

統計力学

野村 清英

2025年10月10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。

プランクは、熱力学と電磁気学をつかって黒体放射の実験データを研究し、1900年10月に黒体放射の公式を発表した。

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

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 $E = n\hbar\omega$ (n : 非負の整数) が必要ということに気づいた (1900年12月)。アインシュタインは、プランク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、マックスウェルとボルツマンによって発展した。ギブス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「ギブスのパラドックス」、つまり同種粒子を区別可能としてエントロピーを扱うと、示量的でなくなることを指摘した。同種粒子の不可弁別性は、その後に量子力学によって説明されるが、ギブスは古典統計力学の段階で気づいていた。

ボースはプランク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)。アインシュタインはこの考えを有限質量の同種粒子の系に当てはめ、ボース・アインシュタイン凝縮が起きることを予想した (1925)。これらの統計はボース・アインシュタイン統計と呼ばれる。一方、フェルミとディラックは、別のタイプの量子統計を提案した (フェルミ・ディラック統計,1926)。ゾンマーフェルトはフェルミ・ディラック統計を金属電子に応用し (1928)、比熱などを説明した。

凝縮系物理の量子効果については、1911年に超伝導が発見された。また、ヘリウム4の超流動が1937年に見出された。後者はボース・アイン

シュタイン凝縮 (BEC) に関係する。後にボゴリューボフが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、自発的対称性の破れ (spontaneous symmetry breaking) 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。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。

本書では、統計力学の導入部分をまとめた。物理例をいくつか紹介してから、あとで基本原理を考察する形式をとった。例外は確率論である。1 章では確率分布とエントロピーを導入した。ここでは独立分布に対するエントロピーの加法性が重要で、これでエントロピーの形が (係数をのぞき) 決まる。1 章後半では平衡系の熱力学との対応や、示量性について触れた。この様な順序にしたのは、統計力学は必ずしも平衡系の熱力学を前提にする必要がないことがある。たとえば、メソスコピック系や原子核などでは構成要素は数十から数十万程度であり、示量性が成立する保証はないし、ゆらぎも小さいとはいえない。2 章以降では平衡統計力学の具体的な物理例を紹介していく。特に黒体放射とプランクの公式は統計力学の理論と実験が非常に良く整合している。さらにプランクの公式を分析して、誘導放射やゆらぎについて記述する。電磁場のゆらぎは低振動数では発散する。これは波動方程式にしたがう系では一般的に成り立つ。理想ボーズ気体のボーズ凝縮では粒子数ゆらぎが巨視的に残る。古典統計力学の導入は後にした。古典統計力学には解析力学が前提となっていること、およびギブスのパラドックスとその解決の説明には量子力学を先行させた方がよいからである。

本書で気をつけたのは、相関長または平均自由行程が発散しても理論が整合的であるようにしたことである。元々は臨界現象を念頭においていたが、黒体放射や量子理想気体でも、平均自由行程が無限大ということに気づいたので、議論の進め方に注意した。統計分布の独立性にも注意した。波動方程式で記述される場合は、各波数の基準振動が互いに独立なので、統計分布の独立性も各波数空間に対するものだが、実空間で遠く離れていても統計分布の独立性は保証されてない。これは量子理想気体にも当てはまる。熱浴 (あるいは環境) の導入も後にした。議論を整理すると、熱力学第二法則には熱浴は必要だが、それ以前の議論には熱浴なしでも済ませられる。ゆらぎについては、粒子系と波動での挙動は大きく違い、後者は低振動数・長波長で発散する。このことは前期量子

論の時代には盛んに議論されていたが、最近の統計力学のテキストではあまり記述され無くなった。しかし、いくつかの現象では波動のゆらぎが無視できない。また、ボース・アインシュタイン凝縮が起きている領域では、相互作用がないにもかかわらず粒子数ゆらぎが発散する。また、局所実在論と「ギブスのパラドックス」の関係についても触れた。「ギブスのパラドックス」自体は、同種粒子を交換した状態を同一視することで解決できるが、一方（実空間で離れているものが統計的にほぼ独立という）局所実在論は否定される。

本書では、熱力学第二法則や非平衡系の時間発展や散逸を伴う輸送現象は扱わないが、そのための下準備として Liouville 方程式や von Neumann 方程式などと、平衡状態のゆらぎは記述した。

記号

- 節の冒頭の*: 初学者は読まなくて良い項目
- アボガドロ (Avogadro) 定数: $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
- ボルツマン (Boltzmann) 定数: $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$
- 気体定数: $R = N_A k_B = 8.31446215324 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
- プランク (Planck) 定数: $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg} / \text{s} (\text{J} \cdot \text{s})$, $\hbar = h / (2\pi)$
- 電子の静止質量: $m_e = 9.1093837139(28) \times 10^{-31} \text{kg}$
- 電子の素電荷: $-e = -1.602176634 \times 10^{-19} \text{C}$
- 光速度: $c = 299792458 \text{m/s}$

目次

はじめに	i
第1章 確率分布とエントロピー	1
1.1 統計集団 (アンサンブル)	1
1.2 確率分布	2
1.2.1 確率分布の混合	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 示量性	9
1.6 考察	11
1.6.1 巨視的な保存量について	11
1.6.2 *エントロピーと Khinchin の定理	11
1.6.3 *Kullback-Leibler divergence と相対エントロピー	12
1.6.4 *統計分布の独立性と局所実在論	13
1.6.5 *ボルツマンエントロピーとマイクロカノニカルアン サンプル	13
1.6.6 *示量性と少数多体系の統計力学	14
1.6.7 *非平衡系	15
1.6.8 *緩和時間	16
1.7 問題	17
第2章 格子振動の統計力学	21
2.1 固体比熱	21
2.2 アインシュタインモデル	22

2.2.1	量子調和振動子の統計力学	22
2.2.2	3次元量子調和振動子の統計力学	23
2.2.3	格子振動のアインシュタインモデル	24
2.2.4	アインシュタインモデルと固体比熱	25
2.3	1次元格子の結晶振動	25
2.3.1	*1次元格子振動のフーリエ変換	28
2.3.2	小まとめ	31
2.4	波動方程式と状態密度	31
2.4.1	波動方程式	31
2.4.2	状態密度	32
2.5	デバイモデル	33
2.5.1	状態密度を考慮した熱力学	33
2.5.2	デバイモデルの状態密度	34
2.5.3	3次元固体のデバイモデルの熱力学	35
2.5.4	デバイモデルの限界	35
2.6	問題	36
第3章	黒体放射とプランクの公式	37
3.1	黒体放射（空洞放射）とプランクの放射公式	37
3.1.1	プランクの放射公式の導出	38
3.1.2	プランクの公式の意味	39
3.2	誘導放射と詳細釣り合い	40
3.2.1	電磁場と分子のエネルギーの平衡	40
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	42
3.2.3	*電磁放射の量子力学	43
3.2.4	*誘導放射とレーザー, 光増幅器	43
3.3	*黒体放射と境界条件と粘性	44
3.4	*零点エネルギーとカシミール効果	44
3.5	*宇宙背景放射	45
3.5.1	*相対論的ドップラー効果とプランクの公式	45
3.5.2	*宇宙背景放射	45
3.6	エネルギー密度のゆらぎ	46
3.7	*光子が量子統計力学系として理想的な理由	47
3.8	*黒体放射とプランクの放射公式の歴史	48
3.9	問題	51

第4章	量子理想気体の統計力学	53
4.1	フェルミ統計とボース統計	53
4.1.1	多粒子の波動関数の対称性	53
4.1.2	理想気体の波動関数	54
4.1.3	複合粒子	55
4.2	量子理想気体の一般論	55
4.2.1	占有数表示	56
4.2.2	大分配関数	57
4.2.3	フェルミオンの大分配関数と分布関数	58
4.2.4	ボソンの大分配関数と分布関数	59
4.3	状態密度とシュレディンガー方程式	59
4.3.1	状態密度	59
4.3.2	シュレディンガー方程式と状態密度	60
4.4	理想気体の状態方程式	61
4.4.1	古典極限	62
4.5	理想フェルミ気体としての電子系	62
4.5.1	自由電子の化学ポテンシャルの温度依存性	63
4.5.2	電子比熱のゾンマーフェルト展開	64
4.5.3	縮退圧	65
4.5.4	磁性	65
4.6	理想ボース気体	66
4.6.1	有限温度のボース分布	66
4.6.2	ボース・アインシュタイン凝縮 (BEC)	67
4.6.3	理想ボース気体と調和振動子と光子	70
4.7	*相互作用	71
4.7.1	*フェルミオン	71
4.7.2	*ボソン	72
4.8	*統計力学での不可弁別性 (indistinguishable) の歴史	72
4.9	問題	74
第5章	古典統計力学	77
5.1	古典統計力学に必要な解析力学	77
5.1.1	リウヴィル (Liouville) の定理	77
5.1.2	次元解析	80
5.1.3	エントロピーと分配関数	81
5.2	古典統計力学の例	81

5.2.1	1次元調和振動子	81
5.2.2	単原子理想気体	82
5.2.3	2原子分子理想気体	85
5.2.4	理想気体での準静的過程について	87
5.3	エネルギー等分配則	87
5.4	ギブスのパラドックス	89
5.4.1	熱力学	89
5.4.2	古典統計力学の示量性	92
5.4.3	ギブスの “generic phase” と “specific phase”	92
5.4.4	断熱自由膨張について	94
5.5	波動の古典統計力学	95
5.5.1	波動のエネルギーのゆらぎ	96
5.5.2	1次元格子の結晶振動再考	97
5.6	古典統計力学と量子統計力学の境界	99
5.6.1	波動と振動	99
5.6.2	理想気体の粒子	99
5.6.3	分子	100
5.6.4	磁性	101
5.6.5	小まとめ	101
5.7	Liouville の定理などの意義	102
5.7.1	等重率の原理と Liouville の定理	102
5.7.2	断熱準静的変化と Liouville の定理	102
5.8	*古典統計力学小史	102
5.9	問題	104
第6章	密度演算子と量子統計	105
6.1	アンサンブルと密度演算子	105
6.1.1	射影測定	105
6.1.2	オブザーバブルと射影演算子と量子測定	106
6.1.3	混合アンサンブルと密度演算子	107
6.1.4	純粋アンサンブルの密度演算子	110
6.2	エントロピー	111
6.2.1	エントロピーの加法性	113
6.2.2	エントロピーの凸性と安定性	114
6.2.3	ユニタリー変換とエントロピー	114
6.2.4	エントロピーの上限	114

6.3	密度演算子の時間発展と測定	115
6.3.1	密度演算子の時間発展	115
6.3.2	射影測定とエントロピー	115
6.4	平衡状態とエントロピー	116
6.4.1	カノニカルアンサンブル	117
6.4.2	グランドカノニカルアンサンブル	119
6.5	密度演算子の応用	120
6.5.1	線型応答理論と久保公式	120
6.5.2	Lindblad 方程式	122
6.5.3	量子もつれ	122
6.6	密度演算子の限界	123
6.7	問題	124
第7章	相転移と平均場理論	127
7.1	自由エネルギーの平均場近似	127
7.1.1	導入	127
7.1.2	注意	130
7.2	ランダウ理論	131
7.2.1	臨界指数	131
7.2.2	ユニバーサリティと次元、対称性	133
7.2.3	連続対称性	133
7.3	相関関数の平均場理論 (ランダウ理論)	135
7.3.1	フーリエ変換について	135
7.3.2	2点相関関数と並進対称性	136
7.3.3	空間変化を取り入れたランダウの自由エネルギー	136
7.3.4	波数空間での相関	137
7.3.5	実空間での相関関数	138
7.3.6	臨界指数	139
7.3.7	秩序相での相関	139
7.4	*相互作用レンジと相関関数	140
7.4.1	*帯磁率と相関関数	142
7.5	*平均場理論の補正	142
7.6	問題	145

第 8 章	自発的対称性の破れとコヒーレント状態	151
8.1	位相演算子と不確定性	151
8.2	コヒーレント状態	152
8.3	位相変換とコヒーレント状態	154
8.4	コヒーレント状態の時間変化、直交位相成分と不確定性関係	154
8.5	コヒーレント状態の非直交性と完全性	156
8.6	コヒーレント状態と確率分布関数	156
8.7	Bogoliubov 変換	158
8.7.1	弱く斥力相互作用するボース気体と Bogoliubov 変換	159
8.7.2	位相変換	161
8.7.3	スクイーズド状態とゆらぎ	161
8.8	問題	163
第 9 章	ゆらぎ	165
9.1	粒子数のゆらぎ	165
9.1.1	大分配関数と粒子数	165
9.1.2	粒子数のゆらぎと体積弾性率	166
9.2	理想気体におけるゆらぎ	166
9.2.1	古典理想気体でのゆらぎ	166
9.2.2	理想ボース気体のボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) でのゆらぎ	167
9.2.3	各固有準位の粒子数のゆらぎ	169
9.2.4	黒体放射のゆらぎ	170
9.3	コヒーレント状態とゆらぎ	170
9.3.1	弱く斥力相互作用するボース気体のゆらぎ	170
9.3.2	レーザー光の位相ゆらぎ	171
9.4	ゆらぎと応答	171
9.4.1	ブラウン運動	171
9.4.2	抵抗と熱雑音	172
9.5	$1/f$ ゆらぎ	174
第 10 章	応用	177
10.1	結晶格子の点欠陥	177
10.2	1次元イジングモデル (転送行列)	178
10.2.1	転送行列法による自由エネルギー	179
10.2.2	相転移	181

10.2.3	熱力学量	182
10.2.4	相関関数	184
10.3	2次元イジングモデル	187
第 11 章	むすび	189
11.1	統計力学の前提条件の整理	189
11.2	非平衡	192
11.2.1	非平衡と熱力学第二法則	192
11.3	境界条件	194
11.4	輸送現象	195
11.4.1	線型応答理論と輸送現象	195
11.5	黒体放射中の原子の散逸	195
11.5.1	マルコフ性	196
11.5.2	黒体放射中の原子ガスの流体力学と粘性	196
11.6	原子気体のレーザー冷却について	196
11.7	孤立量子系	197
付録 A	数学公式	199
A.1	ロピタルの定理	199
A.2	等比級数の和の公式	200
A.3	Fourier 級数に関する公式	201
A.4	Gauss 積分	201
A.5	Γ 関数	202
A.6	Riemann の ζ 関数	203
A.6.1	定義	203
A.6.2	ζ 関数の値	203
A.6.3	ζ 関数の積分公式	203
A.6.4	べきの和	204
A.7	スターリング (Stirling) の近似式	205
付録 B	変分法と解析力学	207
B.1	ラグランジュの未定係数法	207
B.2	作用変数 (action variables) ・断熱不変量 (adiabatic invariant)	208
付録 C	ゾンマーフェルト展開	211
C.1	導出 1	211
C.2	導出 2	212

付録 D 鞍点法 (saddle-point method)	215
付録 E 多変数 Gauss 積分	219
E.1 多変数 Gauss 積分	219
E.2 1 次の項を持つ多変数 Gauss 積分	220
E.3 問題	221
付録 F 量子力学の数学的背景	223
F.1 線形空間	223
F.1.1 ベクトル空間、ケットベクトル	223
F.1.2 双対空間 (ブラ空間) と内積	224
F.1.3 演算子	225
F.1.4 固有値、固有状態、エルミート演算子	232
F.1.5 直積	235
F.1.6 行列表現	236
F.1.7 連続スペクトル	238
F.2 エルミート演算子と交換、反交換関係	238
F.2.1 交換関係	239
F.2.2 反交換関係	240
F.2.3 演算子の積の交換関係の公式	240
F.3 物理的解釈	240
F.3.1 確率解釈	240
F.3.2 不確定性関係	241
F.4 調和振動子と生成消滅演算子	242
F.4.1 個数証明	243
F.5 Baker-Hausdorff の補助定理	245
F.6 Baker-Campbell-Hausdorff の公式	246

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。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、ギブス集団 (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える。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。

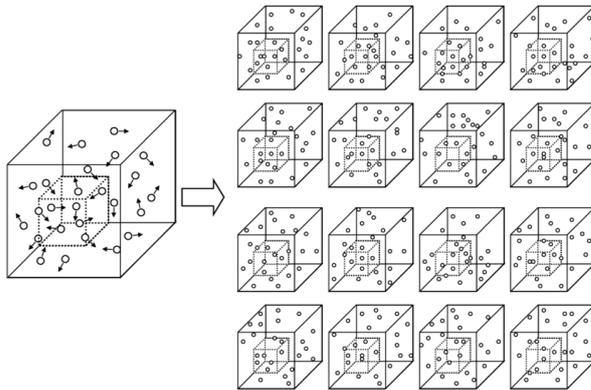


図 1.1: アンサンブル

アンサンブル (統計集団) の発想は ボルツマン (L. Boltzmann)[8] に萌芽があり、マックスウエル (J. C. Maxwell)[77] が定式化、ギブス (W. Gibbs)[50] が発展させた。

1.2 確率分布

j 番目の事象が起きる確率を w_j と表したとき、確率分布は

$$w_j \geq 0, \quad \sum_j w_j = 1 \quad (1.1)$$

を満たさなければならない。

各々の事象に対して決まる関数を f_j とすると、その期待値は

$$[f] := \sum_j w_j f_j \quad (1.2)$$

1.2.1 確率分布の混合

2つの確率分布 $w_i \geq 0, \sum_i w_i = 1$ と $w'_i \geq 0, \sum_i w'_i = 1$ の線型結合

$$\lambda\{w\} + (1-\lambda)\{w'\} = \{\lambda w_i + (1-\lambda)w'_i\}, \quad (0 < \lambda < 1) \quad (1.3)$$

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

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

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 $\lambda_\alpha > 0, \sum_\alpha \lambda_\alpha = 1$ の組で線型結合した

$$\sum_\alpha \lambda_\alpha \{w^\alpha\} \quad (1.5)$$

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

$$w_{ij}^{AB} := w_i^A w_j^B \quad (1.6)$$

であらわされる。実際 $w_{ij}^{AB} \geq 0$ で、

$$\sum_i \sum_j w_{ij}^{AB} = \sum_i w_i^A \sum_j w_j^B = \sum_i w_i^A = 1 \quad (1.7)$$

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ギブスエントロピー¹は

$$S(\{w\}) := -k_B [\ln(\{w\})] = -k_B \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.8)$$

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

$$S \geq 0 \quad (1.9)$$

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

$$S(\lambda\{w\} + (1-\lambda)\{w'\}) \geq \lambda S(\{w\}) + (1-\lambda)S(\{w'\}) \quad (1.10)$$

である。等号成立は $\{w\} = \{w'\}$ のとき、かつその場合に限る。²

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、(1.6) から

$$\begin{aligned} S(\{w^{AB}\}) &= -k_B \sum_i \sum_j w_{ij}^{AB} \ln w_{ij}^{AB} \\ &= -k_B \sum_i \sum_j w_i^A w_j^B \ln w_i^A - k_B \sum_i \sum_j w_i^A w_j^B \ln w_j^B \\ &= -k_B \sum_i w_i^A \ln w_i^A - k_B \sum_j w_j^B \ln w_j^B \\ &= S(\{w^A\}) + S(\{w^B\}) \end{aligned} \quad (1.11)$$

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

¹最初にこの形の式 $\int \rho \ln \rho d\tilde{q}d\tilde{p}$ を使ったのは、ボルツマン (1866)[7] だが、その時点では ρ は位相空間の密度で、確率という解釈をしてなかった。ギブスが 1884 年 [49] に確率解釈した。

