は、正しい臨界温度よりは上である。低次元では揺らぎが大きくなり、ある次元以下では有限温度での秩序が全く無くなる。(下部臨界次元 (lower critical dimension))

### 6.1.2 注意

1. (6.9) は、磁化  $m$  の関数として下に凸でない領域を含んでおり、そのままでは熱力学的な自由エネルギーと解釈できない。
2. 変分的な方法で、平均場近似の自由エネルギーが真の自由エネルギーの上限を与えることを示すことができる。
3. Hubbard-Stratonovich 変換して、二体相互作用項を補助スカラー場で線形化し、離散的なスピン変数について和をとって消去する方法がある (章末問題参照)。さらに鞍点法を使い近似すると、 $Z = C \exp(-\beta N f_{min})$  となる ( $f_{min}$  は  $f(m)$  の最小値)。

## 6.2 ランダウ理論

連続相転移の臨界点に十分近いと、磁化  $m$  (秩序パラメーター) は十分小さく、平均場近似の有効自由エネルギー密度は  $m$ ,  $t \equiv (T - T_c^{MF})/T_c^{MF}$ ,  $h \equiv H/(k_B T_c^{MF})$  で以下のように展開できる。

$$f_{MF} = f_0 + atm^2 + bm^4 - dhm + \dots \quad (6.14)$$

ここで  $f_0, a, b, d$  は  $m, h$  によらない。また  $a, b, d > 0$  である。例えば (6.13) では、 $f_0 \approx -J \ln 2$ ,  $a \approx \frac{J}{2}$ ,  $b \approx \frac{1}{12}J$ ,  $d \approx J$  である。

### 6.2.1 臨界指数

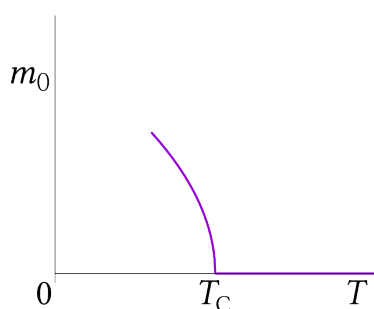
まず、ランダウ自由エネルギー密度 (6.14) の磁化  $m$  による微分は

$$\left. \frac{\partial f_{MF}}{\partial m} \right|_h = 2atm + 4bm^3 - dh = 2m(at + 2bm^2) - dh. \quad (6.15)$$

1.  $h = 0$  かつ  $t > 0$  では、 $f_{MF}$  の極小条件と (6.15) から  $m_0 = 0$ 。  
 $h = 0$  かつ  $t < 0$  では、

$$m_0 = \sqrt{-\frac{at}{2b}} \quad (6.16)$$

である (図 6.2 参照)。したがって自発磁化  $m_0 \propto (-t)^\beta$  に対応する臨界指数は  $\beta = 1/2$  である。

図 6.2: 自発磁化  $m_0$ 、横軸は温度

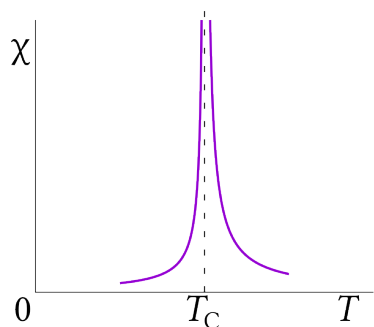
2. (6.15) を  $h$  で微分し、 $f_{MF}$  の極小条件を考慮すると

$$\frac{\partial m}{\partial h} \frac{\partial (2atm + 4bm^3)}{\partial m} - d = \frac{\partial m}{\partial h} (2at + 12bm^2) - d = 0 \quad (6.17)$$

したがって、磁場 0 での帯磁率は

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{d}{2at + 12bm_0^2} = \begin{cases} \frac{d}{2a} t^{-1} & (t > 0) \\ \frac{d}{4a} (-t)^{-1} & (t < 0) \end{cases} \quad (6.18)$$

(図 6.3 参照)。 $\chi \propto |t|^{-\gamma}$  に対応する臨界指数は  $\gamma = 1$  である。

図 6.3: 帯磁率  $\chi$ 

3.  $h \neq 0$  かつ  $t = 0$  では、

$$4bm^3 - dh = 0 \quad \therefore m = \left( \frac{dh}{4b} \right)^{1/3} \quad (6.19)$$

(図 6.4 参照)。 $m \propto |h|^{1/\delta}$  に対応する臨界指数は  $\delta = 3$  である。

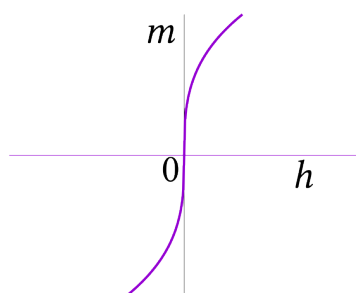


図 6.4: 臨界温度での磁化曲線, 横軸は磁場  $h$

4. 比熱についてはやや事情が複雑である。

$h = 0$  で  $t > 0$  では, 極小値  $m = 0$  での自由エネルギーは  $f_{MF} = f_0$  である。一方、 $t < 0$  では自発磁化  $m_0 = \sqrt{-at/2b}$  なので、

$$f_{MF} = f_0 - \frac{a^2 t^2}{4b} \quad (6.20)$$

である。したがって、比熱

$$C = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = -\frac{T}{(T_c^{MF})^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (6.21)$$

は高温相 ( $t > 0$ ) で  $C = 0$ 、秩序相で  $C = \frac{1+t}{T_c^{MF}} \frac{a^2}{2b} \approx \frac{3}{2} k_B$  で不連続だが発散はない。比熱の臨界指数  $C \propto |t|^{-\alpha}$  は  $\alpha = 0$  である。

### 6.2.2 ユニバーサリティと次元、対称性

ランダウ自由エネルギー密度 (6.14) で記述されるモデルの臨界指数は、元のモデルの詳細によらず普遍的 (universal) だが、そればかりか平均場近似の臨界指数は空間次元によらない。しかし 1 次元イジングモデルでは有限温度で相転移が無いので、平均場近似には明かに限界がある。実際、4 次元以下では平均場近似は正しくない。

ランダウ自由エネルギー密度 (6.14) は、時間反転 (スピン反転  $s \leftrightarrow -s$  (磁化  $m \leftrightarrow -m$ ))、および磁場  $H \leftrightarrow -H$  の反転) に対して不変である。逆にこの様な対称性を満たすように  $m, H$  および  $t$  の低次の項から展開すると (6.14) が得られる。秩序パラメーターや格子の対称性はランダウ自由エネルギーを求めるときに大事な手がかりになる。

### 6.2.3 連続対称性

$n$  個の成分の秩序変数  $m^\alpha$  ( $\alpha$  は  $1 \leq \alpha \leq n$  の整数) を考えよう。さらに磁場が無いとき  $O(n)$  回転について対称 ( $\mathbf{m}^2 = \mathbf{m}'^2$ ) とする。この場合のランダウ自由エネルギー密度は、式 (6.14) を一般化すると

$$\begin{aligned} f_{MF} &= f_0 + at\mathbf{m}^2 + b(\mathbf{m}^2)^2 \\ &= f_0 + at \sum_{\alpha=1}^n (m^\alpha)^2 + b \left( \sum_{\alpha=1}^n (m^\alpha)^2 \right)^2 \end{aligned} \quad (6.22)$$

である。

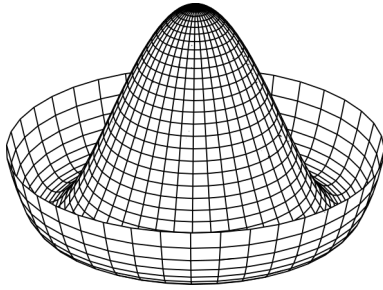


図 6.5:  $O(2)$  対称な場合のランダウ自由エネルギー

$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \delta\mathbf{m}$  と展開し、(6.22) に代入すると

$$\begin{aligned} f_{MF} &= f_0 + at(\mathbf{m}_0)^2 + b(\mathbf{m}_0^2)^2 + (2at + 4b(\mathbf{m}_0)^2)\mathbf{m}_0 \cdot \delta\mathbf{m} \\ &\quad + (at + 2b(\mathbf{m}_0)^2)(\delta\mathbf{m})^2 + 4b(\mathbf{m}_0 \cdot \delta\mathbf{m})^2 + O(|\delta\mathbf{m}|^3) \end{aligned} \quad (6.23)$$

極小条件は  $(at + 2b(\mathbf{m}_0)^2)\mathbf{m}_0 \cdot \delta\mathbf{m} = 0$  つまり、 $\mathbf{m}_0 = 0$  ( $t > 0$ ) または  $(\mathbf{m}_0)^2 = -at/(2b)$  ( $t < 0$ ) である。高温相の  $\mathbf{m}_0 = 0$  の場合は、

$$f_{MF} = f_0 + at(\delta\mathbf{m})^2 \quad (6.24)$$

である。

秩序相の  $(\mathbf{m}_0)^2 = -at/(2b)$  の場合は、特定の磁化の向き  $\frac{\mathbf{m}_0}{|\mathbf{m}_0|}$  をとり、 $O(n)$  対称性を破る。このとき

$$\begin{aligned} f_{MF} &= f_0 - \frac{a^2 t^2}{4b} - 2at(\delta\mathbf{m}_{\parallel})^2 + O(|\delta\mathbf{m}|^3), \\ \delta\mathbf{m}_{\parallel} &\equiv \left( \delta\mathbf{m} \cdot \frac{\mathbf{m}_0}{|\mathbf{m}_0|} \right) \frac{\mathbf{m}_0}{|\mathbf{m}_0|} \end{aligned} \quad (6.25)$$

となる。このランダウ自由エネルギー密度と、次節の相関関数の議論を組み合わせると、秩序相では自発磁化に平行な縦モード (longitudinal mode)  $\delta\mathbf{m}_{\parallel}$  のみが有限の相関距離  $\xi \propto (-2at)^{-1/2}$  をもつ。一方、自発磁化に垂直な横モード (transverse modes)  $\delta\mathbf{m}_{\perp} \equiv \delta\mathbf{m} - \delta\mathbf{m}_{\parallel}$  (自由度  $n - 1$  個) の相関距離は無限大で、相関関数はベキ乗的に減衰する。後者は**南部-Goldstone モード (Nambu-Goldstone modes)** の例である。南部-Goldstone の定理によると、揺らぎをすべて取り入れても、対称性が破れている限り、横モードの相関距離は無限大のままである。

### 6.3 相関関数の平均場理論 (ランダウ理論)

これまでの、秩序パラメーターが空間的に一様な場合について、平均場近似の自由エネルギーから、様々な熱力学量と臨界指数を求めた。この節では、秩序パラメーターが一様でない場合についての平均場近似を扱い、相関関数とその臨界指数を議論する。

#### 6.3.1 フーリエ変換について

$d$  次元で体積  $V (= L^d)$  の有限系で周期的境界条件をとり、周期関数  $f(\mathbf{r})$  のフーリエ変換とその逆変換を

$$\tilde{f}(\mathbf{q}) = \int_V d^d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{f}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (6.26)$$

と定義する。さらに  $f(\mathbf{r})$  が実数関数の場合、 $\tilde{f}(-\mathbf{q}) = (\tilde{f}(\mathbf{q}))^*$  である。例えば、秩序パラメーター  $m(\mathbf{r})$  のフーリエ変換は

$$\tilde{m}(\mathbf{q}) = \int_V d^d\mathbf{r} m(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad m(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{m}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (6.27)$$

と表される。

ところで、周期的境界条件をつかうと、以下の関係式が示される。

$$\int_V d^d\mathbf{r} \exp(i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}) = V \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \quad (6.28)$$

体積無限大  $V \rightarrow \infty$  の極限では

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \quad (6.29)$$

### 6.3.2 2点相関関数と並進対称性

秩序パラメーターを、次のように平均とそのゆらぎのように表す

$$m(\mathbf{r}) = \langle m(\mathbf{r}) \rangle + \delta m(\mathbf{r}) = m_0 + \delta m(\mathbf{r}) \quad (6.30)$$

(並進対称な場合、 $\langle m(\mathbf{r}) \rangle = m_0$  なので)。このとき、 $\langle \delta m(\mathbf{r}) \rangle = 0$  である。2点相関関数については、

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &\equiv \langle (m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r}) \rangle)(m(\mathbf{r}') - \langle m(\mathbf{r}') \rangle) \rangle \\ &= \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle - m_0^2 \end{aligned} \quad (6.31)$$

秩序パラメーターの Fourier 変換の2点相関関数は、(6.27) を使って、

$$\langle \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle = \int_V d^d \mathbf{r} \int_V d^d \mathbf{r}' \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}') \quad (6.32)$$

ここで  $\mathbf{r} - \mathbf{r}' \equiv \mathbf{r}_d$ ,  $\frac{1}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \equiv \mathbf{r}_{CG}$  と変数変換すると、

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}' = \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{CG} + \frac{1}{2}\mathbf{r}_d) + \mathbf{q}' \cdot (\mathbf{r}_{CG} - \frac{1}{2}\mathbf{r}_d) = (\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_{CG} + \frac{1}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_d$$

および(6.28) を使って、

$$\begin{aligned} \langle \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle &= \left( \int_V d^d \mathbf{r}_{CG} \exp(-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_{CG}) \right) \int_V d^d \mathbf{r}_d (G(\mathbf{r}_d) + m_0^2) \exp(-\frac{i}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_d) \\ &= V \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} \int_V d^d \mathbf{r}_d (G(\mathbf{r}_d) + m_0^2) \exp(-\frac{i}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_d) \\ &= V \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} (\tilde{G}(\mathbf{q}) + V m_0^2 \delta_{\mathbf{q}, 0}) \end{aligned} \quad (6.33)$$

### 6.3.3 空間変化を取り入れたランダウの自由エネルギー

ランダウ自由エネルギー密度で空間変化を取り入れる。

$$f_{MF}(\mathbf{r}) = f_0 + at(m(\mathbf{r}))^2 + b(m(\mathbf{r}))^4 + c(\nabla m(\mathbf{r}))^2 - dh(\mathbf{r})m(\mathbf{r}) + \dots \quad (6.34)$$

ここで係数  $a, b, c, d$  は  $t, m$  や  $\mathbf{r}$  によらない定数とする。また  $a, b, c, d > 0$  とする。さらに空間反転対称性から  $m\nabla m$  のような項はない。

この場合のランダウ自由エネルギーは

$$F_{MF} = \int f_{MF}(\mathbf{r}) d^d \mathbf{r} \quad (6.35)$$

である。並進対称性や空間反転対称性は  $F_{MF}$  の段階で議論する。

さらに簡単にするため、ゼロ磁場 ( $h = 0$ ) で高温相 ( $t > 0$ ) をとり、

$$F_{MF} = \int (f_0 + at(m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla m(\mathbf{r}))^2) d^d \mathbf{r} \quad (6.36)$$

と4次の項を無視する。この場合  $\langle m(\mathbf{r}) \rangle = m_0 = 0$  である。

式 (6.36) に (6.27) を代入して次式が得られる。

$$\begin{aligned} F_{MF} &= \int (f_0 + at(m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla m(\mathbf{r}))^2) d^d \mathbf{r} \\ &= f_0 V + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \int \frac{d^d \mathbf{r}}{V^2} ((at + c(-\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}')) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}')) \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}) \\ &= f_0 V + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \frac{1}{V} ((at + c(-\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}')) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}')) \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}', 0} \\ &= f_0 V + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} (at + c\mathbf{q}^2) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(-\mathbf{q}) \\ &= f_0 V + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} (at + c\mathbf{q}^2) |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \end{aligned} \quad (6.37)$$

### 6.3.4 波数空間での相関

波数空間での秩序パラメーターの相関は

$$\langle \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle \equiv \frac{\int \prod_j d\tilde{m}(\mathbf{q}_j) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \exp(-\beta F)}{\int \prod_j d\tilde{m}(\mathbf{q}_j) \exp(-\beta F)} \quad (6.38)$$

で定義されている。ランダウ自由エネルギー (6.37) は波数  $\mathbf{q}$  ごとに独立な  $\tilde{m}(\mathbf{q})$  からなる2次形式で、注目している波数  $\mathbf{q}, \mathbf{q}'$  以外についての積分は分母と分子で同じ値になり打ち消しあうので、

$$\begin{aligned} \langle \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle &= \frac{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) d\tilde{m}(\mathbf{q}') \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \exp(-D_{\mathbf{q}} |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 - D_{\mathbf{q}'} |\tilde{m}(\mathbf{q}')|^2)}{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) d\tilde{m}(\mathbf{q}') \exp(-D_{\mathbf{q}} |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 - D_{\mathbf{q}'} |\tilde{m}(\mathbf{q}')|^2)}, \\ D_{\mathbf{q}} &\equiv \beta(at + c\mathbf{q}^2)/V \end{aligned} \quad (6.39)$$



となる。さらに (6.33) 式をあてはめて、

$$\begin{aligned}\langle \tilde{m}(\mathbf{q})\tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle &= \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \langle |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \rangle \\ &= \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \frac{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \exp(-2D_{\mathbf{q}}|\tilde{m}(\mathbf{q})|^2)}{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) \exp(-2D_{\mathbf{q}}|\tilde{m}(\mathbf{q})|^2)}\end{aligned}\quad (6.40)$$

$\tilde{m}(\mathbf{q})$  は複素数だが、これを  $\tilde{m}(\mathbf{q}) = |\tilde{m}(\mathbf{q})| \exp(i\theta_{\mathbf{q}})$  と極座標表示すると

$$d\tilde{m}(\mathbf{q}) = |\tilde{m}(\mathbf{q})| d|\tilde{m}(\mathbf{q})| d\theta_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} d(|\tilde{m}(\mathbf{q})|^2) d\theta_{\mathbf{q}}$$

で、積分は絶対値  $|\tilde{m}(\mathbf{q})|$  と位相  $\theta_{\mathbf{q}}$  について行う。しかしランダウ自由エネルギー (6.37) には位相は現れないので  $\theta_{\mathbf{q}}$  の積分は定数となり、(6.40) の分母と分子で打ち消す。したがって、 $|\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \equiv y_{\mathbf{q}}$  として積分すると、

$$\langle |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty dy_{\mathbf{q}} (y_{\mathbf{q}} \exp(-2D_{\mathbf{q}}y_{\mathbf{q}}))}{\int_0^\infty dy_{\mathbf{q}} \exp(-2D_{\mathbf{q}}y_{\mathbf{q}})} = \frac{1}{2D_{\mathbf{q}}} = \frac{Vk_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)}, \quad (6.41)$$

$$\therefore \tilde{G}(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)} \quad (6.42)$$

が得られる。

### 6.3.5 実空間での相関関数

したがって実空間の相関関数は

$$\begin{aligned}G(\mathbf{r}) &\equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{G}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{k_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2cV} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}},\end{aligned}\quad (6.43)$$

ただし

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{c}{at}} \quad (6.44)$$

とした。体積無限大では (6.29) を使って、

$$G(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2c} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (6.45)$$

である。実空間での相関関数は漸近的に

$$G(r) \propto \exp(-r/\xi)r^{-(d-1)/2}, \quad (d: \text{空間次元}) \quad (6.46)$$

となるので(問題参照)、 $\xi$  を相関距離と見なしてよい。なお、(6.45) は Ornstein-Zernike 形の相関関数と呼ばれる。

### 6.3.6 臨界指数

1. (6.44) から、相関距離の臨界指数  $\xi \propto |t|^{-\nu}$  は  $\nu = 1/2$  となる。
2. 臨界点直上  $t = 0$  では、 $\xi^{-1} = 0$  なので

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{k_B T}{2c} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{q^2} \\ &= \frac{k_B T}{2c} r^{2-d} \int \frac{d^d \mathbf{q}'}{(2\pi)^d} \frac{\exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{n})}{q'^2} \propto r^{2-d}. \\ (r \equiv |\mathbf{r}|, \mathbf{n} = \mathbf{r}/r, \mathbf{q}' = \mathbf{q}r) \end{aligned} \quad (6.47)$$

ここで、 $\mathbf{q}'$  についての積分は  $r$  依存性がなくなることを使った。

### 6.3.7 秩序相での相関

$m(\mathbf{r}) = m_0 + \delta m(\mathbf{r})$  と展開し、(6.34) に代入すると

$$\begin{aligned} f_{MF} &= f_0 + atm_0^2 + bm_0^4 - dhm_0 + (2atm_0 + 4bm_0^3 - dh)\delta m(\mathbf{r}) \\ &\quad + (at + 6bm_0^2)(\delta m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla \delta m(\mathbf{r}))^2 \end{aligned} \quad (6.48)$$

簡単のため  $h = 0$  とする。極小条件は  $2atm_0 + 4bm_0^3 = 0$  つまり、 $m_0 = 0$  ( $t > 0$ ) または  $m_0^2 = -at/(2b)$  ( $t < 0$ ) である。 $m_0 = 0$  の場合は、

$$f_{MF} = f_0 + at(\delta m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla \delta m(\mathbf{r}))^2 \quad (6.49)$$

で(6.36) と等価である。一方秩序相の  $m_0^2 = -at/(2b)$  の場合、

$$f_{MF} = f_0 - \frac{a^2}{4b}t^2 + (-2at)(\delta m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla \delta m(\mathbf{r}))^2 \quad (6.50)$$

ところで相関関数は  $\langle \delta m(\mathbf{r}) \rangle = 0$  なので、

$$\langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle = m_0^2 + \langle \delta m(\mathbf{r})\delta m(\mathbf{r}') \rangle = m_0^2 + G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6.51)$$

秩序相の  $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  を高温相と同様にして計算すると

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{c}{-2at}} \quad (6.52)$$

となる。

$O(n)$  など連続対称性の場合 (6.2.3 節)、縦モード  $\delta m_{\parallel}(\mathbf{r})$  の相関は上記と同じ、一方横モードの相関距離は秩序相では  $\xi = \infty$  である。

## 6.4 相互作用レンジと相関関数

この節では、ハミルトニアンから (6.34) の  $(\nabla m)^2$  の係数を求める。磁化が空間的に変化するとして、 $m(\mathbf{r})$  と表し、(6.5) と同様に近似すると

$$s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') \approx m(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') + m(\mathbf{r}')s(\mathbf{r}) - m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \quad (6.53)$$

さらに 6.1 節の (6.8) と同様に、 $s(\mathbf{r}) = \pm 1$  について和をとって分配関数を求め、自由エネルギーの形にすると

$$\begin{aligned} F_{MF} \approx & -N\beta^{-1} \ln 2 - (\beta)^{-1} \sum_{\mathbf{r}} \ln \cosh \beta \left( \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r}') \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (6.54)$$

$m(\mathbf{r})$  が小さいとして、 $\ln \cosh x \approx \frac{1}{2}x^2$  で近似すると、

$$\begin{aligned} F_{MF} \approx & -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \\ & - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}} \left( \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r}') \right) \left( \sum_{\mathbf{r}''} J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r})m(\mathbf{r}'') \right) \end{aligned} \quad (6.55)$$

ここで、

$$J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \approx J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') + (r'_i - r_i)\partial_i J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') + \frac{1}{2}(r'_i - r_i)(r'_j - r_j)\partial_i\partial_j J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \quad (6.56)$$

と近似し、さらに  $\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \equiv J$  および

$$\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(r'_i - r_i) = 0 \quad (6.57)$$

( $J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  が偶関数より) を使うと、

$$\begin{aligned} F_{MF} &\approx -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \\ &\quad - \frac{\beta J}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \\ &\quad - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \frac{1}{2} (r'_i - r_i)^2 \partial_i \partial_i J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') m(\mathbf{r}') m(\mathbf{r}'') \end{aligned} \quad (6.58)$$

$J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  が回転対称の場合はさらに

$$\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(r'_i - r_i)^2 X_{ii} = 2JR^2 X_{ii}, \quad R^2 \equiv \frac{\frac{1}{2d} \sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}') (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2}{\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (6.59)$$

なので、

$$F_{MF} \approx -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} ((1 - \beta J) J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \beta JR^2 \partial_i \partial_i J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})) m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \quad (6.60)$$

さらに

$$m(\mathbf{r}') \approx m(\mathbf{r}) + (r'_i - r_i) \partial_i m(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (r'_i - r_i) (r'_j - r_j) \partial_i \partial_j m(\mathbf{r}) \quad (6.61)$$

と近似し、これまでと同様な手順 (6.57), (6.59) で式変形し、部分積分で境界項を無視すると、

$$F_{MF} \approx -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{J(1 - \beta J)}{2} \sum_{\mathbf{r}} (m(\mathbf{r}))^2 + \frac{(2\beta J - 1)}{2} JR^2 \sum_{\mathbf{r}} \partial_i m(\mathbf{r}) \partial_i m(\mathbf{r}) \quad (6.62)$$

したがって、(6.34) の係数は、相転移温度近くでは  $\beta J \approx 1$  なので

$$c = \frac{2\beta J - 1}{2} JR^2 \approx \frac{1}{2} JR^2. \quad (6.63)$$

### 6.4.1 帯磁率と相関関数

波数空間での相関関数 (6.42) を、相関距離  $\xi$  (6.44)、相互作用レンジ  $R$  (6.59), (6.63) 及び平均場近似の相転移温度  $T_c^{MF} = J/k_B$  を使い書き直し、相転移温度近くでは  $\beta J \approx 1$  から

$$\tilde{G}(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)} = \frac{k_B T}{2c(\xi^{-2} + \mathbf{q}^2)} \approx \frac{R^{-2}}{\xi^{-2} + \mathbf{q}^2} \quad (6.64)$$

となる。

さらに、 $a \approx J/2$  と (6.44), (6.63) から、

$$\xi \approx R t^{-1/2} \quad (6.65)$$

である。

$\tilde{G}(\mathbf{q} = 0)$  を求めると、これは帯磁率に該当し、

$$\chi = \tilde{G}(\mathbf{q} = 0) \approx R^{-2} \xi^2 \approx t^{-1} \quad (6.66)$$

で、 $\chi$  は  $R$  によらない。また臨界指数  $\gamma = 1$  である。

同じく実空間での相関関数 (6.45) は

$$G(\mathbf{r}) \approx R^{-2} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (6.67)$$

となる。

## 6.5 平均場理論の補正

この節では平均場近似の限界を考察しよう。秩序パラメーターの平均値が揺らぎよりも充分大きい、つまり  $\langle (\delta m)^2 \rangle \ll (\langle m \rangle)^2$  であれば、平均場近似は妥当である。

1. まず、(6.13) または (6.16) から秩序相 ( $t < 0$ ) で

$$\langle (\langle m \rangle)^2 \rangle = (m_0)^2 \approx -3t \quad (6.68)$$

2. 次に

$$\langle (\delta m)^2 \rangle = G(0) \approx R^{-2} \int_{BZ} \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{1}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (6.69)$$

である。最後の積分は第一 Brillouin zone (BZ) 全体にまたがる。  
 $\xi \rightarrow \infty$  での (6.69) の挙動に注目する。Brillouin zone での積分を、  
 $|\mathbf{q}| < a^{-1}$  ( $a$ : 格子間隔) までの球積分で近似する。

(a)  $d < 2$

簡単のため  $a \rightarrow 0$  の極限を扱う。 $\mathbf{q}' = \mathbf{q}\xi$  と変数変換すると

$$\int_{|\mathbf{q}| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} = \xi^{2-d} \int_{|\mathbf{q}'| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}'}{\mathbf{q}'^2 + 1} \quad (6.70)$$

となる。積分  $\int \frac{d^d \mathbf{q}'}{\mathbf{q}'^2 + 1}$  は  $d < 2$  では収束するので、(6.70) は  $\xi^{2-d}$  に比例する。

(b)  $2 < d < 4$

$d > 2$  では、(6.70) の積分は発散する。そこで

$$\int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} = \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} - \xi^{-2} \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2(\mathbf{q}^2 + \xi^{-2})} \quad (6.71)$$

のように分解する。第1項の積分は  $\xi$  によらない定数である。  
 第2項の積分は  $2 < d < 4$  のときは  $a \rightarrow 0$  の極限でも収束する。  
 そこで  $\mathbf{q}' = \mathbf{q}\xi$  と変数変換すると

$$\int_{|\mathbf{q}| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2(\mathbf{q}^2 + \xi^{-2})} = \xi^{4-d} \int_{|\mathbf{q}'| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}'}{\mathbf{q}'^2(\mathbf{q}'^2 + 1)} \quad (6.72)$$

なので、(6.71) の第2項は  $\xi^{2-d}$  に比例する。

(c)  $4 < d < 6$

$$\begin{aligned} & \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \\ &= \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} - \xi^{-2} \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{(\mathbf{q}^2)^2} + \xi^{-4} \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{(\mathbf{q}^2)^2(\mathbf{q}^2 + \xi^{-2})} \end{aligned} \quad (6.73)$$

のように分解する。最後の項について、前と同じ議論を当てはめると  $\xi^{2-d}$  に比例する。

結局 (6.69) は  $\xi \rightarrow \infty$  で  $\xi^{2-d}R^{-2}$  に比例し、(6.68) と比較すると、

$$\xi^{2-d}R^{-2} \ll |t| \quad (6.74)$$

ならば、平均場近似がよく成り立つ。さらに  $\xi \approx R|t|^{-1/2}$  を使って  $t$  を消去すると

$$\xi^{4-d} \ll R^4 \quad (6.75)$$

で、**ギンツブルクの判定条件 (Ginzburg criterion)** と呼ばれる。

空間次元が 4 次元以下 ( $d < 4$ ) では、臨界温度に近づくと相関距離  $\xi$  は大きくなり、いずれは条件 (6.75) が破られてしまい、平均場近似は破綻する。ただし平均場近似が破綻する温度範囲は  $d$  以外に、相互作用レンジ  $R$  にもよる。(6.74) に  $\xi \approx R|t|^{-1/2}$  を使い  $\xi$  を消去すると、

$$|t|^{4-d} \gg R^{-2d} \quad (6.76)$$

である。多くの系では  $R$  は格子間隔  $a$  程度なので、臨界点に近づくと平均場近似は破綻する。しかし  $R$  が十分大きな系 (たとえば第 1 種超伝導体の場合クーパー対程度で格子間隔の数十から数百倍) では、平均場近似は臨界温度の非常に近く ( $t \approx 10^{-12}$ ) まで良い近似となっている。