²Gibbs の文献 [50] の Chapter XI, Theorem VIII

1.3.2 合成系エントロピーの加法性 2

確率分布 $\{w_j\}$ に対して値をとる関数 $F(x)$ の期待値を

$$[F(\{w\})] := \sum_j w_j F(w_j) \quad (1.12)$$

とする。

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)。つまり、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、エントロピー最大のとき、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 (1.10) よりエントロピー最大の平衡状態は一意的に決まる。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

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

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 はハミルトニアン固有値で、 E_j に対応する固有状態の確率を w_j としている。また、エネルギー固有値 E_j には下限³ 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 (付録 B.1 節参照) をもちいると

$$\begin{aligned} S' &:= -k_B \left\{ \sum_j w_j \ln w_j + \beta \left(\sum_j w_j E_j - U \right) + \gamma \left(\sum_j w_j - 1 \right) \right\} \\ &= -k_B \{ \ln(\{w\}) \} + \beta ([E] - U) + \gamma ([1] - 1) \end{aligned} \quad (1.17)$$

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

$$\begin{aligned} \delta \left(\sum_j w_j \ln w_j \right) &= \sum_j \delta w_j \ln w_j + \sum_j w_j \frac{\delta w_j}{w_j} = \sum_j \delta w_j (\ln w_j + 1), \\ \delta \left(\sum_j w_j E_j \right) &= \sum_j \delta w_j E_j, \quad \delta \left(\sum_j w_j \right) = \sum_j \delta w_j \end{aligned} \quad (1.18)$$

以上から、極値条件は

$$\delta S' = -k_B \sum_j \delta w_j (\ln w_j + 1 + \beta E_j + \gamma) = 0 \quad (1.19)$$

これが任意の変分 δw_j にたいして成り立つ条件は

$$w_j = \exp(-\beta E_j - \gamma - 1) \quad (1.20)$$

2. β に関する変分

$$\delta S' = -k_B \delta \beta \left(\sum_j w_j E_j - U \right) = 0, \quad (1.21)$$

これが任意の変分 $\delta \beta$ にたいして成り立つ条件は

$$U = \sum_j w_j E_j \quad (1.22)$$

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

3. γ に関する変分

$$\delta S' = -k_B \delta \gamma \left(\sum_j w_j - 1 \right) = 0, \quad (1.23)$$

これが任意の変分 $\delta \gamma$ にたいして成り立つ条件は

$$\sum_j w_j = 1 \quad (1.24)$$

式 (1.20) 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) ⁴

$$Z := \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (1.25)$$

を導入すると、 $\gamma = \ln Z - 1$ となり、式 (1.20) は

$$w_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z}, \quad (1.26)$$

と表すことができる。(1.26) で表される確率分布は**カノニカルアンサンブル (canonical ensemble)** 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。

なお、 β は (1.26) を (1.22) に代入した

$$U = Z^{-1} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j)$$

から決めるべきパラメーターであり、 U の関数 $\beta(U)$ である。

熱力学との関係1. パラメーター β と温度 T

熱力学的関係式

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (1.27)$$

⁴ドイツ語では Zustandssumme (状態和)、デバイ (1913)[25] とプランク (1921) が別個に導入した。

と比較すると、パラメータ β は

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.28)$$

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 (1.26) では、 $\ln w_j = -\beta E_j - \ln Z$ なので、式 (1.17) に代入すると

$$\begin{aligned} S &= -k_B \left\{ \sum_j w_j (-\beta E_j - \ln Z) + \beta \left(\sum_j w_j E_j - U \right) \right\} \\ &= -k_B \left\{ -\ln Z \sum_j w_j - \beta U \right\} = k_B (\ln Z + \beta U) \end{aligned} \quad (1.29)$$

ここでヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz free energy) F を

$$F := -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (1.30)$$

で導入すると、(1.29) と (1.28) から $F = U - TS$ となる。

また、パラメータ β を固定して、

$$F = [E] - \frac{1}{k_B \beta} S = \sum_j E_j w_j + \beta^{-1} \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.31)$$

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

$$[\hat{H}] = Z^{-1} \sum_j \exp(-\beta E_j) E_j = -Z^{-1} \sum_j \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) \quad (1.32)$$

である。

4. エネルギーの分散 (variance)、つまり $\Delta E = E - U$ の2乗の期待値は

$$\begin{aligned} [(\Delta E)^2] &= [E^2 - 2UE + U^2] \\ &= [E^2] - 2U[E] + U^2 = [E^2] - U^2 \end{aligned} \quad (1.33)$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 \frac{d[E]}{d\beta} &= \frac{d}{d\beta} \left(\frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{Z} \right) \\
 &= \frac{\sum_j E_j \frac{d}{d\beta} \exp(-\beta E_j) Z - \sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \frac{d}{d\beta} \sum_k \exp(-\beta E_k)}{Z^2} \\
 &= - \left(\frac{\sum_j (E_j)^2 \exp(-\beta E_j)}{Z} \right) + \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \sum_k E_k \exp(-\beta E_k)}{Z^2} \\
 &= -[E^2] + [E]^2 = -[E^2] + U^2 \tag{1.34}
 \end{aligned}$$

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。

$$[(\Delta E)^2] = -\frac{d[E]}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d[E]}{dT} = k_B T^2 C \tag{1.35}$$

(文献 [50] Chapter VII,[30]) 分散の平方根はゆらぎ (fluctuation) とよばれ、統計力学で重要である。

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。
6. 独立な2つの系 A,B が、等温のカノニカル分布しているとき、各々の分配関数を Z^A, Z^B とすると、その積は合成系の分配関数となる。

$$\begin{aligned}
 Z^A Z^B &= \left(\sum_k \exp(-\beta E_k^A) \right) \left(\sum_l \exp(-\beta E_l^B) \right) \\
 &= \sum_k \sum_l \exp(-\beta(E_k^A + E_l^B)) = Z \tag{1.36}
 \end{aligned}$$

一方、独立な系に対するエントロピーの加法性から自由エネルギーは

$$F = F^A + F^B \tag{1.37}$$

となるので、(1.30) の定義は整合している。

1.4.2 グランドカノニカルアンサンブル

粒子数が N のときの固有状態 j にたいするエネルギーを $E_{N,j}$ とする。このとき、エネルギーの期待値は

$$[E] \equiv \sum_N \sum_j w_{N,j} E_{N,j} = U \tag{1.38}$$

個数の期待値は

$$[N] \equiv \sum_N \sum_j w_{N,j} N = \nu, \quad (1.39)$$

と表せる。この条件で、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とする(6章の密度演算子を使うと、この条件は外すことができる。)

やはり、ラグランジュの未定係数法を用いて

$$S' \equiv -k_B \{[\ln(\{w\})] + \beta([E] - U) + \gamma([1] - 1) + \lambda([N] - \nu)\} \quad (1.40)$$

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

$$w_{N,j} = \Xi^{-1} \exp(-\beta(E_{N,j} - \mu N)) \quad (1.41)$$

ここで、 Ξ は

$$\Xi := \sum_N \sum_j \exp(-\beta(E_{N,j} - \mu N)) \quad (1.42)$$

で定義され、これを大分配関数と呼ぶ。確率分布 (1.41) 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 (grand canonical ensemble) と呼ぶ。

1.5 示量性

統計力学には示量性は必ずしも前提条件ではないが、熱力学との関連付けには重要である。

示量性 (extensive) とは、系全体の量が、空間的に分割した部分系の量の和に等しくなることを指す。示量変数の例としては、体積 V 、質量 M 、粒子数 N 、エネルギー U やエントロピー S 等がある。

温度 T 、化学ポテンシャル μ 、圧力 P などのように部分系に分割しても変わらない量を示強性 (intensive) とよぶ。

2つの示量変数 X, Y について、他の示強変数を固定して偏微分すると

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = \frac{Y}{X} \quad (1.43)$$

が成り立つ。

1. 体積と圧力

まず、

$$\beta^{-1} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_j Z^{-1} \exp(-\beta E_j) \left(-\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{T,N} = [P] \quad (1.44)$$

したがって

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1.45)$$

2. 粒子数と化学ポテンシャル

粒子数 N は離散的であるが、粒子数が充分大きいときは微分可能とみなせる。このとき、

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (1.46)$$

で化学ポテンシャルが定義できる。

3. 大分配関数と状態方程式

$$\beta^{-1} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \sum_j \Xi^{-1} \exp(-\beta(E_{N,j} - \mu N)) \left(-\frac{\partial E_{N,j}}{\partial V} \right)_{T,\mu} = P \quad (1.47)$$

さらに、 $\ln \Xi$ が示量的な場合⁵は (1.43) から

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \left(\frac{\ln \Xi}{V} \right)_{T,\mu} \quad (1.48)$$

したがって

$$PV = \beta^{-1} \ln \Xi = k_B T \ln \Xi \quad (1.49)$$

⁵ボース・アインシュタイン凝縮が起きる場合は、(4.83) のように非示量的な補正項が出て、粒子数ゆらぎの発散につながる。一般に相転移や臨界現象ではゆらぎが発散し、自由エネルギーやエントロピーなどの示量性は自明ではなくなる。

4. 全体を部分に分割する操作を繰り返すと示量性が成立しなくなる距離スケールがあり、**相関長 (correlation length)** ξ にあたる。
5. エントロピーや自由エネルギーが示量的であるからといって、分割した部分系は統計的に独立であることはいえない。もし各々の部分系が統計的に独立ならば、のちに述べる**ギブスのパラドックス**となって、エントロピーや自由エネルギーが示量的ではなくなる。

1.6 考察

1.6.1 巨視的な保存量について

カノニカルアンサンブルではエネルギーに注目したが、巨視的な保存量には他に運動量や角運動量がある。

運動量については、アンサンブルと並進運動する慣性座標系を適切にとり、運動量の期待値が0となるように扱っている。こうして求めた確率分布に、ガリレイ変換やローレンツ変換すると等速運動するアンサンブルの分布が求まる。

巨視的な角運動量を持つ系、つまり回転系の統計力学には注意がいる。

グランドカノニカルアンサンブルの出発点は、粒子数保存で、これに共役なパラメーターとして化学ポテンシャルを導入した。しかし粒子数保存は光子のような相対論的な系では自明ではない。

1.6.2 *エントロピーと Khinchin の定理

エントロピーを基本的な性質から導出するのに、Khinchin の一意性定理 [58] がある。

「ある量 $S(w_1, w_2, \dots, w_n)$ が

1. 確率分布関数 $\{w\} = (w_1, w_2, \dots, w_n)$ について連続であり、
2. 等確率分布 $w_i = 1/N$ の場合に最大値をとり、
3. $S(w_1, w_2, \dots, w_n, 0) = S(w_1, w_2, \dots, w_n)$ が成立し、

4.

$$S(A, B) = S(A) + S(B|A) \quad (1.50)$$

のような加法性を満たす。ここで $S(B|A)$ は条件付確率である。

という前提条件を満たすならば、その量 S はシャノンエントロピー

$$H(X) := - \sum_i w_i \ln w_i \quad (1.51)$$

(またはギブスエントロピー (1.8)) の定数倍に一意的になる。」

というものである。

我々の場合は、4番目の加法性条件で A, B が独立な場合に当たる。

Khinchin の定理の条件 (特に4番目の加法性) を一部緩めて、他のタイプのエントロピー (Tsallis, Renyi エントロピーなど) の提案がなされている。統計力学で大事なのは、「等確率の原理」だけではエントロピーは一意的に決まらないこと、又、エントロピーの加法性については統計分布の独立性に気をつけるべき事である。

なお、情報理論でのシャノンエントロピー [99, 100]) とあわせ、Shannon-Khinchin の公理系としばしばよばれる。

1.6.3 *Kullback-Leibler divergence と相対エントロピー

確率論や数理統計学で重要な量である Kullback-Leibler divergence を紹介する。

P, Q を離散確率分布とするとき、 P の Q に対する Kullback-Leibler divergence は以下のように定義される。

$$D_{\text{KL}}(P||Q) := \sum_i P(i) \ln \frac{P(i)}{Q(i)} \quad (1.52)$$

一方、 P, Q が連続分布関数の場合は以下のように定義される。

$$D_{\text{KL}}(P||Q) := \int p(x) \ln \frac{p(x)}{q(x)} dx \quad (1.53)$$

ここで、 p, q はそれぞれ P, Q の確率密度分布関数を表す。

Kullback-Leibler divergence は2つの確率分布の差異を計る尺度といえる。

Kullback-Leibler divergence は離散分布のみならず連続分布に対しても定義されており、連続分布に対するカルバック・ライブラー情報は変数変換について不変である。

Kullback-Leibler divergence の性質

1.

$$D_{\text{KL}}(P||Q) \geq 0 \quad (1.54)$$

等号成立は $P = Q$ のときだけである (ギブスの不等式)。

2. シャノンエントロピーとの関係

$$H(X) = \ln N - D_{\text{KL}}(P(X)||P_U(X)) \quad (1.55)$$

ここで N は確率変数 X の値域の元の数で、 $P_U(X)$ は X の値域上の一様分布。

1.6.4 *統計分布の独立性と局所实在論

エントロピーの加法性には、統計分布の独立性が重要な前提条件であった。

これについて、統計力学の多くのテキストで見られる、「全体を複数の部分 (あるいは部分系と熱浴) に分割したとき、相互の相関がない (あるいは統計的に独立)、少なくとも非常に弱い」 (統計力学における **局所实在論 (local realism)**) という説明には注意がいる。この想定を空間的な分割ととれば、ギブスのパラドックスに行き着く。(5.4章参照)。

ギブスのパラドックスを解決する方法はあるが、局所实在論とは相反する。

1.6.5 *ボルツマン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、ボルツマンエントロピー [10]

$$S = k_B \ln W \quad (1.56)$$

が定義できる。科学史的には、(1.56) はボルツマン・プランクの関係 (Boltzmann-Planck relation) と呼ぶべきだろう。ボルツマンは文献 [10] で (1.56) につながる状態の組み合わせ論的な議論をしているが、明確に式 (1.56) の形に書いたのはプランク (M. Planck)[92] である。

本書では、2つの形のうちギブスエントロピー (1.8) から⁶出発した。理由は以下に述べる。

1. ミクロカノニカルアンサンブルとボルツマンエントロピーを使う場合には、エネルギーを固定しての組合せ論を行う必要があり、独立な系のエントロピーの加法性の場合でさえ計算が煩雑になる。一方同じことをカノニカルアンサンブルと分配関数を使うと容易に示すことができる。

ミクロカノニカルアンサンブルとボルツマンエントロピーによる計算は、多くの場合面倒である。

2. ギブス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。

ギブス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。

3. 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) 孤立した可積分系⁷ 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。

1.6.6 *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。

⁶ボルツマンは (1.56) と (1.8) の両方の形を導いているが、ボルツマン自身 [12, 13] の文献で、(1.8) の方が基本的であると議論している。

⁷可積分系は、2次元イジングモデル [82, 101] や1次元量子多体系でベータ仮設で扱える系 [105] などいくつかある。最も単純なものは、電磁場のような線形系である。ところが黒体放射とプランクの公式は、統計力学で実験と理論が極めてよく整合している例である。

また2次元イジングモデルの厳密解は統計力学の臨界現象の理論で重要な役割を果たしているが、カノニカルアンサンブルを基礎にしている。

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の必要条件だが、十分条件ではない。
2. 気体では、粒子数 N にたいし、エネルギーは $[E] = U \propto N$ 、比熱は $C = \frac{d[E]}{dT} \propto N$ である。(1.35) から、エネルギーの分散とエネルギーの期待値の 2 乗の比は

$$\frac{[(E - U)^2]}{([E])^2} = k_B T^2 \frac{C}{U^2} \propto O(N^{-1}) \quad (1.57)$$

で、熱力学極限 $N \rightarrow \infty$ では、ゆらぎはエネルギーの期待値に比べ無視できる。したがって、熱力学的極限では通常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。

3. ただし有限系ではゆらぎが無視できない。
4. 無限系でもゆらぎが無視できない場合がある。
 - (a) ボース理想気体で, BEC 転移点以下では密度ゆらぎが発散する。
 - (b) 比熱が発散する相転移現象ではエネルギーのゆらぎが無視できない。
 - (c) 波動については、長波長低振動数でゆらぎが発散する。
5. 少数多体系でも、アンサンブルが用意できるならば、ギブスエントロピー、ボルツマンエントロピーどちらも定義できる。
6. 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。
7. 事象の数が有限の系では、(1.10) よりエントロピー最大の平衡状態は一意的に決まる。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」)。

1.6.7 *非平衡系

1. ギブス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。

1.6.8 *緩和時間

実は、孤立多体系で非平衡状態から平衡状態に向かうことは理論的には自明ではない (時間反転対称性)。

それでも実験的に妥当な状況で、非常に多くの場合非平衡状態から平衡状態に向かう (熱力学第二法則)。

1. 非平衡状態から平衡状態に向かう時間スケールを緩和時間 (relaxation time) と呼ぶ。通常、緩和時間は、ある時刻での非平衡状態における値と平衡状態における値の差を時間に対する変化率で割った値と定義される。
2. 緩和時間は 10 億分の 1 秒程度から、宇宙年齢 (約百億年) 以上と非常に幅が広い。
3. 緩和時間は同じ系でも物理量により大きく異なる。例えば固体中の温度勾配は比較的早く平衡状態に向かうが、固体内部で物質が移動して平衡に到達するのは大変に遅いことがある。このことにより鉱物の放射年代測定が可能となっている。

1.7 問題

1. $x, y > 0$ の任意の実数に対して

$$f(xy) = f(x) + f(y) \quad (1.58)$$

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)

$$f(1) = 0 \quad (1.59)$$

を示しなさい。

(b)

$$f(1/x) = -f(x) \quad (1.60)$$

を示しなさい。

(c) 整数 m について

$$f(x^m) = mf(x) \quad (1.61)$$

を示しなさい。

(d) 正の整数 n について

$$f(x^{1/n}) = \frac{1}{n}f(x) \quad (1.62)$$

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.

$$f(a^{m/n}) = \frac{m}{n} \quad (m, n : \text{整数}) \quad (1.63)$$

が成り立つことを示しなさい。

(f) $f(x)$ が連続関数ならば (数学的に連続性の証明もできる)、任意の実数 x にたいして

$$f(a^x) = x \quad (1.64)$$

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。

$$f(x) \equiv \begin{cases} x \ln x & (x > 0) \\ 0 & (x = 0) \end{cases} \quad (1.65)$$

$f(x)$ 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 A.1))。

- (b) $0 \leq x \leq 1$ の範囲で

$$f(x) \leq 0 \quad (1.66)$$

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。

$$S = -k_B \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.67)$$

$S \geq 0$ 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エントロピー $S = 0$ と言ってよいかどうか? 縮退の有無で考察しなさい。

3. エントロピーにたいして, 次の不等式が成立する。

$$S = -k_B \sum_{j=1}^M w_j \ln w_j \leq k_B \ln M \quad (1.68)$$

このことを示してみよう。

- (a) 次の不等式を確認しなさい。

$$\ln x \leq x - 1, \quad (x > 0) \quad (1.69)$$

等号が成立するのはどのような場合か?