空間次元が 4 次元以上 ( $d > 4$ ) では、ギンツブルクの判定条件は常に満たされる。したがって揺らぎによる補正を取り入れても、平均場近似での臨界指数はそのままであり、臨界温度などの大きさを変える程度である。

空間次元が 4 次元 ( $d = 4$ ) は、短距離相互作用イジングモデルの**上部臨界次元 (upper critical dimension)** とよばれる。なお、ユニバーサルティクラスが異なれば、上部臨界次元も違う。

## 6.6 問題

1. 無限レンジ相互作用イジングモデルと Hubbard-Stratonovich 変換  
 $N$  個のスピンが相互作用するハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j} S_i S_j, \quad (S_i = \pm 1, J > 0) \quad (6.77)$$

で定義される、無限レンジ相互作用のイジングモデルを考える。和は  $1 \leq i, j \leq N$  ( $i, j$  は整数) の全ての組み合わせについてとる。

- (a) 分配関数を計算し

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[ \frac{\beta J}{2N} \left( \sum_i S_i \right)^2 \right] \quad (6.78)$$

を示しなさい。和  $\sum_{\{S_i\}}$  は全てのスピン配位についてとる。

- (b) 実変数  $x, y$  とパラメター  $a > 0$  について、ガウス積分を使い、

$$\exp \left( \frac{ax^2}{2N} \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{\sqrt{2\pi/Na}} \exp \left( -\frac{Nay^2}{2} + axy \right) \quad (6.79)$$

となることを示しなさい。ヒント：右辺を平方完成してみる。

- (c) 前問の結果を使い、分配関数 (6.78) が

$$Z = C_2 \sum_{\{S_i\}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(\mathcal{L}), \quad \mathcal{L} = \frac{NC_3 y^2}{2} + C_4 y \sum_i S_i \quad (6.80)$$

となることを示し、係数  $C_2, C_3, C_4$  を求めなさい。

- (d) 前問のように書き換えると、分配関数でのスピン変数についての和は各  $S_i$  ごとに独立になっている。このことを使い、

$$Z = C_2 \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(\mathcal{L}'), \quad \mathcal{L}' = \frac{NC_3 y^2}{2} + NC_5 \ln(2 \cosh C_6 y) \quad (6.81)$$

となることを示し、係数  $C_5, C_6$  を求めなさい。

ここで使った方法は、Hubbard-Stratonovich 変換または補助場の方法とよばれ、統計力学の他、場の量子論などでも広く使われている。



## 2. 無限レンジ相互作用イジングモデル

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j} S_i S_j, \quad (S_i = \pm 1, J > 0) \quad (6.82)$$

の分配関数は、Hubbard-Stratonovich 変換により、

$$Z = \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\beta N f(y)), \quad f(y) \equiv \frac{Jy^2}{2} - \beta^{-1} \ln(2 \cosh \beta J y) \quad (6.83)$$

と書き換えられる。

- (a) 関数  $f(y)$  の極大、極小、無限大での漸近形などを求め、グラフを書きなさい。温度  $1/\beta$  によりグラフの概形が異なる。
- (b) なめらかな実関数  $g(x)$  にたいする積分

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\lambda g(x)) dx \quad (6.84)$$

で、 $\lambda$  が十分大きい極限 ( $\lambda \rightarrow +\infty$ ) での  $I(\lambda)$  を求めよう。これについて鞍点法 (saddle point method) を説明しなさい。 $g(x)$  に極大が複数ある時はどう扱うか？

- (c) 次に鞍点法を用いて、分配関数 (6.83) は  $N \rightarrow \infty$  の極限で、

$$Z = C_7 \exp(-N\beta f(y_0)) \quad (6.85)$$

の形になることを示し、 $y_0$  が満たすべき条件式を書き下しなさい。また、係数  $C_7$  は  $N$  によらないことも確かめなさい。

3. 磁場  $H$  下の無限レンジ相互作用イジングモデルを扱う。

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j} S_i S_j - H \sum_i S_i, \quad (S_i = \pm 1, J > 0) \quad (6.86)$$

- (a) Hubbard-Stratonovich 変換を行い、

$$Z = \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\beta N f(y)),$$

$$f(y) \equiv \frac{Jy^2}{2} - \beta^{-1} \ln(2 \cosh \beta(Jy + H)) \quad (6.87)$$

となることを導きなさい。

(b) (6.87) にたいして、 $f(y)$  の最小値  $y_0$  が、

$$y_0 = \tanh \beta(Jy_0 + H) \quad (6.88)$$

を満たすことを確かめなさい。

次に  $N \rightarrow \infty$  で鞍点法を用いて自由エネルギーを表しなさい。

(c) 外部磁場  $H$  と 1 格子点当たりの磁化  $m$  は、分配関数を通して

$$(\beta N)^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = m \quad (6.89)$$

という関係である。これを使って、(6.87) 式の  $f(y)$  の最小値  $y_0$  が、磁化  $m$  と同一視されることを示しなさい。

(d) 磁場  $H = 0$  の場合に、式 (6.88) の  $y_0$  について、 $|\beta J y_0| \ll 1$  として近似解を求めなさい。これを使い、 $m_0 \propto (-t)^\beta$  の臨界指数  $\beta$  を求めなさい。なお、 $t \equiv (1 - \beta J)/(\beta J)$  である。

(e) 帯磁率

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} \quad (6.90)$$

を計算しなさい。次にゼロ磁場での帯磁率を高温側と低温側で計算し、 $\chi \propto |t|^{-\gamma}$  で定義される臨界指数  $\gamma$  を求めなさい。

(f) 臨界温度  $t = 0$  での磁場と磁化の振る舞いを調べ。 $m \propto |h|^{1/\delta}$  で定義される臨界指数  $\delta$  を求めなさい。

(g) 自由エネルギーを求めなさい。これから比熱に対する臨界指数  $\alpha$  を求めなさい。

4. 最近接相互作用のイジングモデルに対して、Hubbard-Stratonovich 変換と鞍点法を用いて、平均場近似を示そう。次のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i, \quad (S_i = \pm 1) \quad (6.91)$$

で定義されるイジングモデルを考える。ここで  $i$  と  $j$  が最近接の場合  $J_{ij} = J > 0$  で、それ以外では  $J_{ij} = 0$  とする。

まず、多変数のガウス積分の次の恒等式

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N \left( \frac{dx_i}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left( -\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + x_i B_i \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\det A}} \exp \left( \frac{1}{2} B_i (A^{-1})_{ij} B_j \right) \end{aligned} \quad (6.92)$$

( $\mathbf{A}$  は  $N$  行  $N$  列の実対称行列で正定値、 $\mathbf{B}$  は任意の実ベクトル) をつかって、連続自由度の汎関数の形に書き直そう。

- (a) i. (6.91) に対する分配関数を  $Z = \text{Tr} \exp(-\beta\mathcal{H})$  とする。恒等式 (6.92) で、 $(A^{-1})_{ij} = \beta^{-1} J_{ij}$  および  $B_i = \beta S_i$  として、 $Z$  を多変数のガウス積分の形で表しなさい。
- ii. 次に  $S_i = \pm 1$  の自由度について和をとることで

$$\begin{aligned} Z &= C \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N d\psi_i \exp[-\beta S(\{\psi_i\}, \{H_i\}, \{J_{ij}\})], \\ S &\equiv \frac{1}{2} (\psi_i - H_i) (J^{-1})_{ij} (\psi_j - H_j) - \frac{1}{\beta} \sum_i \ln(2 \cosh \beta \psi_i) \end{aligned} \quad (6.93)$$

となることを確かめなさい。

- (b) 鞍点法を用いると、分配関数は  $Z \approx \exp(-\beta S(\bar{\psi}_i))$  (ここで  $\bar{\psi}_i$  は  $S$  を最小とするような場の値) と近似できる。
- i.  $\bar{\psi}_i$  が満たすべき方程式を導きなさい。
- ii. 次に、場所  $i$  での磁化

$$m_i \equiv \langle S_i \rangle = -\frac{\partial F}{\partial H_i} \approx -\frac{\partial S}{\partial H_i} \quad (6.94)$$

が、 $m_i = \tanh \beta \bar{\psi}_i$  となることを示しなさい。

iii.

$$\frac{\partial H_k}{\partial H_l} = \delta_{kl}, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial \psi_l} = \delta_{kl} \quad \frac{\partial H_k}{\partial \psi_l} = 0, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial H_l} = 0 \quad (6.95)$$

を使い  $H_i$  を  $m_j$  の関数として表しなさい。

5.  $d$ 次元の2点相関関数は、平均場近似では

$$G(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2c} \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{q} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (6.96)$$

と表される。これを具体的に求めてみよう。

(a) まず、次の式を確かめなさい。

$$[-\nabla^2 + \xi^{-2}] G(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2c} \delta(\mathbf{r}). \quad (6.97)$$

(b) 関数  $f(r)$  ( $r \equiv \sqrt{\sum_{j=1}^d x_j^2}$ ) について  $d$ 次元極座標で

$$\nabla^2 f(r) = r^{-(d-1)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{(d-1)} \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) \quad (6.98)$$

となることを示そう。

i.

$$\frac{\partial^2 f(r)}{\partial x_i^2} = \frac{x_i^2}{r^2} \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{r} - \frac{x_i^2}{r^3} \right) \frac{\partial f(r)}{\partial r} \quad (6.99)$$

を示しなさい。

ii. 最後に

$$\sum_{i=1}^d \frac{\partial^2 f(r)}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \left( \frac{d}{r} - \frac{r^2}{r^3} \right) \frac{\partial f(r)}{\partial r} \quad (6.100)$$

を示し、式(6.98)となることを確認しなさい。

(c)  $\xi^{-1} = 0$  の場合を扱う。 $G(r) = c_1 r^{\alpha_1}$  を(6.97), (6.98)式に代入し、 $r > 0$  で(6.97)式が0となる条件からべき指数  $\alpha_1$  を求めなさい。

(d) 次に  $\xi^{-1} > 0$  の場合を考える。

i. まず、直交座標で  $\boldsymbol{\rho} \equiv \mathbf{r}/\xi$  と変数変換すると(6.97)式は

$$[-\nabla^2 + 1] G(\boldsymbol{\rho}\xi) = g\delta(\boldsymbol{\rho}), \quad (g \equiv \frac{k_B T}{2c} \xi^{2-d}) \quad (6.101)$$

となることを確認しなさい。

ヒント:  $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$

- ii. 次に、 $\mathcal{G}(\rho) \equiv \frac{1}{g}G(\rho\xi)$  とし、さらに (6.98) を使って  $d$  次元極座標で表すと

$$\left[ -\rho^{-(d-1)} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^{(d-1)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + 1 \right] \mathcal{G}(\rho) = \delta(\rho), \quad (6.102)$$

となることを確認しなさい。

- iii.  $\mathcal{G}(\rho) = c_2 \rho^{\alpha_2} \exp(-\rho)$  を (6.102) 式の左辺に代入して計算しなさい。さらに、 $\rho \rightarrow \infty$  で  $\rho^{\alpha_2} \exp(-\rho)$  と  $\rho^{\alpha_2-1} \exp(-\rho)$  の係数が 0 となる条件から、べき指数  $\alpha_2$  を求めなさい。
- iv. 以上をまとめて  $G(r)$  の漸近形を、 $r$  と  $\xi$  を使って表しなさい。 $d=3$  の場合は湯川ポテンシャルの形になる。

## 6. $O(n)$ 対称性

- (a) ランダウ自由エネルギーを

$$f_{MF} = f_0 + at(\mathbf{m})^2 + b((\mathbf{m})^2)^2 \quad (6.103)$$

とする。

$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \delta\mathbf{m}$  と展開し、(6.22) に代入して、 $\delta\mathbf{m}$  の 2 次まで計算しなさい。計算過程を示すこと。

- (b) 高温相と秩序相について極小とそれからの揺らぎを説明しなさい。秩序相では、自発磁化に平行な longitudinal mode  $\delta\mathbf{m}_{\parallel} \equiv \left( \delta\mathbf{m} \cdot \frac{\mathbf{m}_0}{|\mathbf{m}_0|} \right) \frac{\mathbf{m}_0}{|\mathbf{m}_0|}$  で記述しなさい。
- (c)  $\delta\mathbf{m}_{\parallel}$  と transverse modes  $\delta\mathbf{m}_{\perp} \equiv \delta\mathbf{m} - \delta\mathbf{m}_{\parallel}$  が直交することを確かめなさい。
- (d) ランダウ自由エネルギーで空間的な揺らぎを取り入れ、

$$f_{MF} = f_0 + at(\mathbf{m}(\mathbf{r}))^2 + b((\mathbf{m}(\mathbf{r}))^2)^2 + c(\nabla(\mathbf{m}(\mathbf{r})))^2 \quad (6.104)$$

とする。これに  $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{m}_0 + \delta\mathbf{m}(\mathbf{r})$  を代入して、 $\delta\mathbf{m}(\mathbf{r})$  の 2 次まで計算しなさい。

次に秩序相で、ランダウ自由エネルギーの極小からの揺らぎを  $\delta\mathbf{m}_{\parallel}(\mathbf{r})$  と  $\delta\mathbf{m}_{\perp}(\mathbf{r})$  に分けて記述しなさい。



## 第7章 自発的対称性の破れとコヒーレント状態

この章では、ボース・アインシュタイン凝縮や超伝導、レーザーなど自発的対称性の破れた状態で重要な役割を果たす、巨視的（マクロ）に位相の揃ったコヒーレント状態について触れる。

### 7.1 位相演算子と不確定性

位相を観測量として扱うには、位相をエルミート演算子の形で表すことが必要である。いくつかの方法があるが、その中でディラックによる、生成消滅演算子の位相を演算子として扱う試みを紹介する。

その筋道は以下のようなものである。共役な正準交換関係を考え、

$$[\hat{N}, \hat{\phi}] = i \quad (7.1)$$

とし、さらに  $\hat{\phi}$  に位相としての性格を持たせるため、

$$\hat{\phi} \equiv \hat{\phi} + 2\pi \quad (7.2)$$

という周期性を持たせることにする。この周期性をもつ演算子として  $\exp(\pm i\hat{\phi})$  を考えると、(7.1) から

$$[\hat{N}, \exp(\pm i\hat{\phi})] = \mp \exp(\pm i\hat{\phi}) \quad (7.3)$$

が成り立つ。したがって、 $\hat{N}$  の固有状態  $\hat{N}|N\rangle = N|N\rangle$  にたいして

$$\begin{aligned} \hat{N} \exp(\pm i\hat{\phi})|N\rangle &= ([\hat{N}, \exp(\pm i\hat{\phi})] + \exp(\pm i\hat{\phi})\hat{N})|N\rangle \\ &= (N \mp 1) \exp(\pm i\hat{\phi})|N\rangle \end{aligned} \quad (7.4)$$

なので  $\exp(\pm i\hat{\phi})$  は昇降演算子と見なせ、 $\hat{N}$  の固有値は整数となる。

さらに、不確定性関係 (C.105) と交換関係から、

$$\Delta n \Delta \phi \geq 1/2, \quad \left( \Delta n \equiv \sqrt{\langle (\Delta \hat{N})^2 \rangle}, \Delta \phi \equiv \sqrt{\langle (\Delta \hat{\phi})^2 \rangle} \right) \quad (7.5)$$

と言う位相  $\hat{\phi}$  と数  $\hat{N}$  の不確定性関係が成り立つ。

次に、生成消滅演算子との関係を考え、形式的に

$$\hat{a} = \exp(i\hat{\phi})\sqrt{\hat{N}}, \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\hat{N}}\exp(-i\hat{\phi}) \quad (7.6)$$

と定義してみよう。すると、

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \exp(i\hat{\phi})\hat{N}\exp(-i\hat{\phi}) - \hat{N} = 1 \quad (7.7)$$

で、生成消滅演算子の交換関係を満たしている。

しかし、上記の議論には問題がある。 $\hat{N}$  の固有値は整数だが、 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$  の固有値は 0 または正の整数である。この矛盾は、 $\hat{N}$  の固有値が負を含む場合、 $\sqrt{\hat{N}}$  がエルミート演算子ではないことから来ている。

逆に (7.6) を通して、生成消滅演算子の系から位相演算子を定義しようとすると、

$$\langle m|\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\langle m|\exp(i\hat{\phi})|n\rangle, \quad \therefore \sqrt{n}\delta_{m,n-1} = \sqrt{n}\langle m|\exp(i\hat{\phi})|n\rangle \quad (7.8)$$

となり、 $n \neq 0$  なら列要素が決まる。しかし行列要素  $\langle m|\exp(i\hat{\phi})|0\rangle$  は不定である。従って位相演算子が定義できない。

ディラックの元のアイデアのままでは、生成消滅演算子に対する位相演算子は定義できない。しかし、個数の期待値が十分大きい時 ( $n \gg 1$ ) には近似的に成立し、位相と個数の不確定性関係 (7.5) が成り立つ。<sup>1</sup>

次節以降で導入するコヒーレント状態を使うと、位相を観測量として考慮することが可能になる。コヒーレント状態では位相をそろえて重ね合わせたものであるので、巨視的に位相が観測できる。

## 7.2 コヒーレント状態

ボソンの生成消滅演算子の交換関係

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0 \quad (7.9)$$

<sup>1</sup>なお、粒子数  $\hat{N}$  が 0 に近い時でも成り立つ位相演算子の定義はいくつか提案されている (Susskind and Glogower, Pegg and Barnett) .



を考える。次のユニタリー演算子

$$\hat{D}(z) = \exp(z\hat{a}^\dagger - z^*\hat{a}) \quad (7.10)$$

( $z$ : 複素数) をとると、ベーカー・ハウドルフの公式 (C.121) から

$$\hat{D}^\dagger(z)\hat{a}\hat{D}(z) = \hat{a} + z, \quad \hat{D}^\dagger(z)\hat{a}^\dagger\hat{D}(z) = \hat{a}^\dagger + z^* \quad (7.11)$$

となる。

これから、

$$\hat{a}\hat{D}(z)|0\rangle = z\hat{D}(z)|0\rangle \quad (7.12)$$

となる。つまり、 $|z\rangle \equiv \hat{D}(z)|0\rangle$  は消滅演算子に対する規格化された固有状態であり、これをコヒーレント状態と呼ぶ。

$$\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle \quad (7.13)$$

のエルミート共役をとると、

$$\langle z|\hat{a}^\dagger = z^*\langle z| \quad (7.14)$$

であるので、

$$\langle z|\hat{a}|z\rangle = z, \quad \langle z|\hat{a}^\dagger|z\rangle = z^*, \quad (7.15)$$

となる。

さらにコヒーレント状態での個数の期待値と揺らぎを考えてみよう。まず、 $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$  に対し、コヒーレント状態での個数の期待値は

$$n \equiv \langle z|\hat{n}|z\rangle = |z|^2 \quad (7.16)$$

である。また

$$\langle z|\hat{n}^2|z\rangle = |z|^4 + |z|^2 \quad (7.17)$$

なので、(C.104) からコヒーレント状態に対する個数の分散は

$$\langle z|(\Delta\hat{n})^2|z\rangle = \langle z|\hat{n}^2|z\rangle - (\langle z|\hat{n}|z\rangle)^2 = |z|^2 \quad (7.18)$$

である。個数の揺らぎは  $\Delta n \equiv \sqrt{\langle z|(\Delta\hat{n})^2|z\rangle} = |z| = n^{1/2}$  である。

以上のようにコヒーレント状態の振幅とその揺らぎは平均個数と関連づけられた。ところで個数と位相の揺らぎに関しては  $n \gg 1$  の場合に不確定性関係 (7.5)  $\Delta n \Delta\phi \geq 1/2$  が成り立つ。特にコヒーレント状態では  $n \gg 1$  で最小不確定性関係に近付き、位相の揺らぎは  $\Delta\phi = 1/(2n^{1/2}) (= 1/(2|z|))$  となり、 $n$  (もしくは振幅) が十分大きい時には無視できる。

### 7.3 位相変換とコヒーレント状態

ボソンの生成消滅演算子の交換関係 (7.9) を不変にする変換には、

$$\hat{U}(\phi) = \exp(i\phi\hat{a}^\dagger\hat{a}) \quad (7.19)$$

( $\phi$  は実数) というユニタリー変換で表される位相変換がある. ベーカー・ハウズドルフの公式 (C.121) から

$$\hat{U}(\phi)^\dagger\hat{a}\hat{U}(\phi) = \exp(i\phi)\hat{a}, \quad (7.20)$$

である. この変換では個数演算子の形は変わらない.

位相変換とコヒーレント状態の関係を調べると

$$\begin{aligned} \hat{a}(\hat{U}(\phi)|z\rangle) &= \hat{U}(\phi)\hat{U}(\phi)^\dagger\hat{a}\hat{U}(\phi)|z\rangle \\ &= \hat{U}(\phi)e^{i\phi}\hat{a}|z\rangle \\ &= e^{i\phi}z(\hat{U}(\phi)|z\rangle) \end{aligned} \quad (7.21)$$

このことは、固有値  $z$  のコヒーレント状態に位相変換のユニタリー変換したものは、絶対値  $|z|$  は同じで位相が違う (固有値  $e^{i\phi}z$ ) 別のコヒーレント状態になることを意味する.

### 7.4 コヒーレント状態の時間変化、直交位相振幅と不確定性関係

コヒーレント表示での時間発展を考える. ハミルトニアンとして、

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})/2 = \hbar\omega(\hat{n} + 1/2) \quad (7.22)$$

をとろう. パラメーター  $z$  は  $z = |z|\exp(i\phi)$  と振幅と位相に分けることが出来る. この時、ハイゼンベルク表示で

$$\begin{aligned} \langle z|\hat{a}(t)|z\rangle &= z\exp(-i\omega t) = |z|\exp(i(\phi - \omega t)) \\ \langle z|\hat{a}^\dagger(t)|z\rangle &= |z|\exp(-i(\phi - \omega t)) \end{aligned} \quad (7.23)$$

となる. このようにコヒーレント状態では位相変化がとらえられる. しかし、生成消滅演算子そのものはエルミートではないため観測量とは直接結び付かない.

そこで、生成消滅演算子  $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$  の実数部、虚数部を

$$\hat{a} \equiv \hat{x}_1 + i\hat{x}_2, \quad \hat{a}^\dagger \equiv \hat{x}_1 - i\hat{x}_2 \quad (7.24)$$

のように  $\hat{x}_1, \hat{x}_2$  を用いて表すと、これらは自己エルミート演算子であり、観測量に対応すると考えられる。また交換関係

$$[\hat{x}_1, \hat{x}_2] = i/2 \quad (7.25)$$

を満たす。 $\hat{x}_1, \hat{x}_2$  を直交位相振幅と呼ぼう。直交位相振幅に対しては、不確定性関係

$$\Delta x_1 \Delta x_2 \geq 1/4 \quad (7.26)$$

が成り立つ。

コヒーレント状態の元では、直交位相振幅は、

$$\langle z | \hat{x}_1 | z \rangle = (z + z^*)/2, \quad \langle z | \hat{x}_2 | z \rangle = (z - z^*)/(2i) \quad (7.27)$$

であり、これらから位相変化が観測可能である。

次にコヒーレント状態での直交位相振幅の揺らぎを考察しよう。

$$\langle z | \hat{x}_1^2 | z \rangle = (z^2 + 2z^*z + (z^*)^2 + 1)/4 \quad (7.28)$$

と、 $\langle z | \hat{x}_2^2 | z \rangle$  のこれに対応する関係から、

$$\Delta x_1^2 = \Delta x_2^2 = 1/4 \quad (7.29)$$

が得られるので、コヒーレント状態の元で直交位相振幅は ( $z$  によらず) 最小不確定性関係をみたす。

## 7.5 コヒーレント状態の非直交性と完全性

消滅演算子は自己エルミートではなかったもので、その固有状態は必ずしも直交系を構成しない。しかし、完全性は成り立つ。

キャンベル・ハウスドルフの公式 (C.128) を用いて、

$$\hat{D}(z) = \exp(z\hat{a}^\dagger - z^*\hat{a}) = \exp(-|z|^2/2) \exp(z\hat{a}^\dagger) \exp(-z^*\hat{a}) \quad (7.30)$$

が示される。これからコヒーレント状態は

$$|z\rangle = \exp(-|z|^2/2) \exp(z\hat{a}^\dagger) |0\rangle \quad (7.31)$$

とも表すことが出来る。従って個数表示では、

$$|z\rangle = \exp(-|z|^2/2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (7.32)$$

となる。

これからコヒーレント状態同士の内積について

$$\langle z|z'\rangle = \exp(-\frac{1}{2}|z|^2 - \frac{1}{2}|z'|^2 + z^*z') \quad (7.33)$$

が成り立ち、コヒーレント状態は直交系を作らない。しかし、

$$|\langle z|z'\rangle|^2 = \exp(-|z - z'|^2) \quad (7.34)$$

なので、 $z$  と  $z'$  の差が大きい時には近似的に直交する。

コヒーレント状態は

$$\frac{1}{\pi} \int |z\rangle \langle z| d^2z = \hat{I} \quad (7.35)$$

のように完全系をなす（導出は演習問題）。

コヒーレント状態のように完全系をなしているが、直交性を満たさない系のことを過剰完全系 (overcomplete set) という。

## 7.6 コヒーレント状態と確率分布関数

コヒーレント状態は直交系を作らないが、完全系であるということから、確率分布の表示にも使える。密度演算子  $\hat{\rho}$  に対して、コヒーレント状態の対角要素をとると

$$\langle z|\hat{\rho}|z\rangle \geq 0 \quad (7.36)$$

が成り立つ。さらに、完全性 (7.35) から

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = \frac{1}{\pi} \int \langle z|\hat{\rho}|z\rangle d^2z = 1 \quad (7.37)$$

である。従って、

$$Q(z) = \frac{1}{\pi} \langle z|\hat{\rho}|z\rangle \quad (7.38)$$

は確率分布関数と見なすことができる。

1. 個数の固有状態の密度演算子 ( $\hat{\rho} = |n\rangle\langle n|$ )

$$Q(z) = \frac{1}{\pi} \langle z | \hat{\rho} | z \rangle = \frac{1}{\pi} |\langle z | n \rangle|^2 = \frac{|z|^{2n}}{\pi n!} \exp(-|z|^2) \quad (7.39)$$

これは  $|z|$  のみの関数で、位相によらない。また  $|z|$  を変数とみなした場合、 $|z|^2 \approx n$  を最大値とするポアソン分布である。

2. コヒーレント状態の密度演算子 ( $\hat{\rho} = |z'\rangle\langle z'|$ )

$$Q(z) = \frac{1}{\pi} \langle z | \hat{\rho} | z \rangle = \frac{1}{\pi} |\langle z | z' \rangle|^2 = \frac{1}{\pi} \exp(-|z - z'|^2) \quad (7.40)$$

これは、 $z'$  を中心とするガウス分布の形で、位相による。

## 3. 黒体放射の場合

まず、単一モードの光子が熱的に励起された状態（例えばナトリウムの輝線スペクトル）に対する密度演算子を求める。 $n$  個の光子が励起される確率は

$$\begin{aligned} w_n &= \frac{\exp(-\beta n \hbar \omega)}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp(-\beta m \hbar \omega)} \\ &= [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \exp(-\beta n \hbar \omega) \end{aligned} \quad (7.41)$$

である ( $\beta = 1/k_B T$ )。従って密度行列は個数表示で

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_n w_n |n\rangle\langle n| \\ &= [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \sum_n \exp(-\beta n \hbar \omega) |n\rangle\langle n| \end{aligned} \quad (7.42)$$

となる。この時、

$$Q(z) = \frac{1}{\pi} \langle z | \hat{\rho} | z \rangle = \frac{[1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]}{\pi} \exp(-[1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]|z|^2) \quad (7.43)$$

という形になる。これは  $|z|$  のみの関数で、位相によらない。また  $|z|$  を変数とした場合、 $|z| = 0$  を最大値とするガウス分布である。

## 4. カオス光

さらに、平均光子数

$$\langle n \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{n}) = \frac{\exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \quad (7.44)$$

を使って、以上の式を書き変えることができる。つまり、 $\exp(-\beta\hbar\omega) = \langle n \rangle / (1 + \langle n \rangle)$  従って、

$$\hat{\rho} = \frac{1}{1 + \langle n \rangle} \sum_m \left( \frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle} \right)^m |m\rangle \langle m| \quad (7.45)$$

また、

$$Q(z) = \frac{1}{\pi(1 + \langle n \rangle)} \exp\left(-\frac{|z|^2}{1 + \langle n \rangle}\right) \quad (7.46)$$

このように表示しておく、光子分布が熱的にランダムな場合のみならず、光の発生の統計的性質がランダムな場合一般にも当てはまる。たとえば、熱平衡より高い励起準位から発生した光である。

なお、個数固有状態やコヒーレント状態のエントロピーは0である(問題参照)。

## 7.7 問題

### 1. コヒーレント状態の非直交性

(a) Baker-Campbell-Hausdorff の公式を用いて、

$$\hat{D}(z) = \exp(z\hat{a}^\dagger - z^*\hat{a}) = \exp(-|z|^2/2) \exp(z\hat{a}^\dagger) \exp(-z^*\hat{a}) \quad (7.47)$$

を示しなさい。

(b) 前問の結果を使ってコヒーレント状態は

$$|z\rangle = \exp(-|z|^2/2) \exp(z\hat{a}^\dagger)|0\rangle \quad (7.48)$$

とも表すことが出来ることを確認しなさい。さらに

$$|z\rangle = \exp(-|z|^2/2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (7.49)$$

を確認しなさい。

(c) コヒーレント状態同士の内積  $\langle z|z'\rangle$  を計算しなさい。

(d)

$$|\langle z|z'\rangle|^2 = \exp(-|z - z'|^2) \quad (7.50)$$

を確認しなさい。したがって、異なるコヒーレント状態は非直交だが、 $|z - z'| \gg 1$  ではほぼ直交していると見なせる。

### 2. コヒーレント状態とポアソン分布

コヒーレント状態で、 $n$  個の粒子を見出す確率は、

$$|\langle n|z\rangle|^2 = \exp(-|z|^2) \frac{|z|^{2n}}{n!} \quad (7.51)$$

である（これはポアソン分布の形になっている）。

(a) 確率分布  $|\langle n|z\rangle|^2$  が最大となるのは、 $n$  がいくらの時か（ヒント： $n$  が大きい時に漸近的に成り立つスターリングの公式  $\log n! \approx n(\log n - 1)$  を使え）。