- (b)

$$S - k_B \ln M = k_B \sum_{j=1}^M w_j \ln \frac{1}{w_j M} \quad (1.70)$$

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. ある区間で定義された関数 f が、区間内の任意の x, y と $0 < \lambda < 1$ に対して

$$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \geq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) \quad (1.71)$$

の場合、上に凸 (concave) であるという。

多変数関数については、関数 F の定義域 D 中の任意の 2 点 \mathbf{x}, \mathbf{y} と $0 < \lambda < 1$ に対して、 $\lambda \mathbf{x} + (1 - \lambda)\mathbf{y}$ も D 中にあり、かつ

$$F(\lambda \mathbf{x} + (1 - \lambda)\mathbf{y}) \geq \lambda F(\mathbf{x}) + (1 - \lambda)F(\mathbf{y}) \quad (1.72)$$

の場合、上に凸であるという。

- (a) $-x \ln x$ は上に凸な関数であることを示しなさい。ただし定義域は $x \geq 0$ とする。
- (b) 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

$$w_j = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j), \quad Z \equiv \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (1.73)$$

を考える。

(a)

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (1.74)$$

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

$$S = -k_B \sum_j w_j \ln w_j \quad (1.75)$$

に、カノニカル分布を代入し、 S を β, U, Z で表しなさい。

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

$$\frac{\partial S}{\partial U} \quad (1.76)$$

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 β_A とし、系 B がエネルギー U_B のカノニカル分布で β_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、低温ではズレが観測される。アインシュタイン [34] は固体を量子的調和振動子の集合として扱うことで、固体比熱を説明した。ただし、単一の振動数の調和振動子としたため、充分低温は説明できなかった。デバイ [24] は結晶の格子振動では波数によって振動数が異なることを考慮し、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。

2.1 固体比熱

1. デュロン=プティ (Dulong-Petit) の法則 [88]

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) 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 (5.3 節参照) から、 $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T$ である。固体中の原子は、独立に振動しているとする。調和振動子は、 x, y, z 軸の3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 個の調和振動子のエネルギーは $U = 3N_A k_B T$ で、定積比熱は $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B$ である。

2. デュロン=プティの法則からのズレ

固体比熱の実測値は低温で0に近づく。また、(ダイヤモンド、ベリリウム、シリコンなど) 音速の大きな固体ほどズレが大きい。

2.2 アインシュタインモデル

2.2.1 量子調和振動子の統計力学

1次元方向に運動する調和振動子のハミルトニアンは

$$H = K + U, \quad K = \frac{1}{2m}p^2, U = \frac{1}{2}kq^2 \quad (2.2)$$

(m : 質量、 k : バネ定数、 $m > 0, k > 0$) である。座標 q の古典的な運動方程式は

$$m \frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial q} = -kq \quad (2.3)$$

で、その解は

$$q(t) = A \exp(i\omega t), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.4)$$

(ω : 角振動数) である。またエネルギーは連続である。

量子力学では、座標と運動量は交換しないので、エネルギーは不連続になることがある。量子調和振動子の固有エネルギーは (導出は付録 F.4 節参照)

$$H|n\rangle = \epsilon_n|n\rangle, \quad \epsilon_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (2.5)$$

($\hbar \equiv h/(2\pi)$, h はプランク定数、 n は負でない整数 ($n = 0, 1, 2, \dots$)) である。

量子調和振動子の分配関数は、等比級数の和の公式 (A.3) を使うと

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

1. 自由エネルギー

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \quad (2.7)$$

2. エネルギーの期待値

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta \hbar \omega / 2 - \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega))) \\ &= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega \exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \end{aligned} \quad (2.8)$$

3. 比熱

$$C = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \epsilon \rangle = \frac{(\hbar \omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1)^2} \quad (2.9)$$

比熱は高温極限で k_B 、低温極限で 0 となる (図 2.1 参照)。

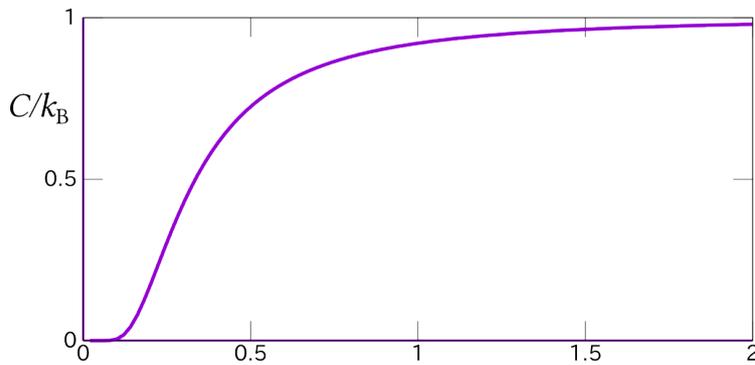


図 2.1: 調和振動子の比熱。横軸 $k_B T / \hbar \omega$, 縦軸 C / k_B

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

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{q}^2 \quad (2.10)$$

量子力学では3次元調和振動子の固有エネルギーは

$$\epsilon = (n_x + 1/2) \hbar \omega + (n_y + 1/2) \hbar \omega + (n_z + 1/2) \hbar \omega \quad (2.11)$$

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

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp(-(n_x + n_y + n_z + 3/2)\beta\hbar\omega) \\
&= \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp(-(n_x + 1/2)\beta\hbar\omega) \exp(-(n_y + 1/2)\beta\hbar\omega) \exp(-(n_z + 1/2)\beta\hbar\omega) \\
&= \left(\sum_{n_x=0}^{\infty} \exp(-(n_x + 1/2)\beta\hbar\omega) \right) \left(\sum_{n_y=0}^{\infty} \exp(-(n_y + 1/2)\beta\hbar\omega) \right) \\
&\quad \times \left(\sum_{n_z=0}^{\infty} \exp(-(n_z + 1/2)\beta\hbar\omega) \right) \\
&= \left(\frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right)^3 \tag{2.12}
\end{aligned}$$

1. 自由エネルギー

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{3\hbar\omega}{2} + \frac{3}{\beta} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \tag{2.13}$$

2. エネルギー

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3\hbar\omega}{2} + \frac{3\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \tag{2.14}$$

3. 比熱

$$C = 3 \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2} \tag{2.15}$$

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**インシュタインモデル** (Einstein model) [34] という。インシュタインモデルのハミルトニアンは

$$H = \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{1}{2m} p_{\alpha,j}^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q_{\alpha,j}^2 \right) \tag{2.16}$$

アインシュタインモデルの固有エネルギーは

$$\epsilon = \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 (n_{\alpha,j} + 1/2) \hbar\omega \quad (2.17)$$

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

$$Z = \left(\frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right)^{3N} \quad (2.18)$$

1. 自由エネルギー

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N}{\beta} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \quad (2.19)$$

2. エネルギー

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (2.20)$$

3. 比熱

$$C = 3N \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2} \quad (2.21)$$

2.2.4 アインシュタインモデルと固体比熱

アインシュタインモデルでは、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、充分低温での絶縁体結晶の固体比熱は、実験から $C \propto T^3$ で、アインシュタインモデルの低温極限の挙動とは異なる。これは振動数が波数によるという、分散関係を取り入れなかったためである。

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

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{l=0}^{N-1} (p_l)^2 + \frac{1}{2} K \sum_{l=0}^{N-1} (u_l - u_{l+1})^2 \quad (2.22)$$

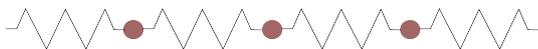


図 2.2: 1次元格子

である。ここで u_l は l 番目の原子の平衡の位置からのずれ、 p_l は対応する運動量である。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 $u_{l+N} = u_l$, $p_{l+N} = p_l$ を満たすとする。

(2.22) のポテンシャルエネルギーは

$$U = \frac{1}{2}K \sum_{l=0}^{N-1} (u_l - u_{l+1})^2 \quad (2.23)$$

なので、 n 番目の原子の運動方程式は次のようになる。

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -\frac{\partial U}{\partial u_n} = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad (2.24)$$

仮に $u_n(t) = q_k(t) \exp(ikna)$ (k : 波数) とおいて代入すると、

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2 q_k(t)}{\partial t^2} &= -K(2 - \exp(ika) - \exp(-ika))q_k(t) \\ &= -4K \sin^2(ka/2)q_k(t) \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。これは固有角振動数が

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right| \quad (2.26)$$

の調和振動子の運動方程式にほかならない。このような振動を**基準振動 (normal vibration, normal mode)**と呼ぶ。波数 k と固有角振動数 ω_k の関係を分散関係 (dispersion relation) (図 2.3 参照) と呼ぶ。

Brillouin zone

周期的境界条件から $\exp(ikNa) = 1$ で、波数 k は

$$k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi n}{L}, \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.27)$$

である。また波数 k を $k' = k \pm 2\pi/a$ に置き換えると

$$u_n(t) = q_{k'}(t) \exp(ik'na) = q_k(t) \exp(ikna) \exp(\pm 2\pi ni) = q_k(t) \exp(ikna) \quad (2.28)$$

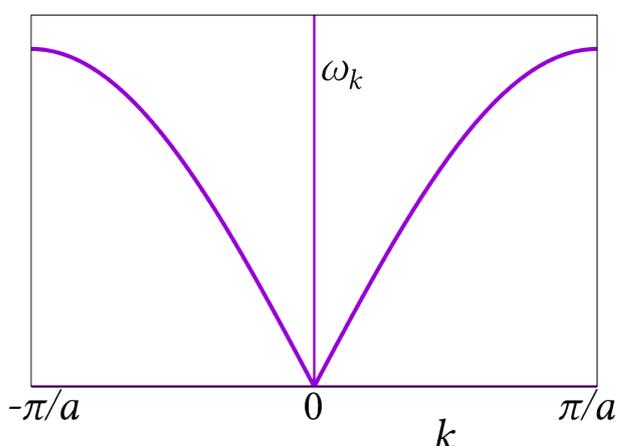


図 2.3: 1次元調和振動子の分散関係

で、これはもとの k と同じ振動になる。このことから独立な波数を

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (2.29)$$

の範囲にとる (ブリュアンゾーン (Brillouin zone))。この範囲にある独立な基準振動の数は N 個であるが、これは実空間の u_0, u_1, \dots, u_{N-1} の N 個の変数を変換したので当然である。

分配関数

分配関数は、各波数 k の独立な調和振動子の分配関数の積で

$$Z = \prod_k \sum_{n_k=0}^{\infty} \exp(-\beta \hbar \omega_k (n_k + 1/2)) = \prod_k \frac{\exp(-\beta \hbar \omega_k / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_k)} \quad (2.30)$$

となる。

連続体近似と波動方程式

なお、 u_n を $x = na$ の関数とみなし、 $u_n = u(na)$ として関数 $u(x)$ を導入すると、

$$u_{n+1} - u_n = a \cdot \frac{u(x+a) - u(x)}{a}$$

となり、 $u(x)$ がゆるやかに変化する場合は、これを $u(x)$ の微分とみなせる。さらに

$$2u_n - u_{n+1} - u_{n-1} = -a^2 \cdot \frac{1}{a} \left[\frac{u(x+a) - u(x)}{a} - \frac{u(x) - u(x-a)}{a} \right]$$

で、 $u(x)$ の2階微分とみなせる。したがって $u(x)$ がゆるやかに変化する場合、(2.24) は

$$m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = K a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.31)$$

という波動方程式の形になる。

2.3.1 *1 次元格子振動のフーリエ変換

ハミルトニアン (2.22) を演算子の形で表すと

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{l=0}^{N-1} (\hat{p}_l)^2 + \frac{1}{2} K \sum_{l=0}^{N-1} (\hat{u}_l - \hat{u}_{l+1})^2 \quad (2.32)$$

である。

ここで、自己エルミートな座標演算子 \hat{u}_l と運動量演算子 \hat{p}_l は以下の交換関係を満たす。

$$[\hat{u}_l, \hat{p}_{l'}] = i\hbar \delta_{l,l'}, \quad [\hat{u}_l, \hat{u}_{l'}] = [\hat{p}_l, \hat{p}_{l'}] = 0. \quad (2.33)$$

\hat{u}_l と \hat{p}_l をフーリエ (Fourier) 変換したものを

$$\hat{U}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(ikla) \hat{u}_l, \quad \hat{P}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(-ikla) \hat{p}_l \quad (2.34)$$

ととる。なお $\hat{U}_k^\dagger = \hat{U}_{-k}$, $\hat{P}_k^\dagger = \hat{P}_{-k}$ である。フーリエ逆変換は

$$\hat{u}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(-ikla) \hat{U}_k, \quad \hat{p}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(ikla) \hat{P}_k \quad (2.35)$$

とあらわされる。

周期的境界条件から $\exp(ikNa) = 1$ で、波数 k は

$$k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi n}{L}, \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.36)$$

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

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (2.37)$$

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、フーリエ級数の公式 (A.6) $\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k - k')la) = N\delta_{k,k'}$ を使うと

$$\begin{aligned} [\hat{U}_k, \hat{P}_{k'}] &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \exp(i(kl - k'l')a) [\hat{u}_l, \hat{p}_{l'}] = \frac{i\hbar}{N} \sum_l \exp(i(k - k')la) = i\hbar\delta_{k,k'}, \\ [\hat{U}_k, \hat{U}_{k'}] &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \exp(i(kl + k'l')a) [\hat{u}_l, \hat{u}_{l'}] = 0, \quad [\hat{P}_k, \hat{P}_{k'}] = 0. \end{aligned} \quad (2.38)$$

ハミルトニアンについては、(2.35) から

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{N-1} (\hat{p}_l)^2 &= \frac{1}{N} \sum_{l=0}^{N-1} \left(\sum_{k'} \exp(ik'la) \hat{P}_{k'} \right) \left(\sum_k \exp(ikla) \hat{P}_k \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k + k')la) \hat{P}_{k'} \hat{P}_k \\ &= \sum_k \sum_{k'} \delta_{k,-k'} \hat{P}_{k'} \hat{P}_k = \sum_k \hat{P}_{-k} \hat{P}_k \end{aligned} \quad (2.39)$$

同様にして、

$$\begin{aligned} &\sum_{l=0}^{N-1} (\hat{u}_l - \hat{u}_{l+1})^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l=0}^{N-1} \left(\sum_{k'} \hat{U}_{k'} \exp(-ik'la) (1 - \exp(-ik'a)) \right) \left(\sum_k \hat{U}_k \exp(-ikla) (1 - \exp(-ika)) \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} (1 - \exp(-ik'a)) (1 - \exp(-ika)) \hat{U}_{k'} \hat{U}_k \sum_{l=0}^{N-1} \exp(-i(k + k')la) \\ &= \sum_k \sum_{k'} \delta_{k,-k'} (1 - \exp(-ik'a)) (1 - \exp(-ika)) \hat{U}_{k'} \hat{U}_k \\ &= \sum_k 2(1 - \cos ka) \hat{U}_{-k} \hat{U}_k \end{aligned} \quad (2.40)$$

これらをまとめてハミルトニアン (2.32) は

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

$$G(k) = 2K(1 - \cos ka) = 4K \sin^2(ka/2) \quad (2.41)$$

と各波数 k の独立な基準振動の和の形に帰着する。[Q.E.D (quod erat demonstrandum)]

生成消滅演算子とフォノン

最後に生成消滅演算子を

$$\hat{a}_k = (2\hbar\omega_k m)^{-1/2} [\hat{P}_k - im\omega_k \hat{U}_k^\dagger], \quad \hat{a}_k^\dagger = (2\hbar\omega_k m)^{-1/2} [\hat{P}_k^\dagger + im\omega_k \hat{U}_k] \quad (2.42)$$

で導入する。その交換関係は

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}, \quad [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] = 0 \quad (2.43)$$

であることが確かめられる。また

$$\begin{aligned} \hat{a}_k + \hat{a}_{-k}^\dagger &= (2\hbar\omega_k m)^{-1/2} (\hat{P}_k - im\omega_k \hat{U}_k^\dagger + \hat{P}_{-k}^\dagger + im\omega_{-k} \hat{U}_{-k}) \\ &= \sqrt{\frac{2}{\hbar\omega_k m}} \hat{P}_k \end{aligned} \quad (2.44)$$

(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

$$\hat{a}_k - \hat{a}_{-k}^\dagger = -i\sqrt{\frac{2\omega_k m}{\hbar}} \hat{U}_{-k} \quad (2.45)$$

より、ハミルトニアン (2.41) は

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger) = \sum_k \hbar\omega_k (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2}) \quad (2.46)$$

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

$$\hat{n}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle \quad (n_k = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.47)$$

であるので、このハミルトニアンエネルギー固有値は、

$$\hat{H}|n_k\rangle = \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) |n_k\rangle \quad (2.48)$$

である。このように格子振動を量子化したものをフォノン (phonon) と呼ぶ。フォノンは準粒子 (quasiparticle) の一種で、特に集団励起 (collective excitation) のタイプである。

2.3.2 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、連続体近似では波動方程式になる。ただし角振動数には上限がある。

2次元や3次元の格子振動でもこの節と同様な方法で扱えるが、縦波と横波が出る。また、波数 \mathbf{k} と角振動数 $\omega_{\mathbf{k}}$ の対応は1次元の場合は2対1だったが、2次元や3次元では多対1となるので、次節以降の状態密度の導入が要る。

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

$$\left(\frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial t^2} \quad (2.49)$$

を考える。この波動方程式の解は

$$u(x, y, z, t) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t), \quad \omega^2 = v^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.50)$$

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

$$\begin{aligned} u(x+L, y, z, t) &= u(x, y, z, t), & \nabla u(x+L, y, z, t) &= \nabla u(x, y, z, t), \\ u(x, y+L, z, t) &= u(x, y, z, t), & \nabla u(x, y+L, z, t) &= \nabla u(x, y, z, t), \\ u(x, y, z+L, t) &= u(x, y, z, t), & \nabla u(x, y, z+L, t) &= \nabla u(x, y, z, t), \end{aligned} \quad (2.51)$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= (k_x, k_y, k_z) \\ &= \left(\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right), \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \quad (2.52)$$

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基準振動の数が $D(\omega)d\omega$ 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 ω 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

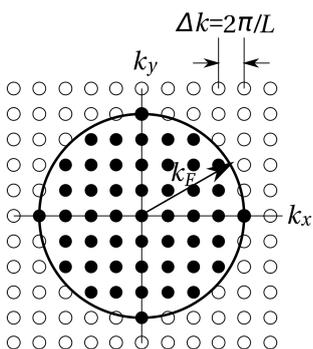


図 2.4: 波数 \mathbf{k} 空間の $k_z = 0$ の断面

$$G(\omega) = \frac{4\pi K^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{6\pi^2} K^3 = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega^3}{v^3}. \quad (2.53)$$

これを使うと、状態密度は

$$D(\omega)d\omega = \frac{1}{V} \frac{dG(\omega)}{d\omega} d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega \quad (2.54)$$

となる。

なお、1次元の波動方程式の状態密度は

$$D(\omega)d\omega = \frac{1}{\pi} \frac{1}{v} d\omega \quad (2.55)$$

2次元の波動方程式の状態密度は

$$D(\omega)d\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega}{v^2} d\omega \quad (2.56)$$

である。

2.5 デバイモデル

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、各基準振動の角振動数を ω_i とすると、互いに独立なので

$$Z = \prod_i \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)} \quad (2.57)$$

自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} F &= -\beta^{-1} \sum_i \ln \left(\frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)} \right) \\ &= \sum_i \hbar\omega_i/2 + \beta^{-1} \sum_i \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)), \end{aligned} \quad (2.58)$$

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、

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= e_0 + \beta^{-1} \int_0^\infty D(\omega) \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) d\omega, \\ e_0 &\equiv \frac{\hbar}{2} \int_0^\infty D(\omega) \omega d\omega \end{aligned} \quad (2.59)$$

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。

単位体積あたりの内部エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \frac{1}{V} \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \\ &= \int_0^\infty D(\omega) \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))) \right) d\omega \\ &= e_0 + \int_0^\infty D(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega. \end{aligned} \quad (2.60)$$