(b) 分散も計算せよ。

## 3. コヒーレント状態の完全性

コヒーレント状態の完全性を示そう。

(a) まず、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int |z\rangle\langle z| d^2z \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} |m\rangle\langle n| \int \exp(-|z|^2) \frac{z^m (z^*)^n}{\sqrt{m!n!}} d^2z \quad (7.52) \end{aligned}$$

を確認せよ。

(b) 次に

$$\begin{aligned} & \int \exp(-|z|^2) z^m (z^*)^n d^2z \\ &= \delta_{m,n} \int \exp(-|z|^2) |z|^{2m} d^2z \quad (7.53) \end{aligned}$$

を示せ (ヒント: 2次元極座標表示を用いる)。

(c) さらに、 $\Gamma$  関数

$$\int_0^{\infty} s^n \exp(-s) ds = \Gamma(n+1) = n! \quad (7.54)$$

を使うと、完全性関係が示される。

4. (a) 個数固有状態の密度行列 ( $\hat{\rho} = |n\rangle\langle n|$ ) が純粋状態であることを示しなさい。したがってエントロピーは0である。
- (b) コヒーレント状態のエントロピーを求めなさい。
- (c) 黒体放射の場の密度演算子を調べ、エントロピーが0でないことを示しなさい。



## 第8章 むすび

### 8.1 有限系、非平衡

アンサンブルと、Gibbs エントロピーまたはそれを拡張した von Neumann エントロピーから出発する事で、平衡で無限系のみならず、ミクロかつ非平衡な系でも統計力学の対象となる。

特に密度演算子と von Neumann エントロピーでは、量子射影測定の変換の収縮と熱力学第2法則が関連している。

### 8.2 境界条件

統計力学では、無限極限では境界条件は影響しないと考えられている。しかし、有限系の場合は境界条件が重要な事がある。

2次元イジングモデルでの Kramers-Wannier duality (双対性) では、Kramers-Wannier 変換で高温相と低温相が入れ替わる。この際、周期的境界条件と反周期的境界条件も入れ替わる。

### 8.3 輸送現象

残された問題としては、熱伝導や電気伝導や粘性などの輸送現象がある。レーザー冷却した原子系などで、実験的に理想に近い量子多体系が実現されるようになると、理論的に量子多体系の輸送現象が見直されてきている。しかし、1次元ボーズ系の Lieb-Liniger モデルや、格子上の1次元ハイゼンベルクモデル、1次元電子系の Hubbard モデルなどの厳密に解ける系での輸送現象は、散逸的 (diffusive) でなく弾道的 (ballistic) となることが知られている。これは可積分な場合に限ったことでなく、非可積分の1次元系でも見られる。2次元系で数値計算で扱える範囲でも、輸送現象は散逸的ではない。この根底にあるのは、運動量保存則にもと

づく Peierls の議論である。純粋な量子多体系では散逸的な輸送現象が説明しにくいことは、超伝導と常伝導の相転移でも気づかれていた。

### 8.3.1 黒体放射中の原子の散逸

基礎的な物理過程で、輸送現象で散逸的な挙動を示すことが知られているのは、プランク分布する黒体放射中で、原子が電磁波を吸収放出する過程 [13] での運動量変化で、原子は実効的に速度に比例する力をうける。これは電磁波を通して遠方の熱浴と原子が相互作用すると考えられる。

多数の原子集団が、電磁波の黒体放射と局所平衡している場合は、流体力学的な粘性が生じると考えられる。

## 付録A 数学公式

### A.1 ロピタルの定理

ロピタル (L'Hôpital) の定理<sup>1</sup>

以下では  $c$  は拡大実数 (無限大の場合も含む) とする. また  $I$  は  $c$  を含む開区間 (open interval) か、 $c$  を端点 (endpoint) とする開区間とする.

1.  $f(x), g(x)$  は開区間  $I$  で微分可能、ただし  $c$  での微分可能性は問わない。

2.

$$\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \lim_{x \rightarrow c} g(x) = 0 \quad (\text{A.1})$$

または

$$\lim_{x \rightarrow c} |f(x)| = \lim_{x \rightarrow c} |g(x)| = \infty \quad (\text{A.2})$$

3. この近傍  $I$  (ただし  $x \neq c$ ) で

$$g'(x) \neq 0 \quad (\text{A.3})$$

4.

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \quad (\text{A.4})$$

が存在

以上の条件が満たされれば

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \quad (\text{A.5})$$

が成立する. 極限は片側極限でも良いし、 $c$  は無限遠点でも良い.

<sup>1</sup>この定理は J. Bernoulli により見つけられた. ベルヌーイはギヨーム・ド・ロピタルに数学の個人教師として雇用された. ロピタルは欧州で最初の微分積分学の教科書を出版したが、その中にはベルヌーイの業績が多数含まれていた.

## A.2 等比級数の和の公式

### 1. 等比級数の和の公式

$$\sum_{k=0}^n x^k = \frac{(1-x^{n+1})}{1-x} \quad (\text{A.6})$$

[説明]  $x \sum_{k=0}^n x^k - \sum_{k=0}^n x^k = x^{n+1} - 1$

特に  $|x| < 1$  ならば

$$\sum_{k=0}^{\infty} x^k = \frac{1}{1-x} \quad (\text{A.7})$$

### 2.

$$\sum_{k=0}^n kx^k = \frac{x}{(1-x)^2} (1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}) \quad (\text{A.8})$$

[説明]  $\sum_{k=0}^n kx^k = x \frac{d}{dx} \sum_{k=0}^n x^k$

特に  $|x| < 1$  ならば

$$\sum_{k=0}^{\infty} kx^k = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (\text{A.9})$$

## A.3 Fourier 級数に関する公式

$$\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k-k')la) = N\delta_{k,k'} \quad (\text{A.10})$$

ここで,  $k$  は

$$k = \frac{2\pi n}{Na}, \quad (n \text{ は整数で, } -N/2 \leq n < N/2) \quad (\text{A.11})$$

である。

[証明]

- $k \neq k'$

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k-k')la) &= \sum_{l=0}^{N-1} (\exp(i(k-k')a))^l \\ &= \frac{1 - \exp(i(k-k')aN)}{1 - \exp(i(k-k')a)} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

ここで、等比級数に対する和の公式 (A.6) と、 $kNa = 2\pi n$  を使った。

- $k = k'$

$$\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k-k')la) = \sum_{l=0}^{N-1} 1 = N \quad (\text{A.13})$$

## A.4 $\Gamma$ 関数

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \exp(-t) dt \quad (\text{A.14})$$

$n$  が 0 または正の整数のとき

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (\text{A.15})$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \quad (\text{A.16})$$

[説明] 実数  $z = p > 1$  の場合に、(A.14) を部分積分して

$$\begin{aligned} \Gamma(p) &= \int_0^{\infty} t^{p-1} \exp(-t) dt \\ &= [-t^{p-1} \exp(-t)]_0^{\infty} + (p-1) \int_0^{\infty} t^{p-2} \exp(-t) dt \\ &= (p-1) \Gamma(p-1) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

また

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} \exp(-t) dt = 1 \quad (\text{A.18})$$

および

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} t^{-1/2} \exp(-t) dt = 2 \int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.19})$$

( $t = x^2$  の変数変換を行い、ガウス積分を使った).

## A.5 Riemann の $\zeta$ 関数

### A.5.1 定義

Riemann の  $\zeta$  関数は

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad (\text{A.20})$$

として定義される.

### A.5.2 $\zeta$ 関数の値

$$\begin{aligned} \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(3) = 1.2020569\dots, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \dots \\ \zeta\left(\frac{3}{2}\right) &= 2.6123753\dots, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.3414873\dots, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

### A.5.3 $\zeta$ 関数の積分公式

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{p-1}}{\exp(x) - 1} dx = \Gamma(p)\zeta(p) \quad (\text{A.22})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^p}{(\exp(x) + 1)(\exp(-x) + 1)} dx = \left(1 - \frac{1}{2^{p-1}}\right) p! \zeta(p) \quad (\text{A.23})$$

[ (A.22) の導出]

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{p-1}}{\exp(x) - 1} dx &= \int_0^{\infty} x^{p-1} \exp(-x) (1 - \exp(-x))^{-1} dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^{p-1} \exp(-nx) dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^p} \int_0^{\infty} t^{p-1} \exp(-t) dt = \Gamma(p)\zeta(p) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

(Mellin 変換)

## A.5.4 べきの和

まず、偶数のべきの和について

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^p} = \frac{1}{2^p} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n)^p} = \frac{1}{2^p} \zeta(p) \quad (\text{A.25})$$

つぎに、自然数のべきの和を奇数と偶数の冪の和に分解して

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n)^p} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+2)^p} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} + \frac{1}{2^p} \zeta(p) \quad (\text{A.26})$$

したがって、奇数の冪の和は

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} = (1 - 2^{-p}) \zeta(p) \quad (\text{A.27})$$

となる。これを使って

$$\begin{aligned} \frac{1}{1^p} - \frac{1}{2^p} + \frac{1}{3^p} - \frac{1}{4^p} + \cdots &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^p} \\ &= \left( \frac{2^p - 2}{2^p} \right) \zeta(p) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$





## 付録B Sommerfeld 展開

強く縮退したフェルミ粒子の系の計算に役立つ積分公式として Sommerfeld 展開がある. 関数  $g(\epsilon)$  とフェルミ分布関数  $f_{\text{FD}}(\epsilon)$  の間の積分を

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon, \quad f_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/k_{\text{B}}T) + 1} \quad (\text{B.1})$$

とする.  $g(\epsilon)$  は,  $\epsilon \rightarrow -\infty$  では十分早く収束し,  $\epsilon \rightarrow +\infty$  ではせいぜい  $\epsilon$  の冪乗程度で発散, かつ  $\mu$  の近くでなめらかな関数とすると,

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_{\text{B}}T)^4 g'''(\mu) + \dots \quad (\text{B.2})$$

### B.1 導出 1

まず  $(\epsilon - \mu)/(k_{\text{B}}T) = x$  と変数変換し,

$$I = k_{\text{B}}T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx = I_+ + I_-$$

$$I_- = k_{\text{B}}T \int_{-\infty}^0 \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx, \quad I_+ = k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{B.3})$$

とする.  $I_-$  について  $x \rightarrow -x$  と変数変換すると

$$I_- = k_{\text{B}}T \int_{-\infty}^0 \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx = k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_{\text{B}}Tx)}{\exp(-x) + 1} dx \quad (\text{B.4})$$

さらに  $\frac{1}{\exp(-x)+1} = 1 - \frac{1}{\exp(x)+1}$  を使うと,

$$I_- = k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} g(\mu - k_{\text{B}}Tx) dx - k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{B.5})$$

$I_-$  の第 1 項で  $\epsilon = \mu - k_{\text{B}}Tx$  と変数変換して,

$$I_- = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon - k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{B.6})$$

したがって,

$$I = I_+ + I_- = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu + k_B T x) - g(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{B.7})$$

を得る. 関数  $g(\epsilon)$  が十分になめらかで,  $|\mu^{-1} k_B T x| \ll 1$  ならば

$$g(\mu + k_B T x) - g(\mu - k_B T x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k_B T x)^{2n-1}}{(2n-1)!} g^{(2n-1)}(\mu) \quad (\text{B.8})$$

と展開できるので,

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g^{(2n-1)}(\mu)}{(2n-1)!} 2(k_B T)^{2n} I_{2n} \quad (\text{B.9})$$

ここで,  $I_{2n}$  は

$$I_{2n} = \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{B.10})$$

である.

## B.2 導出 2

まず,

$$\begin{aligned} I_x &= \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{\exp(z) + 1} dz = \int_0^{\infty} z^{x-1} \exp(-z) \frac{1}{1 + \exp(-z)} dz \\ &= \int_0^{\infty} z^{x-1} \exp(-z) \sum_{n=0}^{\infty} (-\exp(-z))^n dz \\ &= \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n z^{x-1} \exp(-(1+n)z) dz \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

ここで,  $\sum_{k=1}^{\infty} z^k = \frac{z}{1-z}$  (for  $|z| < 1$ ) を使った.

$z' = (n+1)z$  と変数変換すると

$$\begin{aligned}
 I_x &= \int_0^\infty \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \frac{z'}{n+1} \right)^{x-1} \exp(-z') \frac{1}{n+1} dz' \\
 &= \int_0^\infty \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} z'^{x-1} \exp(-z') \frac{1}{n^x} dz' \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n^x} \Gamma(x) \\
 &= \left( \frac{2^x - 2}{2^x} \right) \zeta(x) \Gamma(x) = (1 - 2^{1-x}) \zeta(x) \Gamma(x) \quad (\text{B.12})
 \end{aligned}$$

ここで (A.28)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)^p} = \frac{2^p - 2}{2^p} \zeta(p) \quad \text{for } p > 1$$

を使った.  
さらに

$$\Gamma(2n) = (2n-1)! \quad (\text{B.13})$$

および

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad (\text{B.14})$$

から (B.2) が得られた。



## 付録C 量子力学の数学的背景

### C.1 線形空間

量子力学の数学的基礎は、線形代数を拡張したものであるが、必ずしも有限次元ではないので注意する必要がある。以下の説明は抽象的な形をとっているが、有限次元のベクトル、行列の場合にも、フーリエ級数のような無限個の次元の場合（この場合、例えば微分操作が演算子として扱える）にも同じく当てはまる。

#### C.1.1 ベクトル空間、ケットベクトル

ディラック (P. A. M. Dirac) に従い、ケットベクトルもしくはケットと言う記法を導入し、 $| \rangle$  という記法で表す。複数のケットベクトルを区別するため、 $|a\rangle$  のように記号を入れて区別しよう。

以下の性質を持つ集合  $V$  をケットベクトル空間、 $V$  の要素をケットベクトルと呼ぶ。

1. 任意の要素  $|a\rangle, |b\rangle \in V$  に対して、その和  $|a\rangle + |b\rangle \in V$  が定まり、以下の性質を持つものとする。

(a) 結合則

$$|a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle) = (|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle \quad (\text{C.1})$$

(b) 交換則

$$|a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle \quad (\text{C.2})$$

(c) 零ケットがただ一つ存在し、任意の  $|a\rangle \in V$  にたいし

$$0 + |a\rangle = |a\rangle + 0 = |a\rangle \quad (\text{C.3})$$

2. 任意の  $|a\rangle \in V$  と  $\lambda \in C$  ( $C$  は複素数体) にたいして、 $\lambda|a\rangle \in V$  で表されるものが定まり、以下の性質持つものとする。

$$\lambda(|a\rangle + |b\rangle) = \lambda|a\rangle + \lambda|b\rangle \quad (\text{C.4a})$$

$$(\lambda + \mu)|a\rangle = \lambda|a\rangle + \mu|a\rangle \quad (\text{C.4b})$$

$$(\lambda\mu)|a\rangle = \lambda(\mu|a\rangle) \quad (\text{C.4c})$$

### C.1.2 双対空間（ブラ空間）と内積

ここで、内積を定義するため、ケットベクトル空間  $V$  の双対空間（ブラベクトル空間） $V^*$  を導入する。また、その要素をブラベクトル  $\langle a| \in V^*$  と呼ぶ。ケットベクトルとブラベクトルには1対1の対応がある。

$$|a\rangle \leftrightarrow \langle a| \quad (\text{C.5a})$$

$$\lambda|a\rangle \leftrightarrow \lambda^*\langle a| \quad (\text{C.5b})$$

2つのケットベクトル  $|a\rangle, |b\rangle \in V$  に対して、以下の性質を持つ複素数を対応させて内積を定義し、これを  $\langle a|b\rangle$  と表そう。

$$\langle a|(|b\rangle + |c\rangle) = \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle \quad (\text{C.6a})$$

$$\langle a|(\lambda|b\rangle) = \lambda(\langle a|b\rangle) \quad (\text{C.6b})$$

$$\langle a|b\rangle = (\langle b|a\rangle)^* \quad (\text{C.6c})$$

$$\langle a|a\rangle \geq 0, \text{ 等号は } |a\rangle = 0 \text{ に限る。} \quad (\text{C.6d})$$

最後の条件は正值計量性であり、確率解釈にとって重要である<sup>1</sup>。

#### 正規直交系

$|a\rangle \neq 0, |b\rangle \neq 0 \in V$  に対して  $\langle a|b\rangle = 0$  の時、 $|a\rangle, |b\rangle$  は直交すると言う。

ベクトル  $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots \in V$  が互いに直交し、かつどれも大きさ1の時、つまり、

$$\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{i,j} \quad (\text{C.7})$$

( $\delta_{i,j}$  はクロネッカーの記号で、 $i \neq j$  の時 0、 $i = j$  の時 1) のとき、正規直交系をなすと言う。

<sup>1</sup>この条件を満たさない不定計量もある。

### 完全性関係

もしも任意の  $|\chi\rangle \in V$  が、ある  $V$  の正規直交系で次のように展開できる場合

$$|\chi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad (\text{C.8})$$

この正規直交系は完全系をなす、もしくは完全正規直交系と呼ぶ。

この関係式に左から  $\langle u_j|$  をかけると、

$$\langle u_j|\chi\rangle = \sum_i \delta_{i,j} c_i = c_j \quad (\text{C.9})$$

なので、

$$|\chi\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i|\chi\rangle \quad (\text{C.10})$$

であり、これから、完全性関係は

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{I} \quad (\text{C.11})$$

とも表される。ここで、次の性質を持つ恒等演算子  $\hat{I}$

$$\hat{I}|a\rangle = |a\rangle \quad (\text{C.12})$$

を導入した。

正規直交系でなくとも、上記の関係を満たせば完全性を持つと言う。

なお、有限次元のベクトル空間であれば、完全正規直交系は必ず存在するが、無限次元のベクトル空間でもヒルベルト (Hilbert) 空間ならば、(可分性より) 完全正規直交系が存在し、(完備性より) 展開 (C.10) が収束する。今後、完全正規直交系が存在するベクトル空間を扱うものとする。

### C.1.3 演算子

演算子は、任意のケット (ブラ) ベクトルを別のケット (ブラ) ベクトルへ変換させる。

$$|a\rangle \in V \rightarrow \hat{X}|a\rangle \in V \quad (\text{C.13a})$$

$$\langle b| \in V^* \rightarrow \langle b|\hat{X} \in V^* \quad (\text{C.13b})$$

1. 任意の  $|a\rangle \in V$  に対し、

$$\hat{X}|a\rangle = \hat{Y}|a\rangle \quad (\text{C.14})$$

が成り立つ時、 $\hat{X} = \hat{Y}$  とする。

2. 任意の  $|a\rangle \in V$  に対し、

$$\hat{I}|a\rangle = |a\rangle \quad (\text{C.15})$$

が成り立つ時、 $\hat{I}$  を恒等演算子と呼ぶ。恒等演算子を省略して 1 と表すこともある。

3. 任意の  $|a\rangle, |b\rangle \in V$  と  $\lambda \in C$  に対し、

$$\hat{X}(|a\rangle + |b\rangle) = \hat{X}|a\rangle + \hat{X}|b\rangle, \hat{X}(\lambda|a\rangle) = \lambda(\hat{X}|a\rangle) \quad (\text{C.16})$$

が成り立つ時、 $\hat{X}$  を線形演算子と呼ぶ。

4. 演算子の和、スカラー倍を

$$(\hat{X} + \hat{Y})|a\rangle = \hat{X}|a\rangle + \hat{Y}|a\rangle, (\lambda\hat{X})|a\rangle = \lambda(\hat{X}|a\rangle) \quad (\text{C.17})$$

で定義する。

- (a) 和の結合則

$$\hat{X} + (\hat{Y} + \hat{Z}) = (\hat{X} + \hat{Y}) + \hat{Z} \quad (\text{C.18})$$

- (b) 和の交換則

$$\hat{X} + \hat{Y} = \hat{Y} + \hat{X} \quad (\text{C.19})$$

5. 演算子の積を

$$(\hat{X}\hat{Y})|a\rangle = \hat{X}(\hat{Y}|a\rangle) \quad (\text{C.20})$$

で定義する。

- (a) 結合法則

$$(\hat{X}\hat{Y})\hat{Z} = \hat{X}(\hat{Y}\hat{Z}) \quad (\text{C.21})$$

- (b) 分配法則

$$(\hat{X} + \hat{Y})\hat{Z} = \hat{X}\hat{Z} + \hat{Y}\hat{Z} \quad (\text{C.22})$$



## (c) 交換子

積の交換関係は一般には成り立たない。これに対応し、交換子

$$[\hat{X}, \hat{Y}] \equiv \hat{X}\hat{Y} - \hat{Y}\hat{X} \quad (\text{C.23})$$

と言う演算子を導入する。交換子が零の時、2つの演算子は交換するという。演算子の冪乗と元の演算子は交換する。

$$[\hat{X}, \hat{X}^k] = 0 \quad (\text{C.24})$$

## (d) 逆演算子

演算子  $\hat{X}$  に対し、

$$\hat{X}\hat{Y} = \hat{Y}\hat{X} = \hat{I} \quad (\text{C.25})$$

となるような  $\hat{Y}$  が存在する時、 $\hat{Y}$  を  $\hat{X}$  の逆演算子と呼び、 $\hat{Y} \equiv \hat{X}^{-1}$  と記すことにする。

## (e)

$$(\hat{X}\hat{Y})^{-1} = \hat{Y}^{-1}\hat{X}^{-1} \quad (\text{C.26})$$

## 6. 演算子のエルミート共役

任意の  $|a\rangle, |b\rangle \in V$  に対し、

$$\langle a|\hat{X}^\dagger|b\rangle = (\langle b|\hat{X}|a\rangle)^* \quad (\text{C.27})$$

を満たす演算子  $\hat{X}^\dagger$  を  $\hat{X}$  のエルミート共役と言う。

(a) 定義から以下のことが成り立つ。

$$(\hat{X}^\dagger)^\dagger = \hat{X} \quad (\text{C.28a})$$

$$(\lambda\hat{X})^\dagger = \lambda^*\hat{X}^\dagger \quad (\text{C.28b})$$

$$(\hat{X} + \hat{Y})^\dagger = \hat{X}^\dagger + \hat{Y}^\dagger \quad (\text{C.28c})$$

$$(\hat{X}\hat{Y})^\dagger = \hat{Y}^\dagger\hat{X}^\dagger \quad (\text{C.28d})$$

(b) 演算子が自分自身のエルミート共役に等しい時、

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (\text{C.29})$$

自己エルミートもしくは単にエルミート演算子と呼ぶ。

(c) エルミート演算子同士の和は自己エルミートである。

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A} + \hat{B} \quad (\text{C.30})$$

(d) エルミート演算子同士の積は一般には自己エルミートではない。

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B} \quad (\text{C.31})$$

しかし、交換するものどうし  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  の積  $\hat{A}\hat{B}$  は自己エルミートである。特に自己エルミート演算子の冪乗  $\hat{A}^k$  は常に自己エルミートである。

(e) 演算子が自分自身のエルミート共役と逆符号の時、

$$\hat{A} = -\hat{A}^\dagger \quad (\text{C.32})$$

反エルミート演算子と呼ぶ。

#### 7. ユニタリー演算子

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{I} \quad (\text{C.33})$$

が成り立つ時、 $\hat{U}$  をユニタリー演算子と呼ぶ。

(a) ユニタリー演算子同士の和は一般にユニタリーではない。

(b) ユニタリー演算子同士の積はまたユニタリー演算子になる。

#### 8. 相似変換、ユニタリー変換

逆演算子をもつ  $\hat{P}$  を考える。このとき、任意の線形演算子  $\hat{X}$  に対して

$$\hat{X}' \equiv \hat{P}^{-1}\hat{X}\hat{P} \quad (\text{C.34})$$

を  $\hat{X}$  の相似変換 (similarity transformation) と呼ぶ。相似変換後の積、交換子は、

$$\hat{X}'\hat{Y}' = \hat{P}^{-1}\hat{X}\hat{P}\hat{P}^{-1}\hat{Y}\hat{P} = \hat{P}^{-1}\hat{X}\hat{Y}\hat{P} \quad (\text{C.35a})$$

$$[\hat{X}', \hat{Y}'] = \hat{P}^{-1}[\hat{X}, \hat{Y}]\hat{P} \quad (\text{C.35b})$$

となる。

特にユニタリー演算子による相似変換はユニタリー変換<sup>2</sup>と呼ばれる。ユニタリー変換のエルミート共役は

$$(\hat{X}')^\dagger = (\hat{U}^\dagger \hat{X} \hat{U})^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{X}^\dagger \hat{U} \quad (\text{C.36})$$

である。従って、エルミート（反エルミート、ユニタリー）演算子の性質はユニタリー変換後も保たれる。

## 9. 演算子の関数

(a) 関数  $f(x)$  が

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \quad (\text{C.37})$$

と級数展開出来る場合、形式的に

$$f(\hat{X}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \hat{X}^n \quad (\text{C.38})$$

と演算子の関数が定義できる（なお、 $\hat{X}^0 = 1$  と規約する）。ただし収束性などは吟味する必要がある。また、

$$[\hat{X}, f(\hat{X})] = 0$$

である。

(b) 演算子の関数  $f(\hat{X})$  の相似変換は

$$\hat{P}^{-1} f(\hat{X}) \hat{P} = f(\hat{P}^{-1} \hat{X} \hat{P}) \quad (\text{C.39})$$

である。

(c)  $f(x)$  が実関数であるならば（展開係数  $c_n$  実数）、エルミート演算子  $\hat{A}$  に対し、 $f(\hat{A})$  もエルミート演算子である。

(d) エルミート演算子  $\hat{A}$  と実数  $\lambda$  にたいし、

$$\exp(i\lambda\hat{A}) \quad (\text{C.40})$$

はユニタリー演算子である。

---

<sup>2</sup>線形代数では、ユニタリー演算子のことをユニタリー変換と呼ぶ。混同しないように。

## 10. 射影演算子

以下の性質を持つ演算子

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \hat{P}^\dagger = \hat{P} \quad (\text{C.41})$$

を射影演算子という。

$$\hat{P}^2 - \hat{P} = \hat{P}(\hat{P} - 1) = 0$$

より、射影演算子の固有値は 0 または 1 である。

$\hat{P}$  を射影演算子とする時、 $\hat{Q} \equiv 1 - \hat{P}$  も射影演算子であり、 $\hat{P}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{P} = 0$  と互いに直交する。

射影演算子の例として、規格化された状態ベクトル  $|u\rangle$  から作られる演算子

$$\hat{P} = |u\rangle\langle u| \quad (\text{C.42})$$

がある。

特に、

$$\text{tr}(\hat{P}) = 1 \quad (\text{C.43})$$

という性質を持つ射影演算子を素射影演算子と呼ぶことにする。

## 演算子の例

1. 恒等演算子は線形演算子である。また自己エルミートであるし、ユニタリーでもある。
- 2.

$$|\alpha\rangle\langle\beta| \quad (\text{C.44})$$

は線形演算子である。この演算子のエルミート共役は

$$(|\alpha\rangle\langle\beta|)^\dagger = |\beta\rangle\langle\alpha| \quad (\text{C.45})$$

である。

### 演算子の微分

実変数  $t \in R$  に依存する演算子  $\hat{F}(t)$  を考える。この時、

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{F}(t + \Delta t) - \hat{F}(t)}{(t + \Delta t) - t} = \hat{A} \quad (\text{C.46})$$

という演算子が存在する時、 $\hat{F}(t)$  は微分可能である。このとき、 $\hat{A}$  を  $t$  における微分係数と呼び、今後  $d\hat{F}(t)/dt \equiv \hat{A}$  と記す。 $\hat{F}(t), \hat{G}(t)$  が微分可能な場合、以下の式が成立する。

$$\frac{d}{dt}(\hat{F}(t) + \hat{G}(t)) = \frac{d\hat{F}(t)}{dt} + \frac{d\hat{G}(t)}{dt} \quad (\text{C.47})$$

$$\frac{d}{dt}(\hat{F}(t)\hat{G}(t)) = \frac{d\hat{F}(t)}{dt}\hat{G}(t) + \hat{F}(t)\frac{d\hat{G}(t)}{dt} \quad (\text{C.48})$$

さらに、 $\hat{F}(t)$  が微分可能で逆演算子が存在する時、

$$\frac{d}{dt}(\hat{F}^{-1}(t)) = -\hat{F}^{-1}(t)\frac{d\hat{F}(t)}{dt}\hat{F}^{-1}(t) \quad (\text{C.49})$$

がなりたつ (問題参照)。

### 1 パラメータ部分群

ある演算子  $\hat{A}$  に対して、 $\hat{F}(t) \equiv \exp(t\hat{A})$  とおくと、

$$\hat{F}(s+t) = \hat{F}(s)\hat{F}(t) \quad (\text{C.50})$$

を満たす。このようなものを 1 パラメータ部分群とよぶ。1 パラメータ部分群の性質として、

$$\hat{F}(0) = 1 \quad (\text{C.51})$$

$$\hat{F}^{-1}(t) = \hat{F}(-t) \quad (\text{C.52})$$

がある。また、

$$\frac{d\hat{F}(t)}{dt} = \hat{F}(t)\hat{A} = \hat{A}\hat{F}(t) \quad (\text{C.53})$$

である。

逆に、 $\hat{F}(t)$  が  $t$  に関し連続で 1 パラメータ部分群ならば、それは微分可能で適当な演算子  $\hat{A}$  によって  $\hat{F}(t) = \exp(t\hat{A})$  と表すことができる。しかも  $\hat{A}$  は  $\hat{F}(t)$  にたいし一意的に決まる。