単位体積あたりの比熱は

$$\begin{aligned} \frac{C}{V} &= -\frac{1}{Vk_{\text{B}}T^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{1}{k_{\text{B}}T^2} \int_0^\infty D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} d\omega \\ &= k_{\text{B}} \int_0^\infty D(\omega) \frac{(\beta\hbar\omega)^2 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} d\omega. \end{aligned} \quad (2.61)$$

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、状態密度を近似的に求めよう。

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 ω_{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 (2.54) を用いると、単位体積の状態密度は $\omega < \omega_{\text{D}}$ で、

$$D(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 \quad (2.62)$$

となる。

角振動数の上限 ω_{D} は、基準振動の総数 $3N$ 個と状態密度の定義から、

$$\frac{3N}{V} = \int_0^\infty D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\text{D}}} D(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{\omega_{\text{D}}^3}{3} \quad (2.63)$$

したがって、 $n \equiv N/V$ を使って

$$9n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega_{\text{D}}^3, \quad \therefore \omega_{\text{D}} = (18n\pi^2)^{1/3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)^{-1/3}. \quad (2.64)$$

状態密度を書き直すと [24]

$$D(\omega) = 9n \frac{\omega^2}{\omega_{\text{D}}^3} \theta(\omega_{\text{D}} - \omega) \quad (2.65)$$

(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

単位体積あたりの自由エネルギーは、(2.59) に状態密度 (2.65) を代入し $\beta\hbar\omega = x$ と変数変換して

$$\begin{aligned}\frac{F}{V} &= e_0 + 9n\beta^{-1} \frac{1}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \\ &= e_0 + 9nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx x^2 \ln(1 - \exp(-x))\end{aligned}\quad (2.66)$$

と求められる (ここで $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ はデバイ温度と呼ばれる)。

単位体積あたりの内部エネルギーは (2.60) に (2.65) を代入し

$$\frac{E}{V} = e_0 + 9nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \quad (2.67)$$

単位体積あたりの比熱は、(2.61) に (2.65) を代入し

$$\begin{aligned}\frac{C}{V} &= 9nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \\ &= 3nk_B \left(12 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx - \frac{3T_D/T}{\exp(T_D/T) - 1}\right)\end{aligned}\quad (2.68)$$

高温極限で $C/V \approx 3nk_B$, 低温極限で $C/V \approx nk_B \frac{12\pi^4}{5} (T/T_D)^3$ 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、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り、充分低温ではこれが支配的になる。また、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 $\omega \propto \mathbf{k}^2$ 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も支配的になる。

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 (2.21) 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、付録 A.1)。
- (c) アインシュタインモデルの比熱について、低温で

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C}{T^3} \quad (2.69)$$

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. 波動方程式 (2.49) 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導出しなさい。
- (b) 2次元の場合の状態密度を導出しなさい。

3. (a) (2.68) 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 C が、 $C/V \approx 3nk_B$ となることを示しなさい。
- (c) 低温極限でデバイモデルの比熱が $C/V \approx nk_B \frac{12\pi^4}{5} T^3$ となることを示しなさい。ζ関数 (付録 A.6) に関する関係式

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx = \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15} \quad (2.70)$$

を使ってよい。

第3章 黒体放射とプランクの公式

電磁場の黒体放射とプランクの放射公式は、実験と理論が非常によく整合している。プランクの公式には、基本定数の光速度 c 、ボルツマン定数 k_B 、プランク定数 h のみที่เกี่ยวข้อง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。科学史的にも、プランクの公式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の考察から、誘導放出が見つかった。

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）とプランクの放射公式

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。

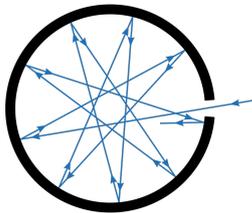


図 3.1: 空洞放射

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

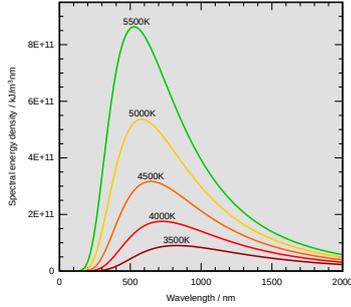


図 3.2: 黒体放射のスペクトル

3.1.1 プランクの放射公式の導出

波動の状態密度 (2.54) 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、

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

各基準振動は独立なので、分配関数は ω_i の調和振動子の分配関数の積

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

となる。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¹である。

内部エネルギーは

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

ここで $u(\omega, T)d\omega$ 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

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

となる。これを**プランクの放射公式** (Planck's radiation formula) [89, 90, 92] という。角振動数と波長 λ 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

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

3.1.2 プランクの公式の意味

1. 零点エネルギーを除く黒体放射のエネルギー密度は

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

となる (Stefan[103]-Boltzmann[11] 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 [115])

¹ 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。

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

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

(プランク定数が入ってないことに注意)。これは **Rayleigh[94]-Einstein[31]-Jeans[56] の法則²**に対応する。Rayleigh-Einstein-Jeans の法則は、電磁波の各振動数モードにエネルギー等分配則を当てはめて導かれた。

仮に全ての振動数で Rayleigh-Einstein-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

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

これは **Wien の近似式** [116] に対応する。Wien の近似式は、気体分子運動論のマックスウェル分布との類推から提案された。

5. プランクの公式は、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 (photon)** 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温度 T での熱平衡 [37, 38] 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

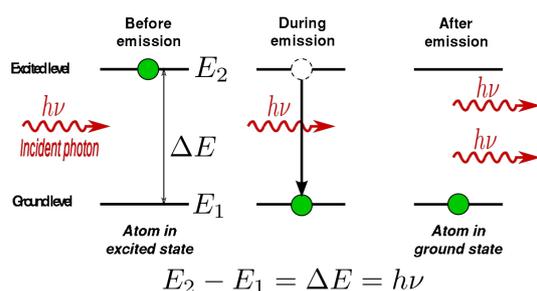
²Rayleigh が 1900 年にこの式の形を導いたが、係数が誤っていた。正しい係数を出したのは、1905 年の A. Einstein と J.H. Jeans で、Einstein がやや早かった。

2. 自然放出 (spontaneous emission)

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

3. 誘導放射 (stimulated emission)³

入射光子の刺激で E_2 状態から E_1 に遷移。入射したエネルギー $h\omega$ の1個の光子は、誘導放射後には $h\omega$ の2個の光子となる。



単位時間に分子が光子を吸収する数は、 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 $u(\omega, T)$ に比例するので、 $N_1 B_{12} u(\omega, T)$ 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、誘導放射では N_2 と $u(\omega, T)$ に比例するので、 $N_2 B_{21} u(\omega, T)$ 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)、以下ようになる。

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

定常では時間変化せず、**詳細釣り合い (detailed balance)** から

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

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

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

³アインシュタインの論文 [37, 38] では、誘導放射という表現は使っていない。入射電磁場とプランク共鳴子が逆位相で吸収、同位相でエネルギー放出と分類をしている。後の半古典論でも吸収と誘導放射は逆過程である。

したがって

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

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

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

この $u(\omega, T)$ がプランクの公式 (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 [6] 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

電磁場の運動量の量子化については、アインシュタインの1909年の論文 [36] で、黒体放射中での鏡の揺らぎの考察で最初に提案された。アインシュタインの1917年の論文 [38] の後半では、電磁場の黒体放射とマックスウェル速度分布する分子との運動量の交換を考慮し、両者が平衡分布を維持する条件から、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 [32] 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 $\hbar\omega/c$ 、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出する過程では、分子が光子から受け取る運動量の大きさは $\hbar\omega/c$ 、方向は入射光子と反対方向となる。言い換えると、誘導放出では入射した運動量 $\hbar\mathbf{k}$ の1個の光子は、誘導放出後には $\hbar\mathbf{k}$ の2個の光子となる。

なお、自然放出は特別な方向性を持たないので、光子が分子に与える運動量は平均して0である。

光子の運動量の量子化は、コンプトン散乱 [18, 19] で実験的に確認された。ほぼ同時期にデバイも理論を出している [26]。

3.2.3 *電磁放射の量子力学

分子による光子の吸収、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、量子力学が必要である。もっと詳しく言うと、光子の吸収と誘導放出は、(分子を量子力学で、電磁場を古典的に扱う)半古典論で計算できる [70]。光子の自然放出については、さらに電磁場の量子化(「第2量子化」(second quantization))が必要である [28, 70]。これにより光子の吸収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。

なお、半古典論では自然放出がおきないことから、電磁場が無いときには励起状態の分子は光子を放出して基底状態にはならない。このことから、自然放出は、電磁場の零点振動あるいは真空のゆらぎによる誘導放出と解釈できる [114]。

3.2.4 *誘導放射とレーザー, 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射を使うと、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。

誘導放射の他の応用として、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。

3.3 *黒体放射と境界条件と粘性

真空中の電磁場は特殊相対論にしたがいローレンツ (Lorentz) 不変である。ところで、黒体放射のプランクの公式 (3.7) を見直すと、角振動数 ω のみにより波数 k にはよらない。つまり、特定の静止系をとっており、ローレンツ不変ではない。プランクの公式がローレンツ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るとしたことと、もう一つは電磁波の境界条件である。固定境界条件ではローレンツ不変性を破っていることがより明確になる。

アインシュタインの 1917 年の論文 [38] では、黒体放射中で速度 v で運動する分子が、光子を吸収放出する過程の運動量変化を計算した結果、実効的に速度に比例する力 (粘性力) $\mathbf{F} = -R\mathbf{v}$ (係数 R はプランク分布 $u(\omega, T)$ 、分子のカノニカル分布、アインシュタインの B 係数の関数) となることが導かれた。これは黒体放射が特定の静止系を想定していることによる。

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无視した。

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。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なる。 $L \times L$ の金属板の

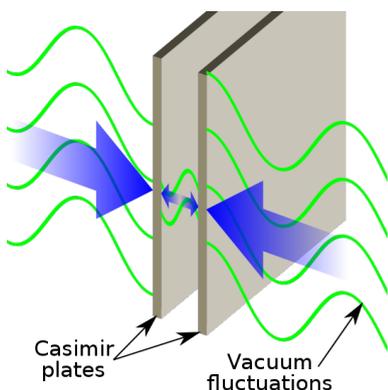


図 3.3: カシミール効果

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)**[16] 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 Lamoreaux [66] によって行われ、5% 以内の精度により確認された。カシミール効果の実験では、有限の伝導率、表面粗さ、(黒体放射の光子による) 有限温度の効果があり、それらの補正が必要である。

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) は、天球上の全方向からほぼ等方的に観測されるマイクロ波である。そのスペクトルは $2.72548 \pm 0.00057\text{K}$ の黒体放射に極めてよく一致している。

宇宙の晴れ上がりまたは再結合 (Recombination):

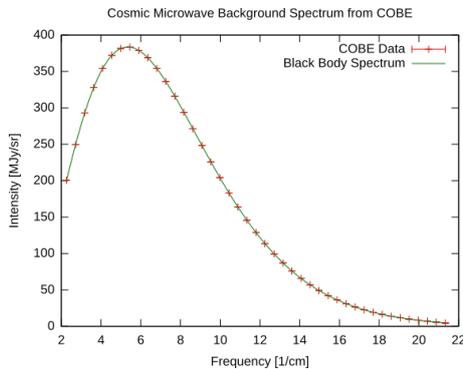


図 3.4: 宇宙マイクロ波背景放射のデータ (COBE) とプランクの公式

初期宇宙では、ほとんどの水素原子は電離状態にあり、光子は電子と頻りにトムソン散乱して、そのため光子と電子と陽子は熱平衡状態にある。

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。

宇宙背景放射が等方的に見える CMB 静止系があるが、これは「(ニュートンの) 絶対静止系」とは異なる。古典的なビッグバン理論では、宇宙の地平線を越えた領域は物理的な相関を持たないが、CMB は宇宙の晴れ上がりの地平線の大きさ (現在の天球面で約2度) を越えて一様であり、これを地平線問題という。これを解決するのに宇宙最初期のインフレーション理論が提案されている。

3.6 エネルギー密度のゆらぎ

アインシュタインは1909年、黒体放射のゆらぎを分析して、粒子性と波動性の2面性を指摘した [35, 36]。

空洞放射中の、体積 V の領域でのエネルギーとそのゆらぎを考える。角振動数 $[\omega, \omega + d\omega]$ のエネルギーの期待値は、

$$[E] = u(\omega, T)Vd\omega \quad (3.25)$$

である。

ところで、(3.7) から

$$\begin{aligned}\frac{\partial u(\omega, T)}{\partial \beta} &= -\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \\ &= -\frac{\hbar^2\omega^4}{\pi^2 c^3} \left(\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} + \frac{1}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \right)\end{aligned}\quad (3.26)$$

なので、エネルギーの分散は、(1.35) から

$$\begin{aligned}[\Delta E^2] &= -V d\omega \frac{\partial u(\omega, T)}{\partial \beta} = V d\omega \left[\hbar\omega u(\omega, T) + \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} (u(\omega, T))^2 \right] \\ &= \hbar\omega [E] + \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} \frac{[E]^2}{V d\omega}.\end{aligned}\quad (3.27)$$

分散の第1項は、古典統計力学での粒子のゆらぎ (1.57) および (5.38) に対応し、エネルギー期待値の2乗と比をとると $\hbar\omega/[E] \propto 1/[n]$ と振る舞う。一方、分散の第2項は、古典統計力学での波動のゆらぎに対応し低振動数での寄与が大きく、 $[E]$ が大きくても無視できない。

3.7 *光子が量子統計力学系として理想的な理由

1. 電磁波は線形な Maxwell 方程式にしたがい、電磁波同士の相互作用が無い。これは電磁波が U(1) 対称なアーベリアン (Abelian) なゲージ理論であることによる。⁴したがって、光子の平均自由行程 (mean free path) は無限大となる。
2. 電磁波を量子化した光子は質量 0、電荷 0、スピン 1 のボース統計にしたがう素粒子である (ただしスピン 1 は 3 成分のはずだが、質量 0 で光速で運動するので、2 成分しかない。これは横波 2 成分に対応する)。これにより量子効果が巨視的にも高温でも重要である。これも U(1) 対称なゲージ場から導かれる。
3. 電磁場の波動方程式が線形なことより、フーリエ変換した各波数の基準振動は独立である。したがって各基準振動間にエントロピーの加法性 (1.11) を使うことができる。

⁴これとは異なり、クォーク同士の力を媒介するグルーオン (gluon) は質量 0 で電荷 0 のゲージ粒子だが、SU(3) 対称で非アーベリアンなので自己相互作用する。

なお、実空間での局所実在論は、波動では(分割すると基準振動が変わるので)成立しない。プランクの公式が示量性を満たすのは、準位密度の計算手順からで、局所実在論とは別である。

4. 電荷を持つ粒子と光子は相互作用する。光子は物質(原子や電子)との間に適度な相互作用がある。非平衡から平衡に近づくには、(3.13)などの相互作用(特に自然放出)が必要である。このような相互作用がある場合は光子の平均自由行程は有限になるが、それでも非常に長いこと(CMBでは宇宙スケール)がある。
5. 全ての粒子には、同じ質量で逆の電荷の反粒子が存在する(CPT定理より)。ところで光子の反粒子は光子自身であり、したがって光子数は保存しない。電子と(反粒子の)陽電子が対消滅するとき、2つの光子がでる。逆過程の対生成もある。

3.8 *黒体放射とプランクの放射公式の歴史

以下の黒体放射とプランクの公式の歴史は、[83, 97]などによっている。キルヒホッフが(1859-60)[59, 60]が黒体放射を熱力学で定式化し、空洞放射(Hohlraumstrahlung)との同等性をしめした。

次にシュテファン(1879)[103]が黒体放射の全エネルギーが温度 T の4乗となること(3.9)を指摘した。ボルツマン(1884)[11]は、熱力学とMaxwellの電磁気学(光の放射圧 P とエネルギー u が $P = \frac{1}{3}u$ となる関係)を組み合わせて、証明した。

ウィーン(1893)[115]は(解析力学の)断熱不変量を用いてウィーンの変位則を示した。これは厳密だが、具体的な関数形を与えるものではなかった。その後、気体分子運動論の類推からウィーンの近似式を提案した[116]。これは当時の黒体放射の実験と、短波長側では比較的合っていた。

プランクは、当初ウィーンの近似式を別の方法で導出をしたが、黒体放射の実験精度の向上で行き詰まり、短波長でのウィーンの近似式と長波長でのRayleigh-Einstein-Jeansの公式との、(エントロピーのエネルギーでの2階微分を手がかりにした)補間式を1900年10月19日にドイツ物理学会で発表[89]、これが実験と非常に良く合った。その後プランクは物理的意味を追求し、角振動数 ω の共鳴子(Resonator)について、エネルギーが $E = n\hbar\omega$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) と離散化される(Energieelement)として、ボルツマンの組み合わせ論[10]を使ってエントロピーを求め、プ

プランクの公式 (3.7) を理論的に導出し、1900年12月14日のドイツ物理学会で発表した [90]。1901年の論文 [92] では、プランクの公式の導出の他、プランク定数 h やボルツマン定数 k_B が求められ、現在の値と 3% 以内しか違わない。なお、プランクは1901年のもう一つの論文 [93] でアボガドロ数と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)。

しかし、プランクの公式の発見の背景には1890年代の黒体放射についての精密な実験の寄与も大きい。1897年に Paschen [84] が波長 $\lambda = 1 - 8 \mu\text{m}$, 温度 $T = 400 - 1600 \text{K}$ での黒体放射の実験データを発表、ウィーンの近似式を支持した。1898年に Lummer と Kurlbaum [72] が理想的な黒体放射に十分近い空洞放射での実験をした(それまでは高温の固体からの熱放射)。1900年に Lummer と Pringsheim [73] は、 $\lambda = 12 - 18 \mu\text{m}$, $T = 300 - 1650 \text{K}$ の黒体放射の測定を行い、ウィーンの近似式からずれていることを見出した。1900年10月7日に、Rubens はプランクとの夕食の席で、黒体放射の波長 $51 \mu\text{m}$ での新しい測定結果に触れた。長波長(低振動数)では黒体放射は温度に比例し、ウィーンの近似式を否定する。プランクは数日間で、短波長(高振動数)で良く成り立つウィーンの近似式と長波長(低振動数)の実験結果の内挿式を見出した。Rubens と Kurlbaum は1900年10月19日 [95] に、黒体放射が低振動数(赤外線 $51.2 \mu\text{m}$) で温度に比例すること $u(\omega, T) \propto T$ を報告した。1900年10月25日 [96] には、Rubens と Kurlbaum は、黒体放射の実験データと5つの理論式と比較して、プランクの公式が実験と最もよく合うことを発表した。

プランクの公式の発見後、アインシュタインが「光量子(Lichtquanta)仮説」で解釈し直し、黒体放射以外の光電効果などの現象にも当てはまると議論した(1905-7)。但し1905年のアインシュタインの論文 [31] は、前半部分はプランクの公式に批判的で、ウィーンの近似式を気体運動論との類推で統計力学的に解釈すると簡明になるという主張である。しかし統計力学的解釈がややおかしい(これ以降の章で述べる)。ただし、後半の光量子で光電効果を説明した部分が後世に大きな影響を与えた。1906年の論文 [33] や1907年の論文 [34] の方がすっきりしている。光電効果については、のちにミリカン(Millikan)が実験で精密に確認した [78, 79]。これ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。

プランクの公式の導出 [92] には、共鳴子(Resonator)、エネルギーの量子化、統計など問題点があった。プランクの共鳴子は、[91] で導入されたが、質量 m で電荷 e の(自然放出による)減衰項を含む線形振動子が、