### C.1.4 固有値、固有状態、エルミート演算子

エルミート演算子の固有値と物理量との関連について重要な定理を示そう。

線形演算子  $\hat{X}$  に対して、零でないケット  $|a\rangle$  が次の関係を満たす時、

$$\hat{X}|a\rangle = \lambda|a\rangle \quad (\text{C.54})$$

$\lambda$  を固有値、 $|a\rangle$  を固有ケットと呼ぶ。

特にエルミート演算子の固有値について、次の定理が成り立つ。

**定理 C.1 (エルミート演算子の固有値)** エルミート演算子の固有値は実数である。また、異なる固有値に属する固有ケットは互いに直交する。

[証明] まず、エルミート演算子  $\hat{A}$  の固有値、固有状態を

$$\hat{A}|v_n\rangle = \lambda_n|v_n\rangle \quad (\text{C.55})$$

と表す。 $\hat{A}$  はエルミートであるから、

$$\langle v_m|\hat{A} = \lambda_m^*\langle v_m| \quad (\text{C.56})$$

が成り立つ。(C.55) 式両辺に左から  $\langle v_m|$  をかけ、(C.56) 式両辺に右から  $|v_n\rangle$  をかけて差をとると、

$$(\lambda_n - \lambda_m^*)\langle v_m|v_n\rangle = 0 \quad (\text{C.57})$$

が得られる。

$m = n$  の場合は、

$$\lambda_m = \lambda_m^*$$

が得られ、 $\lambda_m$  が実数ということ示された。

$m \neq n$  の場合で、かつ  $\lambda_m \neq \lambda_n$  の場合は、

$$\langle v_m|v_n\rangle = 0$$

である。[証明終]

同じ固有値を持つ固有ケットが複数ある場合を縮退と呼ぶ。縮退している固有ケットの数が有限ならば互いに直交するように選び直すことができる (グラムシュミットの直交化)。

さらに、エルミート演算子の固有ケットを

$$|u_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle v_n|v_n\rangle}}|v_n\rangle \quad (\text{C.58})$$

と規格化すると、 $|u_n\rangle$  は正規直交系をなす。

$$\langle u_m|u_n\rangle = \delta_{m,n} \quad (\text{C.59})$$

今後は、特に断りがなければエルミート演算子の固有ケットとして、正規直交系をとることにする。

### オブザーバブル (観測量)

エルミート演算子の固有ケットの系が、正規直交系になるばかりでなく、完全性を満たす場合、<sup>3</sup> このエルミート演算子を観測量またはオブザーバブル (observable) と呼ぶ。物理量と関係する演算子はオブザーバブルとその組合せだけである。あるオブザーバブル  $\hat{A}$  は  $\hat{A}$  の固有ケットを基底に選ぶと、

$$\hat{A} = \sum_i \lambda_i |u_i\rangle\langle u_i| \quad (\text{C.60})$$

と展開できる。これを固有空間による直交分解又は対角化と呼ぶ。

### オブザーバブルの関数

直交分解を使うと、演算子の関数が以下のように与えられる。

$$f(\hat{A}) = \sum_i f(\lambda_i) |u_i\rangle\langle u_i| \quad (\text{C.61})$$

この定義は、 $f(x)$  がうまく級数展開できない場合にも当てはまる。

### 同時対角化

2つのエルミート演算子が交換する時  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ 、同じ固有ケットを共有する。実際、 $\hat{A}$  の固有ケット  $\hat{A}|u_n\rangle = \lambda_n|u_n\rangle$  に対して、

$$\hat{A}(\hat{B}|u_n\rangle) = \hat{B}\hat{A}|u_n\rangle = \lambda_n(\hat{B}|u_n\rangle) \quad (\text{C.62})$$

<sup>3</sup>数学的には完全連続なエルミート演算子ならば、固有ベクトルは完全正規直交系をなす。

なので、固有値に縮退がない場合、 $\hat{B}|u_n\rangle \propto |u_n\rangle$  である。縮退がある場合でも適切な直交系を選んで同じ固有ケットを共有するようにはできる。

この時、 $\hat{A}, \hat{B}$  は同時対角化可能であるという。

### 正規演算子の直交分解

以上のことを一般化しよう。

$$\hat{T}\hat{T}^\dagger - \hat{T}^\dagger\hat{T} = 0 \quad (\text{C.63})$$

を満たす  $\hat{T}$  を正規演算子と呼ぼう。例えば、エルミート演算子、反エルミート演算子、ユニタリー演算子は正規演算子である。

**定理 C.2** 正規演算子  $\hat{T}$  は、 $\hat{T} = \hat{H}_1 + i\hat{H}_2$  と表すことができる。ここで  $\hat{H}_1, \hat{H}_2$  はエルミート演算子で、 $\hat{H}_1\hat{H}_2 = \hat{H}_2\hat{H}_1$  を満たしている。

[証明]

$\hat{T}$  を正規演算子とする。この時、

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{T} + \hat{T}^\dagger}{2}, \quad \hat{H}_2 = \frac{\hat{T} - \hat{T}^\dagger}{2i}, \quad (\text{C.64})$$

と置くと、 $\hat{H}_1, \hat{H}_2$  はエルミート演算子で、 $\hat{H}_1\hat{H}_2 = \hat{H}_2\hat{H}_1$  を満たしている。

逆に演算子  $\hat{T}$  が  $\hat{H}_1\hat{H}_2 = \hat{H}_2\hat{H}_1$  をみたすエルミート演算子により  $\hat{T} = \hat{H}_1 + i\hat{H}_2$  と表されているとする。このとき、 $\hat{T}^\dagger = \hat{H}_1 - i\hat{H}_2$  となる。従って、

$$\begin{aligned} \hat{T}^\dagger\hat{T} &= (\hat{H}_1 - i\hat{H}_2)(\hat{H}_1 + i\hat{H}_2) \\ &= \hat{H}_1^2 + \hat{H}_2^2 + i(\hat{H}_1\hat{H}_2 - \hat{H}_2\hat{H}_1) \\ &= \hat{H}_1^2 + \hat{H}_2^2 \end{aligned} \quad (\text{C.65})$$

同様な計算で  $\hat{T}\hat{T}^\dagger = \hat{H}_1^2 + \hat{H}_2^2$  となるので、 $\hat{T}^\dagger\hat{T} = \hat{T}\hat{T}^\dagger$

従って、正規演算子もエルミート演算子と同様な条件で対角化可能である。その場合、

$$\hat{T} = \sum_i \mu_i |u_i\rangle \langle u_i| \quad (\text{C.66})$$

( $\mu$  は複素数) と表現できる。



### C.1.5 直積

複数のベクトル空間の直積を定義しよう。

2つのベクトル空間  $V^{(1)}, V^{(2)}$  をとり、その任意のベクトル  $|u^{(1)}\rangle, |v^{(1)}\rangle \in V^{(1)}, |u^{(2)}\rangle, |v^{(2)}\rangle \in V^{(2)}$  と複素数  $\lambda \in C$  にたいして、

$$(|u^{(1)}\rangle + |v^{(1)}\rangle) \otimes |u^{(2)}\rangle = |u^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle + |v^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle \quad (\text{C.67a})$$

$$|u^{(1)}\rangle \otimes (|u^{(2)}\rangle + |v^{(2)}\rangle) = |u^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle + |u^{(1)}\rangle \otimes |v^{(2)}\rangle \quad (\text{C.67b})$$

$$\lambda(|u^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle) = (\lambda|u^{(1)}\rangle) \otimes |u^{(2)}\rangle = |u^{(1)}\rangle \otimes (\lambda|u^{(2)}\rangle) \quad (\text{C.67c})$$

という性質を持つベクトルの直積を定義しよう。このとき、 $|u^{(1)}\rangle \otimes |v^{(2)}\rangle$  全体は、新たなベクトル空間を作る。さらに、内積を

$$(\langle u^{(1)}| \otimes \langle u^{(2)}|)(|v^{(1)}\rangle \otimes |v^{(2)}\rangle) \equiv \langle u^{(1)}|v^{(1)}\rangle \langle u^{(2)}|v^{(2)}\rangle \quad (\text{C.68})$$

で定義したとき、これを、ベクトル空間の直積  $V^{(1)} \otimes V^{(2)}$  と呼ぼう。有限個のベクトル空間の直積も同様に定義できる。

次に演算子の直積を考える。 $V^{(1)}$  にたいする演算子を  $\hat{A}^{(1)}, \hat{B}^{(1)}, \dots$   $V^{(2)}$  にたいする演算子を  $\hat{A}^{(2)}, \hat{B}^{(2)}, \dots$  とするとき、任意の  $u^{(1)}, v^{(1)} \in V^{(1)}, u^{(2)}, v^{(2)} \in V^{(2)}$  に対して

$$\hat{A}^{(1)}|u^{(1)}\rangle \otimes \hat{B}^{(2)}|v^{(2)}\rangle \in V^{(1)} \otimes V^{(2)} \quad (\text{C.69})$$

であるので、 $V^{(1)} \otimes V^{(2)}$  に対する演算子の直積  $\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}$  を

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)})(|u^{(1)}\rangle \otimes |v^{(2)}\rangle) = \hat{A}^{(1)}|u^{(1)}\rangle \otimes \hat{B}^{(2)}|v^{(2)}\rangle \quad (\text{C.70})$$

として定義できる。演算子の直積は、以下の性質を持つ。

$$(\hat{A}^{(1)} + \hat{B}^{(1)}) \otimes \hat{C}^{(2)} = \hat{A}^{(1)} \otimes \hat{C}^{(2)} + \hat{B}^{(1)} \otimes \hat{C}^{(2)} \quad (\text{C.71a})$$

$$\hat{A}^{(1)} \otimes (\hat{B}^{(2)} + \hat{C}^{(2)}) = \hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)} + \hat{A}^{(1)} \otimes \hat{C}^{(2)} \quad (\text{C.71b})$$

$$\lambda(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}) = (\lambda\hat{A}^{(1)}) \otimes \hat{B}^{(2)} = \hat{A}^{(1)} \otimes (\lambda\hat{B}^{(2)}) \quad (\text{C.71c})$$

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)})(\hat{C}^{(1)} \otimes \hat{D}^{(2)}) = (\hat{A}^{(1)}\hat{C}^{(1)}) \otimes (\hat{B}^{(2)}\hat{D}^{(2)}) \quad (\text{C.71d})$$

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)})^\dagger = (\hat{A}^{(1)})^\dagger \otimes (\hat{B}^{(2)})^\dagger \quad (\text{C.71e})$$

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}) \otimes \hat{C}^{(3)} = \hat{A}^{(1)} \otimes (\hat{B}^{(2)} \otimes \hat{C}^{(3)}) \quad (\text{C.71f})$$

### C.1.6 行列表現

完全系をとると、演算子を行列の形に表現できる。

$$\hat{X} = \sum_{i,j} |u_i\rangle \langle u_i| \hat{X} |u_j\rangle \langle u_j| \quad (\text{C.72})$$

ここで、 $\langle u_i| \hat{X} |u_j\rangle$  は正方行列の行列要素と見なすことが出来る。行列  $\{\langle u_i| \hat{X} |u_j\rangle\}$  を基底  $\{|u_j\rangle\}$  に対する行列表現と呼ぼう。

例えば、演算子の積を行列表現すると、

$$\langle u_i| \hat{X} \hat{Y} |u_k\rangle = \sum_j \langle u_i| \hat{X} |u_j\rangle \langle u_j| \hat{Y} |u_k\rangle \quad (\text{C.73})$$

となり、行列の積の形に対応する。

また、エルミート共役は

$$\langle u_i| \hat{X}^\dagger |u_j\rangle = \langle u_j| \hat{X} |u_i\rangle^* \quad (\text{C.74})$$

と、複素転置行列の形に表現される。

同じく、ケットは

$$|\chi\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i|\chi\rangle, \quad (\text{C.75})$$

と表されるので、展開係数  $\langle u_i|\chi\rangle$  をケットの表現、ブラについても同様に

$$\langle\chi| = \sum_i \langle\chi|u_i\rangle \langle u_i|, \quad (\text{C.76})$$

で、展開係数  $\langle\chi|u_i\rangle$  をブラの表現と見なすことができる。

#### 基底の変更

2つの完全正規直交系  $\{|u_i\rangle\}, \{|v_i\rangle\}$  を考える。

$$\hat{U} = \sum_i |v_i\rangle \langle u_i| \quad (\text{C.77})$$

という演算子を定義すると、これは

$$\hat{U}|u_i\rangle = |v_i\rangle \quad (\text{C.78})$$

と2つの完全正規直交系を結ぶ変換演算子である。

さらに

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \sum_i \sum_j |u_i\rangle \langle v_i| v_j\rangle \langle u_j| = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = 1 \quad (\text{C.79})$$

が成り立つ。ここで規格直交性と完全性を使った。同様に  $\hat{U}\hat{U}^\dagger = 1$  なので、 $\hat{U}$  はユニタリー演算子でもある。

### Trace

演算子  $\hat{A}$  のトレース (trace) は完全系での対角成分の和

$$\text{tr}(\hat{A}) = \sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle \quad (\text{C.80})$$

で定義される。有限次元行列に対してはトレースは常に定義されるが、無限次元行列ではトレースは収束する場合にのみ意味を持つ。トレースは、次に示すように特定の表現にはよらない。

$$\begin{aligned} \sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle &= \sum_{i,j} \langle u_i | v_j \rangle \langle v_j | \hat{A} | u_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle v_j | \hat{A} | u_i \rangle \langle u_i | v_j \rangle \\ &= \sum_j \langle v_j | \hat{A} | v_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.81})$$

また、以下の式が成り立つ。

$$\text{tr}(\hat{A} + \hat{B}) = \text{tr}(\hat{A}) + \text{tr}(\hat{B}) \quad (\text{C.82a})$$

$$\text{tr}(c\hat{A}) = c\text{tr}(\hat{A}) \quad (\text{C.82b})$$

$$\text{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{A}) \quad (\text{C.82c})$$

$$\text{tr}(|\alpha\rangle\langle\beta|) = \langle\beta|\alpha\rangle \quad (\text{C.82d})$$

$$\text{tr}(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{A}^{(2)}) = \text{tr}(\hat{A}^{(1)})\text{tr}(\hat{A}^{(2)}) \quad (\text{C.82e})$$

## 対角化

オブザーバブルに対する固有値関係

$$\hat{A}|u_j\rangle = \lambda_j|u_j\rangle \quad (\text{C.83})$$

を行列表現で表すと、

$$\langle u_i|\hat{A}|u_j\rangle = \lambda_j\langle u_i|u_j\rangle = \lambda_j\delta_{ij} \quad (\text{C.84})$$

つまり、対角行列の形になる。さらに別の完全正規直交系  $\{|v_j\rangle\}$  を持ってくる、

$$\sum_{lm} \langle u_i|v_l\rangle \langle v_l|\hat{A}|v_m\rangle \langle v_m|u_j\rangle = \lambda_j\delta_{ij} \quad (\text{C.85})$$

であるが、これはユニタリ行列による対角化に対応する。

### C.1.7 連続スペクトル

これまで簡単化のため、離散的固有値に対応する規格直交化された固有状態を扱った。この関係を固有値スペクトルが連続な場合に拡張しよう。具体的には和を積分で置き換え、クロネッカー記号  $\delta_{m,n}$  をディラックのデルタ関数  $\delta(x-y)$  で置き換える。

$$\langle m|n\rangle = \delta_{m,n} \leftrightarrow \langle x|y\rangle = \delta(x-y) \quad (\text{C.86})$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{1} \leftrightarrow \int |x\rangle\langle x|dx = \hat{1} \quad (\text{C.87})$$

デルタ関数については、付録参照。

## C.2 エルミート演算子と交換、反交換関係

以上の数学的説明に付け加えて、交換関係と反交換関係を導入しよう。エルミート演算子の固有値が実数であることと、エルミート演算子の関数もエルミート演算子になっていることから、エルミート演算子は物理量と関係する重要性を持つであろう。

次に2つのエルミート演算子から別のエルミート演算子を作ってみよう。和と差はエルミート演算子になる。ところがエルミート演算子  $\hat{A}, \hat{B}$  の積は自己エルミートではない。

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B} \quad (\text{C.88})$$

しかし、実数  $\alpha$  に対して、次の演算子は自己エルミートである。

$$e^{i\alpha}\hat{A}\hat{B} + e^{-i\alpha}\hat{B}\hat{A} \quad (\text{C.89})$$

特に  $\alpha = 0$  の時、反交換関係

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (\text{C.90})$$

$\alpha = \pi/2$  の時、交換関係に  $i$  をかけたもの

$$i[\hat{A}, \hat{B}] \equiv i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \quad (\text{C.91})$$

に帰着する。これらから交換関係、反交換関係の重要性が理解できる。

また、任意の演算子の積は、

$$\hat{A}\hat{B} = (\{\hat{A}, \hat{B}\} + [\hat{A}, \hat{B}])/2 \quad (\text{C.92})$$

と分解される。

### C.2.1 交換関係

交換関係は、以下の関係式を満たす。

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (\text{C.93a})$$

$$[a\hat{A}, \hat{B}] = a[\hat{A}, \hat{B}] \quad (\text{C.93b})$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (\text{C.93c})$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (\text{C.93d})$$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (\text{C.93e})$$

最後の式はヤコビ (Jacobi) の関係式と呼ばれる。古典論でのポアソン括弧式と対応がつく。

## C.2.2 反交換関係

反交換関係は、以下の関係式を満たす。

$$\{\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}\} = \{\hat{A}, \hat{B}\} + \{\hat{A}, \hat{C}\} \quad (\text{C.94a})$$

$$\{a\hat{A}, \hat{B}\} = a\{\hat{A}, \hat{B}\} \quad (\text{C.94b})$$

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = -\{\hat{B}, \hat{A}\} \quad (\text{C.94c})$$

## C.2.3 演算子の積の交換関係の公式

演算子の積の交換関係を計算する場合

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (\text{C.95})$$

または

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}\{\hat{B}, \hat{C}\} - \{\hat{A}, \hat{C}\}\hat{B} \quad (\text{C.96})$$

の公式を用いると便利ことが多い。

## C.3 物理的解釈

### C.3.1 確率解釈

エルミート演算子の固有値が実数であることから、これは物理量と関係するだろう。しかし、演算子の中には、個数演算子、スピンのように離散的固有値を持つものがある。古典的に考えれば電磁波の強度は連続量であるが、量子力学的には光子の数は離散的に観測されることになる。両者はどう辻褃が合わせられるか？このために確率解釈を導入しよう。同じ物理状態を複数用意し、これらに対して観測を行なうことを考える。当初の観測では固有値のうちどれかに対応する観測結果になる。ただし、どの固有値になるかは確率的に決まる。一度ある固有値に対応する観測結果が得られると、その後同じ観測をしても同じ固有値が観測される。

数式を使って表すと、物理的測定に対応する演算子  $\hat{A}$  にエルミート性だけでなく、完全性も要求し、その固有値、固有ケットを

$$\hat{A}|u_j\rangle = \lambda_j|u_j\rangle \quad (\text{C.97})$$

としよう。すると、任意の規格化された状態が（物理的測定の前には）、

$$|\chi\rangle = \sum_j |u_j\rangle \langle u_j|\chi\rangle \quad (\text{C.98})$$

と展開できる。測定後には、固有状態の1つ  $|u_j\rangle$  に飛び移るが、

$$|\langle u_j|\chi\rangle|^2 \quad (\text{C.99})$$

は固有状態に移る確率と解釈できる。実際、これは0又は正の値をとるし、

$$\sum_j |\langle u_j|\chi\rangle|^2 = \sum_j \langle \chi|u_j\rangle \langle u_j|\chi\rangle = \langle \chi|\chi\rangle = 1 \quad (\text{C.100})$$

と全部の和が1である。

また、状態  $|\chi\rangle$  に対する物理量  $\hat{A}$  の期待値は

$$\langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle \quad (\text{C.101})$$

である。実際、 $\langle u_m|\hat{A}|u_n\rangle = \lambda_n \delta_{m,n}$  を使うと、

$$\langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle = \sum_{m,n} \langle \chi|u_m\rangle \langle u_m|\hat{A}|u_n\rangle \langle u_n|\chi\rangle = \sum_n \lambda_n |\langle \chi|u_n\rangle|^2 \quad (\text{C.102})$$

となるので、平均的測定値と解釈できる。

### 純粋アンサンブル

今までの話は、1つの物理状態についてであったが、確率を実験的に決めるためにはすべて同一のケット  $|\chi\rangle$  で特徴づけられる、複数の独立な物理状態の集合、すなわちアンサンブルに対して何回も同じ測定をすることを考えなければならない。このようなアンサンブルは純粋アンサンブルと呼ばれる。

### C.3.2 不確定性関係

ある演算子に対し、平均測定量からのずれを考えよう。

$$\Delta \hat{A} \equiv \hat{A} - \langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle \quad (\text{C.103})$$

ここで、状態  $|\chi\rangle$  は測定する物理状態に対応する。 $(\Delta \hat{A})^2$  の期待値は分散と呼ばれる。

$$\langle \chi|(\Delta \hat{A})^2|\chi\rangle = \langle \chi|\hat{A}^2|\chi\rangle - (\langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle)^2 \quad (\text{C.104})$$

**定理 C.3 (不確定性関係)** 2つのエルミート演算子  $\hat{A}, \hat{B}$  にたいし、次の関係が成り立つ。

$$\langle \chi | (\Delta \hat{A})^2 | \chi \rangle \langle \chi | (\Delta \hat{B})^2 | \chi \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle \chi | [\hat{A}, \hat{B}] | \chi \rangle|^2 \quad (\text{C.105})$$

[証明] まず次のことを示そう。

**補助定理 C.1** シュワルツの不等式

$$|\langle a | b \rangle|^2 \leq \langle a | a \rangle \langle b | b \rangle \quad (\text{C.106})$$

[証明] 任意の複素数  $\lambda$  に対して

$$\langle (a | + \lambda^* \langle b |) (|a \rangle + \lambda |b \rangle) \rangle \geq 0 \quad (\text{C.107})$$

が成り立つ。ここで、 $\lambda = -\langle b | a \rangle / \langle b | b \rangle$  とすると、

$$\langle a | a \rangle \langle b | b \rangle - |\langle a | b \rangle|^2 \geq 0 \quad (\text{C.108})$$

[証明終]

次に

$$\Delta \hat{A} | \chi \rangle, \Delta \hat{B} | \chi \rangle \quad (\text{C.109})$$

にたいしシュワルツの不等式 (C.106) を使って、 $\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}$  のエルミート性を考慮すると、

$$\langle \chi | (\Delta \hat{A})^2 | \chi \rangle \langle \chi | (\Delta \hat{B})^2 | \chi \rangle \geq |\langle \chi | \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} | \chi \rangle|^2 \quad (\text{C.110})$$

が得られる。ところで、

$$\Delta \hat{A} \Delta \hat{B} = \frac{1}{2} [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] + \frac{1}{2} \{\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}\} \quad (\text{C.111})$$

である。

交換子  $[\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$  は反エルミート演算子なので、その期待値は純虚数である (問題参照)。これに対し反交換子  $\{\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}\}$  はエルミートのなので、期待値は実数である。

すると、

$$|\langle \chi | \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} | \chi \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \chi | [\hat{A}, \hat{B}] | \chi \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \chi | \{\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}\} | \chi \rangle|^2 \quad (\text{C.112})$$

で、右辺第2項が0又は正より、不等式 (C.105) が成立する。 [証明終]



## C.4 問題

### 1. パウリ (Pauli) 行列

(a) 以下のように定義されるパウリ行列

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.113})$$

の交換関係を調べてみよ。さらに反交換関係についてはどうか。

(b) パウリ行列の固有値を求めなさい。次に固有ベクトルを求め、対応するユニタリー行列を構成して対角化を説明しなさい。

(c) 実数  $\lambda$  に対して、パウリ行列の関数

$$\exp(i\lambda\sigma_1) \quad (\text{C.114})$$

を計算せよ (演算子の関数については (C.38) 式参照)。同様に、 $\exp(i\lambda\sigma_2)$ ,  $\exp(i\lambda\sigma_3)$  も計算せよ。

2. (a) エルミート演算子  $\hat{X}, \hat{Y}$  について、以下のことを示しなさい。

i. 交換子  $[\hat{X}, \hat{Y}]$  が反エルミート演算子 (C.32) であること

ii. 反交換子  $\{\hat{X}, \hat{Y}\}$  が自己エルミート演算子であること

(b) 反エルミート演算子  $\hat{Z}$  ( $\hat{Z}^\dagger = -\hat{Z}$ ) の期待値は純虚数であることを示しなさい。

### 3. 逆演算子の微分

$\hat{F}(t)$  が微分可能で逆演算子が存在するとき、 $\hat{F}(t)\hat{F}^{-1}(t)$  を微分して (C.49) 式を示しなさい。

### 4. Pauli vector

3つのパウリ行列を、 $\boldsymbol{\sigma} \equiv (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$  としてベクトルのように扱おう。

(a) 実ベクトル  $\mathbf{a} \equiv (a_1, a_2, a_3)$  に対して、 $\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma}$  を計算し、2行2列の行列で表しなさい。

(b)

$$(\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (\text{C.115})$$

を示しなさい。

(c) 実単位ベクトル  $\mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)$ , ( $\mathbf{n}^2 = 1$ ) を考える. この時、

$$\exp(i\theta\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad (\text{C.116})$$

を計算しなさい.

### 5. 関数空間

(a) 関数  $f(x), g(x)$  にたいし、その和と定数倍を

$$(f + g)(x) = f(x) + g(x), (af)(x) = af(x) \quad (\text{C.117})$$

と定義する時、ベクトルとしての性質を持つことを確かめよ。

(b) 微分操作

$$\frac{d}{dx}f(x) \quad (\text{C.118})$$

が線形演算子の性質を持つことを確認せよ。

(c)

$$\int_a^b f^*(x)g(x)dx \quad (b > a) \quad (\text{C.119})$$

が内積としての性質を満たしていることを確認せよ。

(d) 区間  $[a, b]$  で、 $L \equiv b - a$  とおいた時、

$$\frac{1}{\sqrt{L}} \exp(2\pi imx/L) \quad (\text{C.120})$$

( $m$  は整数) が正規直交系をなすことを確かめよ。

## C.5 Baker-Hausdorff の補助定理

演算子  $\hat{G}, \hat{A}$  と複素数  $\lambda$  に対し、

$$\begin{aligned} & \exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda) \\ &= \hat{A} + \lambda[\hat{G}, \hat{A}] + \left(\frac{\lambda^2}{2!}\right)[\hat{G}, [\hat{G}, \hat{A}]] + \left(\frac{\lambda^3}{3!}\right)[\hat{G}, [\hat{G}, [\hat{G}, \hat{A}]]] + \dots \end{aligned} \quad (\text{C.121})$$

が成り立つ。

[導出]

1. 一階微分は

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\lambda} \left[ \exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda) \right] \\ &= \exp(\hat{G}\lambda)[\hat{G}, \hat{A}]\exp(-\hat{G}\lambda) \\ &= [\hat{G}, \exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda)] \end{aligned} \quad (\text{C.122})$$

である。

2. 数学的帰納法を使うと、 $n$  階微分

$$\frac{d^n}{d\lambda^n} \left[ \exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda) \right] \quad (\text{C.123})$$

が求まる。

3.  $\lambda = 0$  の近くでテイラー (Taylor) 展開して (C.121) 示される。

## C.6 Baker-Campbell-Hausdorff の公式

交換子  $[\hat{X}, \hat{Y}]$  が  $\hat{X}, \hat{Y}$  と交換する時 ( $[\hat{X}, [\hat{X}, \hat{Y}]] = [\hat{Y}, [\hat{X}, \hat{Y}]] = 0$ )、 $\exp(t\hat{X})\exp(t\hat{Y})$  を計算すると、

$$\exp(t\hat{X})\exp(t\hat{Y}) = \exp\left(t(\hat{X} + \hat{Y}) + \frac{t^2}{2}[\hat{X}, \hat{Y}]\right) \quad (\text{C.124})$$

[導出]

1. まず、前提条件と数学的帰納法から

$$[\hat{X}^n, \hat{Y}] = n[\hat{X}, \hat{Y}]\hat{X}^{n-1} \quad (\text{C.125})$$

を示す事ができる。

2. したがって、

$$[\exp(t\hat{X}), \hat{Y}] = [\hat{X}, \hat{Y}](t \exp(t\hat{X})) \quad (\text{C.126})$$

である。

3. 次に前問の結果を用いると、演算子に関する微分方程式

$$\frac{d}{dt} \left( \exp(t\hat{X}) \exp(t\hat{Y}) \right) = \left( \hat{X} + \hat{Y} + t[\hat{X}, \hat{Y}] \right) \left( \exp(t\hat{X}) \exp(t\hat{Y}) \right) \quad (\text{C.127})$$

が導かれる。

4. これを積分して初期条件を考えると

$$\exp(t\hat{X}) \exp(t\hat{Y}) = \exp \left( t(\hat{X} + \hat{Y}) + \frac{t^2}{2} [\hat{X}, \hat{Y}] \right) \quad (\text{C.128})$$

となる。

## 関連図書

- [1] L. Boltzmann: "Über die Mechanische Bedeutung des Zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie". Wiener Berichte. **53**, p.195 – 220 (1866).
- [2] L. Boltzmann: "Einige allgemeine Sätze – über Wärmegleichgewicht.", Wien. Ber. **63**, p679 (1871)
- [3] L. Boltzmann: "Vorlesungen über Gastheorie", vol. I. J.A. Barth, Leipzig. (1896); "Vorlesungen über Gastheorie", vol. II. J.A. Barth, Leipzig. (1898)
- [4] J. C. Maxwell: "On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points.", Cambr. Phil. Soc. Trans. **12**, p.547 (1879)
- [5] J. W. Gibbs: "On the fundamental formula of statistical mechanics, with applications to astronomy and thermodynamics" In "Proceedings of the American Association for the Advancement of Sciences, thirty-third meeting held at Philadelphia, Penn. September, 1884", edited by F.W. Putnam.
- [6] J. W. Gibbs: "Elementary Principles in Statistical Mechanics" (1902).
- [7] M. Planck: "Über eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung", Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **2**,202-204 (1900).
- [8] M. Planck: "Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum", Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **2**,237-245 (1900).

- [9] M. Planck: "Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum", Annalen der Physik, **4**, 553-563 (1901).
- [10] A. Einstein: "Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme", Annalen der Physik. **22**, 180-190 (1907).
- [11] P. Debye: "Zur Theorie der spezifischen Wärmen", Annalen der Physik, **39**, 789-839 (1912).
- [12] A. Einstein: Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **18**, p318 (1916).
- [13] A. Einstein: Physikalische Zeitschrift **18**,p121 (1917).
- [14] J. von Neumann:"Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik." Springer (1932).