角振動数 ω の外部周期電場で強制振動されるというものである。彼はこれから電磁場のエネルギー密度と共鳴子のエネルギー密度の関係を導いた。この結果自体は正しいが、導出過程には疑問点があった。プランク共鳴子を使わず、電磁場をフーリエ変換して基準振動に分解して扱ったのが、[94] と [56] であるが、彼らはエネルギーを量子化せずに扱い、古典統計力学のエネルギー等分配則を当てはめたため、誤った結果になった。レイリーは短波長ではエネルギー等分配則が破綻すると考え、一方ジーンズはエネルギー等分配則は正しいが物質と電磁場(エーテル)が非平衡であり、(特に短波長で)緩和時間が非常に長いと考えた [83, 56]。デバイは1910年 [23] にプランクの共鳴子からはなれて、電磁場をフーリエ変換して基準振動で扱うが、エネルギーの量子化は認めてプランクの公式を再導出した。

しかし、アインシュタインは(その他の物理学者も)プランクの公式の導出の統計力学的な面については納得してなかった。ボースは1924年に光子を統計力学的に解釈し直した [14]。ディラック [27] は、Bose-Einstein 統計や Fermi-Dirac 統計の背後にあるのが、量子力学での同種粒子の交換に対する対称または反対称性であることを指摘した。

プランクの公式の導出は別にして、1909年のアインシュタインの論文 [35, 36] では、黒体放射から統計力学的にゆらぎを計算して解釈し、光の粒子性と波動性の二重性について述べた。1916,7年のアインシュタインの論文 [37, 38] では、黒体放射と分子の系でも平衡状態ではプランクの公式が成立すると仮定して、誘導放射と光子の運動量の量子化を導いた。これらはそれぞれ後に実験で実証される。

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、

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} T^4 \quad (3.28)$$

となることを示しなさい (Stefan-Boltzmann の法則)。なお、 ζ 関数 (付録 A.6) 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、固体比熱のデバイモデルと比較しなさい。
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

$$P = \frac{u(T)}{3} \quad (3.29)$$

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 σ の光子数の期待値は

$$\begin{aligned} \langle n_{k,\sigma} \rangle &= \frac{\sum_{n_{k,\sigma}=0}^\infty \exp(-\beta \hbar \omega_{k,\sigma} n_{k,\sigma}) n_{k,\sigma}}{\sum_{n_{k,\sigma}=0}^\infty \exp(-\beta \hbar \omega_{k,\sigma} n_{k,\sigma})} \\ &= \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_{k,\sigma}) - 1} \end{aligned} \quad (3.30)$$

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、 $\zeta(3) = 1.2020569\dots$ (付録 A.6) 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。同種粒子が区別可能 (distinguishable) として古典統計力学で扱うと、エントロピーが示量的でなくなるとか、同種粒子の混合でもエントロピーが増大する「ギブスのパラドックス」[47, 48](5.4節も参照)が現れる。

したがって「同種粒子は不可弁別性 (indistinguishable)」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。特にボース・アインシュタイン凝縮では、相互作用がないにもかかわらず相転移がおき、体積弾性率が0になり粒子数ゆらぎが発散する。

4.1 フェルミ統計とボース統計

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) [14, 39, 40]、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) [41, 42, 27] という。素粒子はこの2種類に分類できる。

- 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 個の同種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 ϕ_a, ϕ_b で表される一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。

N 個の粒子でも同様に考察できる。まとめると、互いに独立な同種粒子の系では、

- ボソン: 同じ一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: ひとつの一粒子量子状態を0または1個しか占めることができない(パウリの排他律 (Pauli exclusion principle)[85])。

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 ^4He と ^3He がある。 ^4He 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、 ^3He 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 個のスピンが無い質量 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

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

この系を記述するシュレディンガー (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、ボース・アインシュタイン (Bose-Einstein) 統計の場合は、

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

(\mathcal{N} は規格化因子、 π は置換 (permutation)) として

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

がシュレディンガー方程式 (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、フェルミ・ディラック (Fermi-Dirac) 統計の場合は、

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

として反対称化する。

4.2.1 占有数表示

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、「一粒子固有状態 ϕ_1 に N_1 個の粒子があり、次の一粒子固有状態 ϕ_2 に N_2 個があり、 \dots 」と記述しても同等である (**占有数 (occupation number) 表示**)。後者の記述法をとると、全粒子数は

$$N = \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (4.16)$$

と表される。また全エネルギーは

$$E = \sum_{j=1}^{\infty} N_j \epsilon_j \quad (4.17)$$

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 (1.42) $\Xi = \sum_N \sum_i \exp(-\beta(E_{N,i} - \mu N))$ を扱う。量子理想気体では、固有状態 i 、対応するエネルギー固有値 $E_{N,i}$ 、粒子数 N を

$$i \rightarrow (N_1, N_2, \dots), \quad E_{N,i} \rightarrow \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_j N_j, \quad N \rightarrow \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (4.18)$$

のようにとればよい。したがって

$$\Xi = \sum_{(N_1, N_2, \dots)} \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_j N_j + \beta \mu \sum_{j=1}^{\infty} N_j\right) = \sum_{(N_1, N_2, \dots)} \prod_{j=1}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) \quad (4.19)$$

となる。次に N_1 の和を先に取り出し

$$\Xi = \left(\sum_{N_1} \exp(-\beta(\epsilon_1 - \mu)N_1) \right) \sum_{(N_2, N_3, \dots)} \prod_{j=2}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) \quad (4.20)$$

とすると、第1項の和は N_1 のみによるが、第2項の和は 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

$$\Xi = \prod_{j=1}^{\infty} \left(\sum_{N_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) \right) \quad (4.21)$$

が得られる。

j 番目の準位の粒子数の期待値は、定義から

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{(N_1, N_2, \dots)} \exp\left(-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu)N_k\right) N_j \quad (4.22)$$

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、

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \left(\prod_{k \neq j} \sum_{N_k} \exp(-\beta(\epsilon_k - \mu)N_k) \right) \sum_{N_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) N_j \quad (4.23)$$

ここで、 $k \neq j$ の部分は、 Ξ 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

$$\langle N_j \rangle = \frac{\sum_{N_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) N_j}{\sum_{N_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j)} \quad (4.24)$$

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、(4.21) は

$$\Xi = \prod_i (1 + \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))) \quad (4.25)$$

j 番目の準位の粒子数期待値 (4.24) は

$$\langle N_j \rangle = \frac{\exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))}{1 + \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_j - \mu)) + 1} \quad (4.26)$$

となる。 ϵ_j を連続変数とした次の関数

$$f_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/k_B T) + 1} \quad (4.27)$$

はフェルミ・ディラック分布 (Fermi-Dirac distribution) と呼ばれる。 $\epsilon > \mu$ では、 $0 \leq f_{\text{FD}}(\epsilon) < 1/2$ で、 $\epsilon < \mu$ では、 $1/2 < f_{\text{FD}}(\epsilon) \leq 1$ である。特に温度 $T = 0$ では $f_{\text{FD}} = \theta(\mu - \epsilon)$ と階段関数となる。低温 $k_B T/\mu \ll 1$ ではフェルミ縮退 (Fermi degeneracy) して量子効果が強くでる。

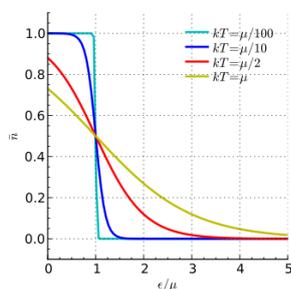


図 4.1: フェルミ分布

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

$$\Xi = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))^{n_i} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))} \quad (4.28)$$

j 番目の準位の粒子数期待値 (4.24) は、等比級数の和の公式 (A.5) から

$$\begin{aligned} \langle N_j \rangle &= (1 - \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))) \frac{\exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))}{(1 - \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)))^2} \\ &= \frac{\exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_j - \mu)) - 1} \end{aligned} \quad (4.29)$$

となる。 ϵ_j を連続変数とした次の関数

$$f_{\text{BE}}(\epsilon) = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/k_{\text{B}}T) - 1} \quad (4.30)$$

はボース・アインシュタイン分布 (Bose-Einstein distribution) と呼ばれる。ところで $\epsilon < \mu$ では、 $f_{\text{BE}}(\epsilon) < 0$ で、粒子数期待値としては不自然である。したがって化学ポテンシャル μ は最低エネルギー以下である。

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 $D(\epsilon)d\epsilon$ となるよう、状態密度 (density of state) を定義する。状態密度を使うと、粒子数密度 $n \equiv N/V$ 、単位体積当たりの内部エネルギー u はそれぞれ

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (4.31)$$

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (4.32)$$

と表される。

4.3.2 シュレディンガー方程式と状態密度

3次元の自由なシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi(\mathbf{x}, t) \quad (4.33)$$

を扱う。その解は

$$\phi(\mathbf{x}, t) = a \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\epsilon t/\hbar), \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (4.34)$$

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

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right), \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (4.35)$$

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 ϵ 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、

$$G(\epsilon) = \frac{4\pi K^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{6\pi^2} K^3 = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (4.36)$$

(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

$$D(\epsilon) = V^{-1} \frac{dG(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \theta(\epsilon) \quad (\theta(\epsilon): \text{階段関数}). \quad (4.37)$$

同様に、1次元の自由なシュレディンガー方程式に対応する状態密度は

$$D(\epsilon) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{-1/2} \epsilon^{-1/2} \theta(\epsilon) \quad (4.38)$$

2次元の状態密度は

$$D(\epsilon) = \frac{1}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} \theta(\epsilon) \quad (4.39)$$

である。

4.4 理想気体の状態方程式

以下では上の符号はフェルミ統計、下の符号はボース統計に対応させる。粒子のスピン¹が $\hbar S$ のとき、縮退度は $g_S = 2S + 1$ である。また、状態密度や粒子数の期待値は充分なめらかにふるまい、和を積分に直せるとする。例外としては、後で述べるボース・アインシュタイン凝縮の場合では基底状態に巨視的な粒子数があるので別に扱う。

粒子数密度 n を、温度と化学ポテンシャルの関数と表すと、

$$\begin{aligned} n &= g_S \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) \pm 1} d\epsilon \\ &= g_S \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) \pm 1} dx \end{aligned} \quad (4.40)$$

ここで、 $x = \beta\epsilon$ と変数変換し、 $z = \exp(\beta\mu)$ (fugacity) と置いた。また、

$$\lambda_{\text{th}} := \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T}} \quad (4.41)$$

は熱的ド・ブロイ波長 (thermal de Broglie wavelength) である。 λ_{th} は温度の関数で、長さの次元をもつ示強性の量である。式 (4.40) から、逆に化学ポテンシャル μ を密度と温度の関数として求めることができる。

単位体積あたりの内部エネルギーは、同様にして

$$u = g_S \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} \beta^{-1} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1} \exp(x) \pm 1} dx \quad (4.42)$$

ところで、大分配関数の対数は

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \pm \sum_i \ln(1 \pm \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))) \\ &= \pm g_S V \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln(1 \pm \exp(-\beta(\epsilon - \mu))) d\epsilon \\ &= \pm g_S V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 \pm z \exp(-x)) dx \\ &= \frac{2}{3} g_S V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{z^{-1} \exp(x) \pm 1} dx \end{aligned} \quad (4.43)$$

¹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, ...)、フェルミオンでは半整数倍 (1/2, 3/2, ...) 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。

(3行目から4行目では部分積分を行った)。両者を比較して $\ln \Xi = \frac{2}{3}\beta uV$ が得られる。ところで、(1.49) $PV = \beta^{-1} \ln \Xi$ から

$$PV = \frac{2}{3}uV = \frac{2}{3}U \quad (4.44)$$

が得られる。

4.4.1 古典極限

$g_S = 1$ とする。古典極限では、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。(4.27) でも (4.30) でも、これは $\exp(\beta(\epsilon - \mu)) = z^{-1} \exp(\beta\epsilon) \gg 1$ (つまり $z \ll 1$) を意味する。結局、ボース分布関数もフェルミ分布関数も $f(\epsilon) \approx \exp(-\beta(\epsilon - \mu))$ と近似できる。大分配関数の対数は (4.43) を近似して

$$\ln \Xi \approx V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} z \int_0^\infty x^{1/2} \exp(-x) dx = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} z \Gamma(3/2) = V \lambda_{\text{th}}^{-3} z \quad (4.45)$$

となる。ところで、粒子数密度は

$$n \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \lambda_{\text{th}}^{-3} \int_0^\infty x^{1/2} \exp(-x) dx = \lambda_{\text{th}}^{-3} z \quad (4.46)$$

したがって $\ln \Xi \approx Vn$ となる。ところで、圧力は (1.47) 式と、 β, μ 固定なら密度 n 一定なので

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{\beta, \mu} \approx \frac{n}{\beta} = \frac{N}{V} k_B T \quad (4.47)$$

これは古典理想気体の状態方程式に他ならない。

なお、 $z \ll 1$ の条件を (4.46) にあてはめると、 $n \ll \lambda_{\text{th}}^{-3}$ で、低密度・高温極限に当たる。また、粒子間の平均距離は $n^{-1/3}$ なので、 $n^{-1/3} \gg \lambda_{\text{th}}$ ともいえる。

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 (z 軸方向に $\pm \hbar/2$) である。つまり $g_S = 2$ に当たる。

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** ϵ_F と呼ぶ。

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad k_F = \hbar^{-1}(2m\epsilon_F)^{1/2} \quad (4.48)$$

半径 k_F の球の内部で、電子が取り得る状態の数 N は

$$N = 2 \times \frac{4}{3}\pi k_F^3 \times (2\pi/L)^{-3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (4.49)$$

(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、フェルミ波数やフェルミエネルギーを表すと

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (4.50)$$

これから金属の価電子密度からフェルミエネルギー ϵ_F が計算できる。例えば、銅 (Cu) (価数 1) ではフェルミエネルギーは 7.0eV、温度に換算すると $\epsilon_F/k_B = 8.2 \times 10^4 \text{K}$ などである。したがって室温では $k_B T/\epsilon_F \ll 1$ で、金属電子はフェルミ縮退している。

なお、金属の電子は結晶格子の周期ポテンシャル中にあるので、(3次元理想フェルミ気体ではなく) 格子の対称性を反映した状態密度を使うことにする。

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 (4.37) とスピンの自由度 2 を考慮し

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} 2D(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.51)$$

である。これに対しゾンマーフェルト展開 (Sommerfeld expansion) (C.2) [102] の2次までとると

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\mu} 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 2D'(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} 2D(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\mu} 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 2D'(\mu) \end{aligned} \quad (4.52)$$

ところで温度 $T = 0$ では $\mu = \epsilon_F$ なので、体積一定では電子密度は $n = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} 2D(\epsilon)d\epsilon$ である。したがって (4.52) は

$$\int_{\epsilon_F}^{\mu} D(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\mu) = 0 \quad (4.53)$$

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

$$\begin{aligned} (\mu - \epsilon_F)D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\epsilon_F) &= 0, \\ \therefore \mu &= \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} + \epsilon_F O\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^4\right) \end{aligned} \quad (4.54)$$

4.5.2 電子比熱のゾンマーフェルト展開

有限温度での単位体積当たりの内部エネルギー u は

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon 2D(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.55)$$

である。これにゾンマーフェルト展開 (C.2) を当てはめると、

$$\begin{aligned} u &\approx \int_{-\infty}^{\mu} \epsilon 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 2(D(\mu) + \mu D'(\mu)) \\ &= u_0 + \int_{\epsilon_F}^{\mu} \epsilon 2D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 (D(\mu) + \mu D'(\mu)) \end{aligned} \quad (4.56)$$

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、 T には依存しない。

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

$$u \approx u_0 + \epsilon_F 2D(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 (D(\epsilon_F) + \epsilon_F D'(\epsilon_F)) \quad (4.57)$$

最後に (4.54) を使うと、

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 D(\epsilon_F) + \epsilon_F O\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^4\right) \quad (4.58)$$

単位体積当たりの電子比熱は

$$c_{el} = \frac{\partial u}{\partial T} = \gamma T, \quad \gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 D(\epsilon_F) \quad (4.59)$$

で与えられる。

電子比熱と格子比熱

3次元の自由電子の場合、(4.37) から

$$D(\mathcal{E}_F) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} \epsilon_F^{1/2} = \frac{3n}{4\epsilon_F} = \frac{3n}{4k_B T_F} \quad (4.60)$$

これを用いると、電子比熱 (単位体積あたり) は

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} \quad (4.61)$$

通常の金属では室温で $T/T_F \ll 1$ なので、電子比熱は格子振動の比熱 ($c_{phonon} = 3nk_B$) に比べ十分小さい (1/100 程度)。

逆に低温では格子振動の比熱は T^3 なので、電子比熱が支配的になる。

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 (4.50) 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。

4.5.4 磁性

電子を理想フェルミ気体として扱った場合、磁性がでる (実は古典統計力学では磁性がでない)。

スピン自由度とバンド構造から、パウリ常磁性 (Pauli paramagnetism) が生じる。温度0では

$$\chi_P = 2\mu_0 \mu_B^2 D(\epsilon_F) \quad (4.62)$$

である (μ_0 : 真空透磁率; $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$: ボーア磁子)。

一方、軌道の量子化と電荷から、ランダウ反磁性 (Landau diamagnetism) が生じる。

$$\chi_L = -\frac{2}{3} \mu_0 (\mu_B^*)^2 D(\epsilon_F) \quad (4.63)$$

である ($\mu_B^* \equiv \frac{e\hbar}{2m_e^*}$ で、 m_e^* は金属中の電子の有効質量)。

どちらも金属電子のような非局在な電子系(遍歴電子系)の特性である。 $m_e = m_e^*$ のときは、 $\chi_L = -\frac{1}{3}\chi_P$ であるが、一般には金属中の有効質量は $m_e \neq m_e^*$ である。

鉄, コバルト, ニッケルなどのようにフェルミ面付近の状態密度が非常に大きい場合は、遍歴強磁性となる。

4.6 理想ボース気体

質量 m 、スピン 0(つまり $g_S = 1$) の自由ボース粒子からなる 3次元理想気体で、体積 V の中で粒子数 N というものを扱う。以下では、1粒子の ϵ_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 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

$$n = V^{-1} \sum_i \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) - 1} \quad (4.64)$$

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。

$$n = n_0 + n',$$

$$n_0 := \frac{1}{V(\exp(-\beta\mu) - 1)}, \quad n' := \int_0^\infty D(\epsilon) f_{\text{BE}}(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.65)$$

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ある。 $D(\epsilon)$ は 3次元では (4.37) の 1粒子状態密度である。さらに式 (4.40) から

$$n' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx \quad (4.66)$$

ここで

$$\phi(s, z) := \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx \quad (4.67)$$

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

$$n' = \lambda_{\text{th}}^{-3} \phi(3/2, z). \quad (4.68)$$

4.6.2 ボース・アインシュタイン凝縮 (BEC)

理想ボース気体のボース分布関数 (4.30) は粒子数の期待値なので 0 または正なので、化学ポテンシャルが満たすべき条件は、 $\mu \leq 0$ である。これから $0 \leq z = \exp(\beta\mu) \leq 1$ である。前節の (4.67) は z の増加関数である。また、この関数は $z = 1$ で ζ 関数 (付録 A.6) となる。

$$\phi(3/2, 1) = \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^\infty \frac{x^{3/2-1}}{\exp(x) - 1} dx = \zeta(3/2) = 2.612\dots \quad (4.69)$$

これから、 $\phi(3/2, z) \leq 2.612\dots$ である。したがって、(4.68) 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。

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、

$$\lambda_{\text{th}}^{-3} \left(\frac{T_C}{T} \right)^{3/2} \phi(3/2, z) \leq \lambda_{\text{th}}^{-3} \left(\frac{T_C}{T} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \approx n \quad (4.70)$$

で与えられる。したがって、

$$T_C = \lambda_{\text{th}}^2 T \left(\frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (4.71)$$

(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)。

化学ポテンシャル

(4.65) と (4.68) を整理すると

$$n = n_0 + \lambda_{\text{th}}^{-3} \phi(3/2, z) \quad (4.72)$$

両辺を n で割り、 $z = \exp(\beta\mu)$ と転移温度 (4.71) を使って書き換えると、

$$1 = \frac{1}{nV} \frac{z}{1-z} + \frac{\phi(3/2, z)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (4.73)$$

となる。これにより z (および μ) と T が結びつけられる。

1. $T > T_C$

$$\frac{\phi(3/2, z_0)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} = 1 \quad (4.74)$$

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、

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{nV} \frac{z_0}{1 - z_0} = 0 \quad (4.75)$$

つまり、体積無限大では (4.74) が解で、化学ポテンシャルは $\mu = \beta^{-1} \ln z_0$ で負である。また $n_0 = 0$ である。

2. $T < T_C$

$$\frac{\phi(3/2, z)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \leq \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} < 1 \quad (4.76)$$

($z = 1$ で等号) である。したがって、(4.73) は

$$1 \leq \frac{1}{nV} \frac{z}{1 - z} + \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}, \quad \therefore nV \left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}\right) \leq \frac{1}{z^{-1} - 1} \quad (4.77)$$

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

$$1 - z \approx (nVC)^{-1}, \text{ or } \mu \approx -\beta^{-1}(nVC)^{-1} \quad \left(C \equiv 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}\right) \quad (4.78)$$

ボース・アインシュタイン凝縮

$k = 0$ の最低エネルギー状態の粒子密度 n_0 の温度変化は

$$n_0 = \begin{cases} 0, & T > T_C \\ n(1 - (T/T_C)^{3/2}), & T \leq T_C \end{cases} \quad (4.79)$$

となり、 T_C 以下の温度では、 n_0 が有限な値を持つようになる。これを **ボース・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein Condensation, BEC)** [40] とよぶ。

T_C 以下の単位体積あたりの内部エネルギーは (4.42) と同様にして、

$$u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} \beta^{-1} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx \approx \frac{3}{2} \zeta(5/2) \beta^{-1} \lambda_{\text{th}}^{-3} \quad (4.80)$$

大分配関数の対数は、(4.78) から $z = \exp(\beta\mu) \approx 1$ という事、基底状態と励起状態の積分を分離し後者については (4.43) と同様に部分積分して、

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \sum_i \ln(1 - \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))) \\ &= - \ln(1 - z) + V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda_{\text{th}}^{-3} \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} dx \end{aligned} \quad (4.81)$$

ここで、

$$\frac{1}{z^{-1} \exp(x) - 1} \approx \frac{1}{\exp(x) - 1} + \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\exp(x) - 1} \right) (1 - z) \quad (4.82)$$

をつかうと

$$\ln \Xi \approx - \ln(1 - z) + \lambda_{\text{th}}^{-3} V [\zeta(5/2) - \zeta(3/2)(1 - z)] \quad (4.83)$$

さらに (4.78) を使うと、

$$\begin{aligned} \ln \Xi &\approx \lambda_{\text{th}}^{-3} V \zeta(5/2) + \ln(nVC) - \lambda_{\text{th}}^{-3} \zeta(3/2) (nC)^{-1}, \\ C &\equiv 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4.84)$$

この場合の大分配関数の対数は第 1 項の示量的な部分に、非示量的な補正項が加わっている。

圧力は

$$P = \beta^{-1} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \beta^{-1} \lambda_{\text{th}}^{-3} \zeta(5/2) + \beta^{-1} V^{-1} \quad (4.85)$$

T_C 以下では圧力の第一項は $T^{5/2}$ に比例し体積にはよらない。これは $\mathbf{k} = 0$ の最低エネルギー状態の粒子は圧力に寄与しないことの反映である。

等温体積弾性率 (bulk modulus) は

$$B := -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = (\beta V)^{-1} \quad (4.86)$$

となる。これは密度ゆらぎが発散することを意味する。現実には3次元ボース理想気体は相互作用が少しでも入ると別の状態になり、斥力相互作用では等温体積弾性率は有限の正の値をもつ。

4.6.3 理想ボース気体と調和振動子と光子

調和振動子

調和振動子の分配関数 (2.6) は、零点振動を別にすると理想ボース気体の大分配関数 (4.28) で $\mu = 0$ としたものに対応する。調和振動子のエネルギー固有値は $E = n\hbar\omega$ で $n = 0, 1, 2, \dots$ は粒子数と解釈できる。

ところで有限質量の粒子では**粒子数が保存²**するので、エネルギーと粒子数の期待値は独立で、したがって温度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は粒子数に対応する n は保存せず、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、理想ボース気体の大分配関数 (4.28) で $\mu = 0$ としたものに形式的には対応する。光子数の期待値 (3.30) も $\mu = 0$ のボース分布関数 (4.30) に対応する。この理由は光子は質量0で全エネルギーで相対論的で、また光子の反粒子は光子自身³でもある。このことから**光子数は保存しない**ので、化学ポテンシャルは $\mu = 0$ とすべきである。したがって低温になっても光子数が減少するだけでボース・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。

²粒子数保存は非相対論でのみ意味がある。質量に対して十分高エネルギーな相対論的領域では、電子・陽電子対の生成などが起きるので粒子数保存は無意味になる。この場合でも粒子数と反粒子数の差は保存する。

³このような反粒子がそれ自身であるような粒子は、ボソンでは光子、 π^0 中間子、 Z^0 ボソン、グルーオン、重力子などがある。フェルミオンではマヨラナフェルミオンと呼ばれるものがある。

4.7 *相互作用

まず相互作用がない場合の量子理想気体について振り返ってみる。波動関数を基底にとり、周期的境界条件をとったので、波数空間 \mathbf{k} で各基準振動は独立である。したがって、全体の大分配関数は各基準振動の大分配関数の積になる。また、平均自由行程は無有限大である。

外部ポテンシャルが入った場合も、それが周期的ならば Bloch の定理で状態はあらわせられ、散乱はおきない。

ただし電磁場の場合とは異なり、相互作用が入っていてもよく、その場合は通常平均自由行程は有限になる。

4.7.1 *フェルミオン

相互作用ポテンシャルがあっても、フェルミオン同士の散乱はエネルギーと運動量保存則を満たさないといけないことと、パウリの排他律により、実効的な散乱は著しく抑制される。

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(有効質量)、相互作用が短距離になり、散乱による寿命 τ が有限になる。

一方スピンは元のフェルミ粒子と同じで(電子準粒子では電荷も)、フェルミオンの**準粒子 (quasiparticle)** として振る舞う。

フェルミオン準粒子の散乱による寿命 [119] は

$$\frac{\hbar}{\tau} \approx \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (4.87)$$

で低温で発散し、さらにフェルミエネルギー付近では散乱による寿命 τ_k は発散する。

これらは、金属結晶中の電子およびホールをほぼ自由なフェルミ粒子としてあつかっても良い近似になる理由である。

2. 引力: 電子では引力でクーパー対を形成してボソンの振る舞い、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

レーザー冷却した極低温の原子気体、 ^{40}K , ^6Li など。

4.7.2 *ボソン

1. 斥力:

ボソンの3次元多体系では、わずかでも斥力相互作用が入ると、巨視的に位相が揃い、粘性の無い**超流動**となる。波数 $\mathbf{k} = 0$ の状態は位相の揃ったコヒーレント状態で、 $\mathbf{k} \neq 0$ については Bogoliubov 変換して変分、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 $\epsilon \propto |\mathbf{k}|$ というフォノンの分散関係となる(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: 巨視的には不安定になる。

3. 理想ボーズ気体に近い系

^4He は約 4.2K で液体、さらに低温 2.17 K で超流動となる。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。

1995年以降に見出されてレーザー冷却した極低温の原子気体、 ^{87}Rb [1], ^{23}Na [20], ^7Li などは弱く相互作用するボース気体の理論によくしたがう。但し粒子数が厳密に一定の(ミクロ)カノニカルアンサンブルに当たる。

空洞共振器に閉じ込められた光子は、分散関係から実効的に有限質量となる。さらに外部からのレーザーなどで定常状態だが理想ボーズ気体に非常に近い系とみなせる。このような系は [61] で報告された。粒子数については期待値が一定のグランドカノニカルアンサンブルとみなせる。

4.8 *統計力学での不可弁別性 (indistinguishable) の歴史

同種粒子の不可弁別性 (indistinguishable) は、実は量子力学以前に指摘されていた。ギブスのパラドックスは、異種気体を混合するとエントロ

ピーは増大するが、同種気体の場合にも同じ手順で計算するとエントロピーが増大してしまうという思考実験である [47, 48]。また同種粒子が区別可能とするとエントロピーが示量的でなくなることもギブスのパラドックスとよばれる。これらのパラドックスについての解決は、既に [47, 48] に一部出されていたが、ギブスは 1902 年の著書 [50] の Chapter XV で、“generic phase” という概念を導入した。これは同種粒子を置換して対称化した状態を同一視するというものである。対称化した “generic phase” では、パラドックスは起きない。量子力学の誕生以前に、ギブスが同種粒子の対称化に気づいたことは驚くべきことだが、彼が異なった粒子の混合の問題に取り組んでいたことがヒントになったのではないだろうか？

ギブスの “generic phase” の扱いは、のちの量子力学での置換 (4.5) と基本的に同じで、違いは量子力学では位相空間を h^3 の有限体積に離散化したことである。アインシュタインはギブスのパラドックスとそれに関する解決法を 1924,5 年時点では知らなかったらしい。実際 1924 年の論文 [39] の最後に、ギブスのパラドックスと同じ内容が、引用なしに述べられている。また、1925 年の論文 [40] で、ボースにしたがった統計を整理した後

「さまざまに異なった確率をもっているこれらの “配位” の数を数えたのでは、分子が事実上統計的に独立である場合のエントロピーを正しく与えることができない。したがって、(29a) 式はいまのところ理解できない仕方で、分子がお互いに影響しあっているのだという仮定をしていることを暗々に示している。」

(日本語訳は [122]) と述べている。これは後の粒子同士の交換対称化を先取りしているといえるが、反面ギブスの “generic phase” を把握してなかったともいえる。多体系の波動関数の置換に対しての対称性は、ディラックの 1926 年の論文 [27] で明示的に述べられた。しかしここでもギブスの研究についての言及はない。アインシュタインが波動関数の対称化に気づかなかったのは、おそらく彼の局所实在論の信念によるのではないだろうか？ 同種粒子の対称化をすると、「全体を部分に分けたときに、各部分は統計的に独立」と見なすことができなくなるためである。

なお、量子統計の理想気体は、(希薄で高温の) 古典極限で Maxwell-Boltzmann 分布になるが、この極限操作で置換対称性が生き残ることは [45] で詳しく議論されている。また相互作用ポテンシャルの影響も調べられている。

4.9 問題

- 1次元, 2次元の自由電子の状態密度を導出しなさい。
- 絶対温度0度の3次元の自由電子気体で, 以下のことを導きなさい。

(a) 内部エネルギー

$$u = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon 2D(\epsilon) d\epsilon = \frac{3}{5} n \epsilon_F \quad (4.88)$$

(b) 圧力

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} u = \frac{2}{5} n \epsilon_F \quad (4.89)$$

ここで, $u \equiv U/V$, $n \equiv N/V$

(c) 体積弾性率

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{5}{3} P = \frac{10}{9} u = \frac{2}{3} n \epsilon_F \quad (4.90)$$

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) ゾンマーフェルト展開 (C.2) を使って, 化学ポテンシャル μ 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

$$\epsilon_{\pm} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \pm \frac{g\mu_B B}{2} \quad (4.91)$$

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

$$\begin{aligned} n_{\pm} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D\left(\epsilon \mp \frac{1}{2}g\mu_B B\right) f_{\text{FD}}(\epsilon) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f_{\text{FD}}\left(\epsilon \pm \frac{1}{2}g\mu_B B\right) \end{aligned} \quad (4.92)$$

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

$$\begin{aligned} \chi_P &\equiv \frac{\mu_0 m}{B} \\ &= -\mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f'_{\text{FD}}(\epsilon) = \mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D'(\epsilon) f_{\text{FD}}(\epsilon) \end{aligned} \quad (4.93)$$

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

$$\chi_P = \mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2 D(\epsilon_F)}{2} \quad (4.94)$$

となる事を示しなさい。

- (d) ゾンマーフェルト展開を用いて、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 古典統計力学

この章では古典統計力学を扱う。一つはギブスのパラドックスとその解決を軸にした。他には波動の古典統計力学及びゆらぎを扱った。古典統計力学は連続変数での確率論であるので、定常性とは何か、変数変換にたいして確率分布はどう振る舞うかを確認する必要がある。そのため解析力学にたちもどり、まず Liouville の定理を説明する。

エネルギー等分配則に付いては、ハミルトニアンが対角な二次形式の和で表されない場合にも成立する、一般化されたエネルギー等分配則を説明する。

ギブスのパラドックスは、同種粒子を位相空間で置換したものを同一視すれば解決できる。ただし、統計力学における局所実在論は成り立たなくなる。

波動の古典統計力学では、低振動数で長波長のゆらぎが非常に大きくなる。この副産物としていくつかの物理量が境界条件に敏感になる。

5.1 古典統計力学に必要な解析力学

5.1.1 リウヴィル (Liouville) の定理

古典統計力学で扱う系の粒子数は非常に大きなもので、これらの粒子の運動を計算して追跡するのは原理的には可能だが、通常極めて困難なものである。そこで厳密な計算を諦め、これらの粒子の集団の統計的性質を調べることにする。

その前に、解析力学を使って一般的な性質を調べる。自由度の数を f とし、一般化された座標と運動量の一組 (正準変数) をとって $(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ とする。解析力学では正準変数が求まれば体系の力学的状態がきまる。正準変数の時間変化はハミルトンの正準方程式

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (5.1)$$

によって与えられる。

次の2つの関数を考えたとき、

$$\begin{aligned} u &= u(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) \\ v &= v(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) \end{aligned} \quad (5.2)$$

u と v のポアソン括弧を次の関係で定義する。

$$[u, v]_c := \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial u}{\partial q_i} \frac{\partial v}{\partial p_i} - \frac{\partial v}{\partial q_i} \frac{\partial u}{\partial p_i} \right) \quad (5.3)$$

ポアソン括弧に対して以下の性質が成り立つ。

$$[A, B + C]_c = [A, B]_c + [A, C]_c \quad (5.4a)$$

$$[aA, B]_c = a[A, B]_c \quad (5.4b)$$

$$[A, B]_c = -[B, A]_c \quad (5.4c)$$

$$[AB, C]_c = A[B, C]_c + [A, C]_c B \quad (5.4d)$$

$$[A, [B, C]_c]_c + [B, [C, A]_c]_c + [C, [A, B]_c]_c = 0 \quad (5.4e)$$

物理量 $A(p, q, t)$ の時間発展は、ポアソン括弧を用い、

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial A}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \frac{\partial A}{\partial t} = [A, H]_c + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (5.5)$$

となる。

$q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f$ を直交座標とする空間を体系の**位相空間 (phase space)** と呼ぶ。今後位相空間の無限小体積要素を

$$d\tilde{q}d\tilde{p} := dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 dp_2 \cdots dp_f \quad (5.6)$$

と表す。

各統計集団 (アンサンブル) の状態は、 $2f$ 次元の位相空間内の点で表される。位相空間内のアンサンブル全体の点の密度を $\rho(\tilde{q}, \tilde{p}; t)$ (これは負でない実数) として、このような ρ を確率密度関数 (probability density function) と呼ぶ。 ρ は定義から0または正の値をとるが、規格化については後述し、先に ρ の時間変化を調べる。

流体力学の連続の方程式は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0 \quad (5.7)$$

と言う形であるが、これを位相空間の ρ に当てはめて見る。今の場合、座標 \boldsymbol{x} に対応するものが q_i, p_i であり、 \boldsymbol{v} に対応するのは、その時間微分 \dot{q}_i, \dot{p}_i であるので、(5.7) は、

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] \\ &= \sum_i \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) + \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

となる。ところで、(5.1) から、

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$$

なので、(5.8) の第1項は恒等的に0となる。まとめると

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (5.9)$$

ところで、位相空間の軌道にそって考えると、 $\rho(\tilde{q}, \tilde{p}; t)$ は微小時間 δt 後に $\rho(\tilde{q} + \dot{\tilde{q}}\delta t, \tilde{p} + \dot{\tilde{p}}\delta t; t + \delta t)$ となるので、

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right)$$

であるので、(5.9) は

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (5.10)$$

となり、確率分布関数は位相空間の軌道に沿って不変である (**Liouville の定理**)。

なお、(5.9) を (5.1) を使って書き直すと、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0$$

これは、Poisson の括弧式を使うと

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]_c \quad (5.11)$$

(リウヴィル (Liouville) 方程式) となる。この形は量子統計力学の密度演算子と対応がつけやすい。

位相空間を、互いに正準変換で移れる2組の正準変数 (q_i, p_i) と (Q_i, P_i) で表すことを考える。 (q_i, p_i) 空間での体積要素と (Q_i, P_i) 空間での体積要素とは (多変数関数の変数変換により)、

$$\prod_i dQ_i dP_i = \left| \frac{\partial(Q_1, \dots, Q_f; P_1, \dots, P_f)}{\partial(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)} \right| \prod_i dq_i dp_i \quad (5.12)$$

で結ばれる。ここで、右辺の

$$\left| \frac{\partial(Q_1, \dots, Q_f; P_1, \dots, P_f)}{\partial(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)} \right| \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial Q_1}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial Q_1}{\partial q_f} & \frac{\partial Q_1}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial Q_1}{\partial p_f} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Q_f}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial Q_f}{\partial q_f} & \frac{\partial Q_f}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial Q_f}{\partial p_f} \\ \frac{\partial P_1}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial P_1}{\partial q_f} & \frac{\partial P_1}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial P_1}{\partial p_f} \\ \vdots & & & & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial P_f}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial P_f}{\partial q_f} & \frac{\partial P_f}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial P_f}{\partial p_f} \end{vmatrix} \quad (5.13)$$

は Jacobian と呼ばれるものである。無限小正準変換については、

$$\left| \frac{\partial(Q_1, \dots, Q_f; P_1, \dots, P_f)}{\partial(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)} \right| = 1 \quad (5.14)$$

を示すことができる。これも Liouville の定理の別の形である。

5.1.2 次元解析

位相空間の微小体積は Liouville の定理により正準変数のとり方によらない。しかし $dqdp$ は作用の物理次元 $[J \cdot s]$ を持つので、確率として解釈するには無次元化する必要がある。そこで、

$$\frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \quad (5.15)$$

を無次元化した体積要素¹としてとることにする。確率分布関数 ρ の規格化は

$$\int \rho \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} = 1 \quad (5.16)$$

¹ここではプランク定数 $h = 2\pi\hbar$ をつかったが、古典論の範囲では作用の次元を持つては良いので、(エントロピーなど) 不定性がある。

とする。このようにすると一般に物理量 $A(\tilde{q}, \tilde{p})$ の期待値は

$$[A] = \int \rho A(\tilde{q}, \tilde{p}) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \quad (5.17)$$

となる。

5.1.3 エントロピーと分配関数

(1.8) に対応する古典統計力学のエントロピーは

$$S = -k_B \int \rho \ln \rho \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \quad (5.18)$$

としてよい。

エントロピーをエネルギーの期待値

$$U = \int \rho H(\tilde{q}, \tilde{p}) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \quad (5.19)$$

が一定の条件で変分すると、

$$\rho = \frac{\exp(-\beta H(\tilde{q}, \tilde{p}))}{Z} \quad (5.20)$$

(カノニカルアンサンブル) が得られる。ここで Z は分配関数で、

$$Z = \int \exp(-\beta H(\tilde{q}, \tilde{p})) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \quad (5.21)$$

と表される。

5.2 古典統計力学の例

5.2.1 1次元調和振動子

1次元方向に運動する調和振動子のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 \quad (5.22)$$

ここで m は質量、 ω は角振動数である。

分配関数は

$$\begin{aligned}
 Z &= \int \int \exp\left(-\beta\left(\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2\right)\right) \frac{dqdp}{2\pi\hbar} \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta\frac{1}{2}m\omega^2q^2\right) dq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta\frac{1}{2m}p^2\right) dp \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{1}{\hbar\omega\beta} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (5.23)
 \end{aligned}$$

ここでガウス積分 (A.7) を使った。

1. 自由エネルギー

$$F = -\beta^{-1} \ln Z = \beta^{-1} \ln \beta \hbar\omega = k_B T \ln \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (5.24)$$

2. エネルギーの期待値

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \frac{1}{\hbar\omega\beta} \right) = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (5.25)$$

3. 平衡位置の期待値

$$[q] = Z^{-1} \int \int q \exp\left(-\beta\left(\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2\right)\right) \frac{dqdp}{2\pi\hbar} = 0 \quad (5.26)$$

である。一般に、調和振動子のハミルトニアンは q の偶関数なので、 q の奇関数の期待値は 0 になる。

4. 位置の分散

$$[(q - [q])^2] = [q^2] = \frac{\int q^2 \exp\left(-\beta\frac{1}{2}m\omega^2q^2\right) dq}{\int \exp\left(-\beta\frac{1}{2}m\omega^2q^2\right) dq} = \frac{k_B T}{m\omega^2} \quad (5.27)$$

5.2.2 単原子理想気体

相互作用のない単原子理想気体のハミルトニアンは

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 \quad (5.28)$$

体積 V 中での N 個の粒子の運動を考えると、分配関数は

$$\begin{aligned}
 Z &= \int \cdots \int \exp \left(-\beta \left(\frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 \right) \right) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\iiint dq_x dq_y dq_z \iiint \exp \left(-\beta \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} \right) dp_x dp_y dp_z \right]^N \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[V \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\beta \frac{p_x^2}{2m} \right) dp_x \right)^3 \right]^N \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N (2\pi m \beta^{-1})^{3N/2} = (V \lambda_{\text{th}}^{-3})^N \quad (5.29)
 \end{aligned}$$

(ここで、 λ_{th} は (4.41) で定義した熱的ド・ブROI波長である。)。するとヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = -\beta^{-1} \ln Z = -\beta^{-1} N \ln(V \lambda_{\text{th}}^{-3}) = -k_B T N \ln(V \lambda_{\text{th}}^{-3}) \quad (5.30)$$

ところが、(5.30) の自由エネルギーは示量的ではない。そこで分配関数にギブスの補正因子 $1/N!$ をいれて

$$Z = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp \left(-\beta \left(\frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 \right) \right) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{1}{N!} (V \lambda_{\text{th}}^{-3})^N, \quad (5.31)$$

Stirling の近似式 $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$ (A.7 節参照) を使い、自由エネルギーを計算しなおすと

$$F = -\beta^{-1} N (\ln(V \lambda_{\text{th}}^{-3}) - \ln N + 1) = \beta^{-1} N \left(\ln \left(\frac{N}{V} \lambda_{\text{th}}^3 \right) - 1 \right) \quad (5.32)$$

のように示量的になる。ギブスの補正因子の根拠は次節で述べる。

熱力学量

1. 内部エネルギー

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = 3N \frac{\partial \ln \lambda_{\text{th}}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N \beta^{-1} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (5.33)$$

つまり理想気体では内部エネルギーは体積にはよらない。

2. エントロピー

$F = E - TS$ より、

$$\begin{aligned} S &= \frac{E - F}{T} = Nk_B \left(-\ln \left(\frac{N}{V} \lambda_{\text{th}}^3 \right) + \frac{5}{2} \right) \\ &= Nk_B \left(-\ln(N/V) + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^2 N} + \frac{5}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.34)$$

なお、古典理想気体のエントロピーは低温高密度では負になることがある。この様な領域では量子性が効くので、現実にはエントロピーは0または正である。

3. 定積比熱

$$C_V = \left(\frac{\partial[E]}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk_B \quad (5.35)$$

4. 圧力

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \beta^{-1} N \frac{\partial \ln V}{\partial V} = Nk_B T \frac{1}{V} \quad (5.36)$$

これから理想気体の状態方程式 $PV = Nk_B T$ が導かれる。

5. エネルギーのゆらぎ

エネルギーの分散は、(1.35) から

$$[\Delta E^2] = -\frac{d[E]}{d\beta} = \frac{3}{2} N\beta^{-2} \quad (5.37)$$

さらに式(5.33)を使うと

$$\frac{[\Delta E^2]}{[E]^2} = \frac{2}{3N} \quad (5.38)$$

したがって、エネルギーのゆらぎとエネルギーの期待値の比は $1/\sqrt{N}$ のように振る舞い、マクロな系では無視できる。

6. マックスウェル・ボルツマンの速度分布

n 次元空間の理想気体のカノニカル分布から、運動量空間での分布関数は

$$f(\mathbf{p})d^n p = (2\pi m k_B T)^{-n/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{m k_B T}\right) d^n p \quad (5.39)$$

である。

特に3次元では

$$f(\mathbf{p})dp_x dp_y dp_z = (2\pi m k_B T)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

とあらわされる。直交座標系から球座標系で書き直し ($dp_x dp_y dp_z = p^2 dp d\Omega$; $d\Omega = \sin p_\theta dp_\phi dp_\theta$)、対称性を使うと、

$$f(p)dp = (2\pi m k_B T)^{-3/2} 4\pi p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) dp \quad (5.40)$$

マックスウェル・ボルツマンの速度分布の実験は Zartman (1931), Ko(1934) などで、電磁波の黒体放射より30年以上遅い。

7. 外場や相互作用ポテンシャルがある場合

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (5.41)$$

の気体の統計力学を簡単に述べる。自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピー、比熱や圧力の関係式はポテンシャルにより変わる。

しかし、ポテンシャルが座標のみによる場合は、古典統計力学では座標と運動量は交換するのでマックスウェル・ボルツマンの速度分布は変わらない。

量子効果の寄与が大きな場合、マックスウェル・ボルツマンの速度分布は当てはまらない。

5.2.3 2原子分子理想気体

2原子分子理想気体のハミルトニアンは、並進運動に重心のまわりの分子の回転運動をとりいれて

$$H = \sum_i \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right) \quad (5.42)$$

(I は慣性モーメント)である。並進運動の自由度と回転の自由度は独立である。1分子あたりの回転の自由度部分の分配関数は、自由度は2なので、

$$z_{\theta} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta}{2I} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2\theta}\right)\right) dp_{\theta} dp_{\phi} d\theta d\phi \quad (5.43)$$

である。まず p_{θ}, p_{ϕ} について積分、次に θ, ϕ について積分して

$$\begin{aligned} z_{\theta} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sqrt{2\pi I\beta^{-1}} \sqrt{2\pi I\beta^{-1} \sin^2\theta} d\theta d\phi \\ &= \frac{2\pi I\beta^{-1}}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\phi = \frac{2I\beta^{-1}}{\hbar^2} = \frac{2Ik_{\text{B}}T}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (5.44)$$

これから、全体の自由エネルギーは

$$F = \beta^{-1}N \left(\ln\left(\frac{N}{V}\lambda_{\text{th}}^3\right) - 1 - \ln\frac{2I\beta^{-1}}{\hbar^2} \right) = \beta^{-1}N \left(\ln\left(\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2I}\beta^{5/2}\right) - 1 \right) \quad (5.45)$$

熱力学量

1. 内部エネルギー

$$E = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N} = \frac{5}{2}N \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta}\right) = \frac{5}{2}N\beta^{-1} = \frac{5}{2}Nk_{\text{B}}T \quad (5.46)$$

理想気体では内部エネルギーは体積にはよらないが、単原子分子の時と係数が異なる。

2. 定積比熱

$$C_V = \left(\frac{\partial [E]}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{5}{2}Nk_{\text{B}} \quad (5.47)$$

3. 圧力

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = Nk_{\text{B}}T \frac{1}{V} \quad (5.48)$$

5.2.4 理想気体での準静的過程について

理想気体を（ピストンをゆっくり動かすなど）準静的に断熱変化させる過程は、粒子数とエントロピー一定での平衡状態で、単原子分子の場合は (5.34) から $VT^{3/2} = \text{一定}$ というポアソンの関係式（2原子分子では $VT^{5/2} = \text{一定}$ ）がなりたつ。量子性を考慮した統計力学では、準静的な断熱変化は外部ポテンシャルをゆっくり変化させることに対応し、量子力学の断熱定理 (adiabatic theorem) がつかえるのでエントロピーは変化しない。

準静的に等温膨張させる場合ではエントロピー変化がある。

5.3 エネルギー等分配則

エネルギー等分配の法則 (law of equipartition of energy) は、系の持つ自由度ごとに一定量のエネルギーが配分されるという古典統計力学の法則である。

理想気体のエネルギーの期待値 (5.33) について、 N 個の単原子分子は x, y, z 3 方向に運動の自由度を持っているので、単原子 1 つについては 1 自由度に $k_B T/2$ のエネルギーが配分されている。調和振動子 (5.25) のエネルギーの期待値についても、運動の自由度 1 つとポテンシャルの自由度 1 つにそれぞれ $k_B T/2$ のエネルギーが配分されている。一般に対角な二次形式の期待値は

$$[x^2] = \frac{\int x^2 \exp(-ax^2) dx}{\int \exp(-ax^2) dx} = \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2}}{\sqrt{\frac{\pi}{a}}} = \frac{1}{2a} \quad (5.49)$$

から計算できる。しかしハミルトニアンが対角な二次形式で表せない場合 (ポテンシャルではしばしば見られる)、次の一般化されたエネルギー等分配則が有用である。

一般化されたエネルギー等分配則

より一般的には、カノニカルアンサンブルに対しての期待値で

$$\left[p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right] = k_B T \delta_{ij}, \quad (5.50)$$

および

$$\left[q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right] = k_B T \delta_{ij}. \quad (5.51)$$

[109, 121] が成り立つ。ただし、ポテンシャルエネルギーは座標 q_j の変域の両端で $+\infty$ になるか、または周期的境界条件とする。

[説明]

$$\begin{aligned} \left[p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right] &= Z^{-1} \int \left(p_i \frac{\partial H(\tilde{q}, \tilde{p})}{\partial p_j} \right) \exp(-\beta H(\tilde{q}, \tilde{p})) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \\ &= Z^{-1} \int (-k_B T) \left(p_i \frac{\partial \exp(-\beta H(\tilde{q}, \tilde{p}))}{\partial p_j} \right) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \\ &= Z^{-1} k_B T \int \cdots \int \left([-p_i \exp(-\beta H(\tilde{q}, \tilde{p}))]_{p_j=-\infty}^{p_j=\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} dp_j \frac{\partial p_i}{\partial p_j} \exp(-\beta H(\tilde{q}, \tilde{p})) \right) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} \\ &= Z^{-1} k_B T \delta_{ij} \int \exp(-\beta H(\tilde{q}, \tilde{p})) \frac{d\tilde{q}d\tilde{p}}{(2\pi\hbar)^f} = k_B T \delta_{ij} \end{aligned} \quad (5.52)$$

3行目から4行目に移るときに部分積分を行った。 $d\tilde{p}(j)$ は $d\tilde{p}$ から dp_j をのぞいたものである。座標にも同様な計算を当てはめて一般化したエネルギー等分配則が示せた。[Q.E.D]

一般化されたエネルギー等分配則は、ハミルトニアンが座標や運動量の対角な二次形式でない場合にも当てはまる。ポテンシャルでは二次形式以外の形はしばしば見られる。運動量については通常は対角な二次形式の和 $\sum_i a_i p_i^2$ で書かれるので通常のエネギー等分配則と一般化されたエネルギー等分配則が一致する。しかし、特殊相対論では運動エネルギーに高次の項が存在するので、通常のエネギー等分配則は成立せず、一般化されたエネルギー等分配則を使うべきである。

古典的で非相対論的な場合でも、多重振り子の系 [63] (隣接質点間の距離が一定の拘束条件で、各質点は重力を受けるが、自由な回転はできるとした鎖状系) では、熱平衡でも各質点の平均運動エネルギーは等しくないこと (支点近くの質点の平均運動エネルギーが少なく、末端では過剰) が数値計算で示されている。変数変換して拘束条件を消去すると運動エネルギーに非対角項 $\sum_{i,j} b_{ij} p_i p_j$ がでるためである。

高分子 (ポリマー) をモデル化した freely jointed chain (隣接質点間の距離が一定の拘束条件で、自由な回転はできるとモデル化した鎖状系) [62] でも、熱平衡でも各質点の平均運動エネルギーは等しくないこと、特に末端部で過剰になることが数値計算で示されている。

一方、一般化されたエネルギー等分配則は両者でなりたっている。これは、運動エネルギーの非対角項の存在を考慮すると辻褃は合う。

一般化されたエネルギー等分配則は古典統計力学では重要な性質であるが、量子力学では成り立たない。ただし、量子的効果の強いものを拘束条件に置き換えて半古典近似する方法が有効な場合がある。

5.4 ギブスのパラドックス

ミクロな同種粒子が区別可能として古典統計力学で扱っていると、エントロピーが示量的でなくなり、同種気体でも混合エントロピー変化がおきる「ギブスのパラドックス」[47, 48]が現れる。このパラドックスは量子統計力学で解決されたが、ここで振り返ってみる。

熱力学の混合のエントロピーは理論的にも応用上でも重要なので詳しく説明する。

5.4.1 熱力学

理想気体のエントロピー

準静的過程のエントロピーの変化は、

$$dS = \frac{(d'Q)_T}{T} \quad (5.53)$$

準静的過程で、外から吸収する熱 $(d'Q)_T$ と外からの仕事 $(d'W)_T$ を用いて、内部エネルギーの変化は

$$dU = (d'Q)_T + (d'W)_T \quad (5.54)$$

気体や液体のような等方的で一様な物質を考えよう。準静的過程で、熱は $(d'Q)_T = TdS$ 、仕事は $(d'W)_T = -PdV$ なので、

$$TdS = dU + PdV \quad (5.55)$$

と表せる。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.56)$$

であるので、

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{T} dV \quad (5.57)$$

が得られる。

理想気体では、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ であることと、状態方程式 $PV = nRT$ を用いて

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \quad (5.58)$$

ここで、

1. 体積を V_0 に保ったままで温度を T_0 から T まで変える。
2. 次に温度を T に保って体積を V_0 から V まで変える。

という準静的過程をとる。またモルあたりの定積比熱を c_V とすると、

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{nc_V}{T} dT + \int_{V_0}^V \frac{nR}{V} dV \quad (5.59)$$

定積比熱が温度によらず一定とすると

$$S - S_0 = n \left(c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right) \quad (5.60)$$

さらに状態方程式から $PV/T = P_0V_0/T_0$ なので、

$$S - S_0 = n \left(c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{P_0V}{PV_0} \right) = n \left(c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} \right) \quad (5.61)$$

(理想気体で $c_V + R = c_p$ を使った)。

混合のエントロピー

ギブスは複数の種類の気体や液体の熱力学を扱った [47, 48]。そこで混合のエントロピーについて研究した。

2種類 (モル数 n_1, n_2) の理想気体を等しい温度 T , 圧力 P にしておく。体積を V_1, V_2 とすれば、

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (5.62)$$

この2種類の気体を壁を隔てて接触させ、間の壁を取り去ると混合する。全体の壁は断熱とすると内部エネルギーは変化せず、温度、圧力も変化しない。

同じ圧力と温度にある2種類の理想気体の混合に伴うエントロピー変化を計算するため、以下の2つの過程を考える。

1. まず、各々の気体を体積 $V_1 + V_2$ まで断熱自由膨張させる（これは準静的過程ではない）。この時温度は（断熱で仕事もないので内部エネルギーの変化がないことから）変化せず、圧力は

$$P_1 = P \frac{n_1}{n_1 + n_2}, P_2 = P \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5.63)$$

である。エントロピー変化は (5.61) を使って

$$\Delta S = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (5.64)$$

だけ増加する。

2. 次に図 5.1 のような半透膜をつかった仕組みで、準静的断熱過程で押し込む。

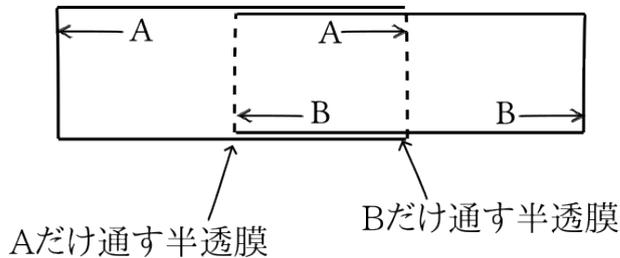


図 5.1: 半透膜を使った気体の混合

一方には気体 A(分子) だけを通すことのできる半透膜 (semipermeable membrane)、他方には B だけを通す半透膜が張られている。この場合、半透膜の性質により力の釣り合いがとれているので、この操作は仕事を必要としない。したがってこの過程では $d'Q = d'W = 0$ で、エントロピーも内部エネルギーも変化しない。したがって温度も変化しない。圧力は P である。

最終的なエントロピー変化は

$$\Delta S = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (5.65)$$

である。

ギブスのパラドックス: 混合のエントロピー

(5.65) 式は $n_1 = 0$ または $n_2 = 0$ の場合のみ $\Delta S = 0$ で、それ以外ではエントロピーは増加する。例えば $n_1 = n_2$ の場合、 $\Delta S = 2Rn_1 \ln 2$ となる。混合のエントロピー増大は気体の種類が異なることのみによる。

ところで、2種類の気体がまったく同一の場合は、 ΔS は常に0となる。もしも異なる気体の性質を連続的に近づけることができるなら、上記の考察とはあわない。

これを **ギブスの混合のパラドックス** (Gibbs Mixing paradox) という。

5.4.2 古典統計力学の示量性

古典統計力学で、同種粒子が区別可能として扱うと、理想気体の自由エネルギーは (5.30) のように示量的でなくなることを見た。内部エネルギー自体は示量的なので、エントロピーは示量的ではないということである。これもギブスのパラドックスとよばれる。

5.4.3 ギブスの “generic phase” と “specific phase”

ギブスのパラドックスについての解決は、既に [47, 48] に一部出されていたが、ギブスは1902年の著書 [50] の Chapter XV で、“generic phase” という概念を導入した。これは N 個の同種粒子を座標と運動量の位相空間で考えたときに、それぞれを置換したもの

$$\pi : \langle (q_1, p_1), \dots, (q_N, p_N) \rangle \rightarrow \langle (q_{\pi(1)}, p_{\pi(1)}), \dots, (q_{\pi(N)}, p_{\pi(N)}) \rangle \quad (5.66)$$

(置換 π は群をなし、 $N!$ 個ある) を同一視すると解釈できる [97]。元々の [50] の Chapter XV の原文を引用すると

“If two phases differ only in that certain entirely similar particles have changed places with one another, are they to be regarded as identical

or different phases? If the particles are regarded as indistinguishable, it seems in accordance with the spirit of the statistical method to regard the phases as identical.”

と粒子 (particle) の不可弁別性 (indistinguishable) ということと、粒子の場所の交換を結びつけている。また、同種粒子の交換で不変な状態を、次のように generic phase と呼んでいる。

“Our present purpose will often require us to use the terms *phases*, *density-in-phase*, *statistical equilibrium*, and other concerned terms on the supposition that phases are *not* altered by the exchange of places between similar particles. Some of the most important questions with which we are concerned have reference to phases thus defined. We shall call them phases determined by generic definitions, or briefly, generic phases.”

これにたいして、置換したものを異なると想定したものを “specific phase” と呼んでいる。“specific phase” と “generic phase” で計算したもの

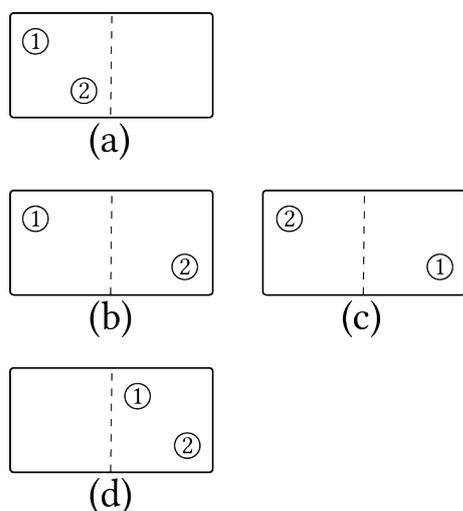


図 5.2: 2つの粒子での説明, generic phase では (b) と (c) を同一視する

には $N!$ の違いがあり、ギブスの補正因子とよばれる。この様な対称化した “generic phase” を前提にすれば、混合のパラドックスや示量性の問題は起きない。量子力学の誕生以前に、ギブスが同種粒子の対称化に気づいたことは驚くべきことだが、彼が異なった粒子の混合の問題に取り組んでいたことがヒントになったのではないだろうか？異種粒子を置換

操作をすると明らかに異なった状態になるが、同種粒子の置換操作では区別がつかない。

ボルツマンが統計力学を組み合わせ論 [10] で扱ったときにも、暗黙のうちはこの様な置換操作を行っていたらしい。ただしボルツマンはエネルギーを区分化したときの、置換操作に対して同一視とするとして扱っていたので、ギブスの粒子の対称化とは意味が異なる。

ギブスのパラドックス: 混合気体

熱力学の混合気体の扱いでは、半透膜を使った可逆過程で混合のエントロピーを求めた。ところで、半透膜をはさんでの異なる種類の粒子の相互の量子状態は直交することが示せる (文献 [113] の第5章2節)。同種類の分子の気体では量子状態が直交せず、半透膜は設定できないので、やはりギブスのパラドックスは生じない。

粒子の軌道

古典解析力学では、同種粒子でも軌道 (trajectory) が追跡できるので、区別可能という主張がある。しかしながら同種粒子の置換操作はハミルトニアンの正準変換の一つであるので、解析力学をもとに古典統計力学を定式化するには問題がない。

元の「軌道」に戻ると、同種粒子を (反) 交換した量子力学でも軌道らしいものは観測できる。霧箱や泡箱などによる飛来粒子の飛跡の観測である。不可能なのは、同種粒子の軌道を精密に観測することで個別に識別することである。実は古典統計力学でも、同種粒子の衝突前後で完全に識別しているとはいえない (Maxwell や Boltzmann の分子的混沌仮説)。

5.4.4 断熱自由膨張について

ギブスの混合のパラドックスで準静的でない断熱自由膨張でのエントロピー増大を使った。準静的でない断熱自由膨張は、レーザー冷却した原子系でトラップポテンシャルを急に切って運動量分布を計測する方法 (Time-of-Flight) にも対応する。ここでは準静的でない断熱自由膨張を近似的に量子統計力学的に説明してみる。簡単のため1次元で、サイズを2倍にする場合を扱う。粒子数は N とする。

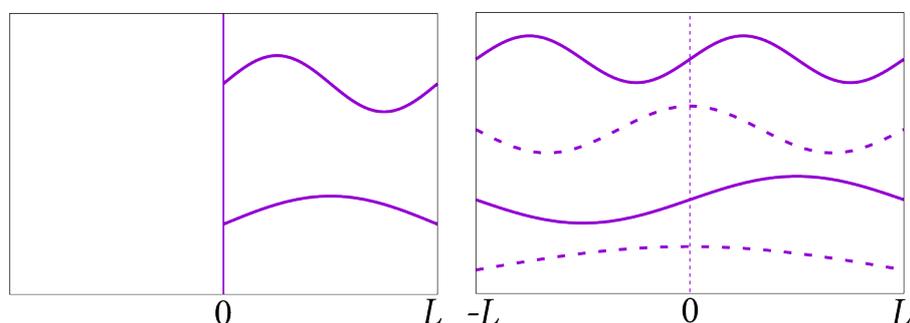


図 5.3: 断熱自由膨張。左: 膨張前, 右: 膨張後。: 膨張後の実線はパリティ奇、破線はパリティ偶の波動関数

図 5.3 のように断熱自由膨張前には $[0, L]$ の領域に固定境界条件での波動関数を取り、自由膨張後には $[-L, L]$ の領域に固定境界条件での波動関数を考える。もし自由膨張後で、空間反転 (パリティ) 奇の波動関数のみ扱うなら、自由膨張前とエネルギーもエントロピーも同一である。しかしパリティの偶奇を問わずに (エネルギー一定は理想気体では温度一定なので) 分配関数 Z' を計算すると、

$$\begin{aligned} Z' &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left[\int_{-L}^L dq_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) dp_x \right]^N \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left[2 \int_0^L dq_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) dp_x \right]^N = 2^N Z \quad (5.67) \end{aligned}$$

自由膨張後には、元の分配関数 Z の 2^N 倍になるので、エントロピーは $k_B N \ln 2$ だけ増加する。これは熱力学で理想気体の自由膨張を扱った場合と一致する。

5.5 波動の古典統計力学

Rayleigh-Einstein-Jeans の公式 (3.11) は、波動を古典統計力学で扱うと導出できるが短波長でエネルギーの発散があり不合理であった。しかし低振動数、長波長では波動を古典統計力学で扱うことが充分良い近似になる。

格子振動を波動として古典統計力学で扱うと、(短波長で格子間隔の限界があるので) エネルギーの発散は現れない。

しかし波動を統計力学的に扱くと、ゆらぎが(特に低振動数で長波長側で)大きいなど粒子系の統計力学とは異なる挙動を示す。

5.5.1 波動のエネルギーのゆらぎ

黒体放射を古典統計力学から導くと、各基準振動のエネルギーの期待値は、エネルギー等分配則から $2 \times \frac{1}{2} k_B T$ で、状態密度は

$$D(\omega)d\omega = 2 \times \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega = \frac{1}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega. \quad (5.68)$$

なので、

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \beta^{-1} d\omega \quad (5.69)$$

と表される。これは、Rayleigh-Einstein-Jeans の公式 (3.11) にほかならず、高振動数では破綻するが、低振動数 ($\beta\hbar\omega \ll 1$) ではかなり良い近似である。

黒体放射の中での、体積 V の領域でのエネルギーとそのゆらぎを考える。角振動数 $[\omega, \omega + d\omega]$ のエネルギーの期待値は、 $[E] = u(\omega, T)Vd\omega$ である。エネルギーの分散は、(1.35) から

$$[(\Delta E)^2] = -\frac{d[E]}{d\beta} = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \beta^{-2} d\omega = V \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} (u(\omega, T))^2 d\omega = \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} \frac{[E]^2}{V d\omega} \quad (5.70)$$

ゆらぎは、

$$\frac{\sqrt{[(\Delta E)^2]}}{[E]} = \frac{\pi}{\omega} \sqrt{\frac{c^3}{V d\omega}} \quad (5.71)$$

と低振動数で発散する。このゆらぎの発散は、古典的な領域のものであるので、量子効果とは関係しない。また(音響フォノンなど)波動現象一般にあてはまる。

次元によって状態密度が異なるので、その場合にも通用するように書くと、「体積 V 」(2次元では面積 S 、1次元では長さ L を代表させている)でのエネルギーは $[E] = VD(\omega)\beta^{-1}d\omega$ で、ゆらぎの2乗は

$$[(\Delta E)^2] = \frac{[E]^2}{VD(\omega)d\omega} \quad (5.72)$$

となる [120]。

5.5.2 1次元格子の結晶振動再考

1次元結晶は、実は統計力学的には不安定であるが、ゆらぎを例示することと、次元による違いを明確に出きることで説明してみる。

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。このハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{l=0}^{N-1} (p_l)^2 + \frac{1}{2} K \sum_{l=0}^{N-1} (u_l - u_{l+1})^2 \quad (5.73)$$

である。ここで u_l は l 番目の原子の平衡の位置からのずれ、 p_l は対応する運動量である。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 $u_{l+N} = u_l$, $p_{l+N} = p_l$ を満たすとする。

u_l と p_l は以下のポアソン括弧式を満たすとする。

$$[u_l, p_{l'}]_c = 1 \quad [u_l, u_{l'}]_c = [p_l, p_{l'}]_c = 0. \quad (5.74)$$

u_l と p_l をフーリエ (Fourier) 変換したものを

$$U_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(ikla) u_l, \quad P_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(-ikla) p_l \quad (5.75)$$

ととる。なお $U_k^\dagger = U_{-k}$, $P_k^\dagger = P_{-k}$ である。フーリエ逆変換は

$$u_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(-ikla) U_k, \quad p_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(ikla) P_k \quad (5.76)$$

とあらわされる。

周期的境界条件から $\exp(ikNa) = 1$ で、波数 k は

$$k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi n}{L}, \quad (n : \text{整数}) \quad (5.77)$$

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

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (5.78)$$

の範囲にとる。

ハミルトニアンについては、(5.76) から

$$\begin{aligned}
 \sum_{l=0}^{N-1} (p_l)^2 &= \frac{1}{N} \sum_{l=0}^{N-1} \left(\sum_{k'} \exp(ik'la) P_{k'} \right) \left(\sum_k \exp(ikla) P_k \right) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k+k')la) P_{k'} P_k \\
 &= \sum_k \sum_{k'} \delta_{k,-k'} P_{k'} P_k = \sum_k P_{-k} P_k \quad (5.79)
 \end{aligned}$$

同様に、

$$\sum_{l=0}^{N-1} (u_l - u_{l+1})^2 = \sum_k 2(1 - \cos ka) u_{-k} u_k \quad (5.80)$$

結局、ハミルトニアン (5.73) は

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{-\pi/a < k \leq \pi/a} \left\{ \frac{1}{2m} P_k^\dagger P_k + \frac{G(k)}{2} U_k^\dagger U_k \right\}, \\
 G(k) &= 2K(1 - \cos ka) = 4K \sin^2(ka/2) \quad (5.81)
 \end{aligned}$$

と各波数 k の独立な調和振動子の和の形に帰着する。波数 k に対応する角振動数は

$$\omega_k = \sqrt{\frac{G(k)}{m}} = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right| \quad (5.82)$$

ゆらぎ

1次元格子の振動にエネルギー等分配則を当てはめると、運動量については、

$$\left[P_k \frac{\partial H}{\partial P_k} \right] = \frac{1}{m} [P_k P_{-k}] = k_B T \quad (5.83)$$

と自然な挙動をする。

座標の振幅のゆらぎについては、波数空間でしらべると

$$\left[U_k \frac{\partial H}{\partial U_k} \right] = G(k) [U_k U_{-k}] = m\omega_k^2 [U_k U_{-k}] = k_B T \quad (5.84)$$

したがって

$$[U_k U_{-k}] = \frac{k_B T}{m \omega_k^2} \quad (5.85)$$

つまり座標の基準振動の振幅の2乗の期待値は低振動数、長波長で発散する。

なお、実空間では、隣接原子同士の距離の2乗の期待値は

$$\left[(u_i - u_{i+1}) \frac{\partial H}{\partial (u_i - u_{i+1})} \right] = K [(u_i - u_{i+1})^2] = k_B T \quad (5.86)$$

であり、振動数に対して特別な挙動は示してない。温度が上昇すると隣接原子同士のゆらぎが増大し、これによりポテンシャルの非線形な寄与が大きくなる。結果として熱膨張や結晶の融解が起きる。

5.6 古典統計力学と量子統計力学の境界

古典統計力学と量子統計力学の境界について簡単にまとめる。質量の小さい粒子ほど高温まで量子性が残る。特に光子の黒体放射では全温度領域で量子性が重要である。電子については、金属中の電子のように高密度では、室温でも量子性が重要である。

5.6.1 波動と振動

$\frac{h\omega}{k_B T} \ll 1$ の場合に古典極限となる。

波動の場合、角振動数 ω は波数 k の関数になり、次元によって状態密度が異なる。電磁場や音響型フォノンでは、長波長で低振動数の極限では古典統計力学が良い近似となる。

しかし、(どんな温度でも) 電磁場の黒体放射で高振動数まで古典統計力学を用いるとエネルギーが発散する。黒体放射の記述には全温度領域で量子力学が欠かせない。

5.6.2 理想気体の粒子

量子性は熱的ド・ブローイ波長 (4.41) と、粒子の平均間隔の比で決まる。

- 熱的ド・ブロイ波長 λ_{th} は、粒子の質量が軽く低温ほど長くなる。一方、粒子密度 n とすると、 D 次元では粒子の平均間隔は $n^{-1/D}$ になる。
- 銅、鉄、アルミニウムなど通常の金属では、価電子の密度が高く、室温でも $\lambda_{\text{th}} > n^{-1/3}$ で量子気体(フェルミ縮退)とみなせる。
- ^4He や ^3He では、原子の質量が電子の数千倍なので、量子効果が強く出るのは極低温になる。ただし量子効果による零点振動で常圧では固体にはならない(固体になるのは ^4He で 25 気圧以上, ^3He で 34 気圧以上)。

液体であっても, ^4He では 2.1K 以下でボース・アインシュタイン凝縮をおこし、超流動成分のエントロピーは 0 である。 ^3He では約 1K 以下でフェルミ縮退し、さらに低温の 1 – 2.6mK では p 波 3 重項のクーパー対を形成して超流動となる。

- 半導体や絶縁体では電子密度が大変低く、常温では古典統計気体とみなせる。

ただし、半導体界面で 2 次元電子気体が形成される場合、低温で量子性(量子ホール効果など)が強く見られる。

5.6.3 分子

分子では、電子の質量は原子核の質量に比べてはるかに小さいので、電子の運動と原子核の運動を近似的に分離して扱うことができる。電子の質量を m とし、原子核の質量を M とすると、

$$m/M \approx 10^{-3} - 10^{-5} \quad (5.87)$$

である。Born-Oppenheimer 近似によると、パラメーター

$$\kappa = (m/M)^{1/4} \quad (5.88)$$

を導入したとき、

$$\epsilon_{\text{rot}} \approx \kappa^2 \epsilon_{\text{vib}} \approx \kappa^4 \epsilon_{\text{el}} \quad (5.89)$$

となる。ここで、 ϵ_{el} は電子のエネルギー準位間隔、 ϵ_{vib} は分子振動のエネルギー準位間隔、 ϵ_{rot} は分子回転のエネルギー準位間隔である。これらは約 100 倍程度ずつ異なる。

2 原子分子理想気体で、回転の自由度のみ取り上げたのは、これによる。分子振動や電子遷移によるエネルギー準位間隔は大きいので、常温ではこの自由度は無視できる。ただし、塩素や臭素分子では分子振動の量子性の寄与が常温でも見られる。また水素分子では、定積モル比熱が $5R/2$ (300K) から $3R/2$ (50K) に減少するが、これは回転の自由度の量子性による。

高分子では、結合原子間の距離はほとんど変わらないが、C-C 単結合などでは分子内回転が起こり易く、高分子全体で屈曲性を示す。

5.6.4 磁性

古典統計力学と電磁気学の組み合わせでは、磁性は出てこないことが証明できる (Bohr[5]-van Leeuwen [110, 111] の定理)。

磁性は角運動量の量子化で初めて説明ができる。軌道角運動量だけでなく、スピンの量子化も重要である。特にスピンは相対論的量子力学から出てくる。

強磁性 (ferromagnetism)、常磁性 (paramagnetism)、反磁性 (diamagnetism)、反強磁性 (antiferromagnetism) などは元をたどればすべて量子効果である。

金属電子の磁性については、4.5.4 章で触れたが、絶縁体での局在スピン系 (ハイゼンベルクモデルやイジングモデル) について少し説明する。局在スピン系は、大元をたどると、ハバードモデルなどで、(二次摂動で) 電子が交換して元の位置に戻る過程で、スピン磁気相互作用が出てくる。

5.6.5 小まとめ

理想的には、量子統計力学で首尾一貫して扱うべきだが、古典極限がよく当てはまる領域では、古典統計力学で扱った方が計算が簡便になることがしばしばある。しかし古典統計力学で近似的に扱う場合でも、量子性の強い一部の自由度については拘束条件などといった形でとりいれる必要がある場合がある。

5.7 Liouville の定理などの意義

5.7.1 等重率の原理と Liouville の定理

いわゆる等重率の原理 (principle of equal weights) は、Liouville の定理と組み合わせて物理的意味がある。連続変数の確率分布は変数変換によって変わるので、等重率の原理は非自明になる。しかし Liouville の定理で正準変換で位相空間の体積不変なら、等重率の原理は意味がある。

量子調和振動子のようなエネルギー準位が離散的な場合には上記の問題は起きなかった。

5.7.2 断熱準静的変化と Liouville の定理

相互作用のある場合の断熱準静的変化の計算は難しいが、Liouville の定理を用いた一般論はできる。量子論への拡張も可能である。

5.8 *古典統計力学小史

統計力学の創始者は、マックスウエル、ボルツマン、ギブスの3名といえるだろう。

マックスウエルは気体分子の衝突について幾つかの仮定を置いて Maxwell 分布を導いた [75]。また詳細釣り合い [76] を提唱した。分子衝突で互いに相関がないという、分子的混沌仮説 (molecular chaos hypothesis) は [76] で導入されたが、その萌芽は [75] に見られた。また気体分子の平均自由行程や粘性を計算した。

ボルツマンは、マックスウエルの導出法の一般化に努力した。また、多粒子系の軌道を解析力学を使って座標と運動量の位相空間の密度 (分布関数) で表した。相互作用がある場合でも Maxwell-Boltzmann 分布が成立することを示した。時間平均とアンサンブル平均が等しいという「エルゴード仮説」もボルツマンが提案したものである。熱力学第2法則を示すのに H-定理 [9] を提案した。ボルツマンの H-定理 には Stosszahlansatz (衝突数仮定) が大事な役割を果たしているが、これはマックスウエルの molecular chaos hypothesis を洗練させたものである。ボルツマンの H-定理はロシュミットのパラドックス「時間反転対称的な力学から不可逆過程が導かれるはずはない」 [69] などの批判も受けた。ボルツマンの H-定理

は、煎じ詰めると Stosszahlansatz または molecular chaos hypothesis にいきつくが、この仮説はもっともらしいが、(時間反転対称性を破っており) 物理の基本原則からの導出は困難である。別個にボルツマンは、組合せ論的な方法を統計力学に導入した [10]。

ギブスは、複数種類の気体の熱力学 [47, 48](化学ポテンシャルの導入) から出発した。気体分子運動論より一般化した対象を扱うため、解析力学で統計力学を表現したこと、特に Liouville の定理の重要性を指摘した [49, 50] が、ボルツマンの研究を発展させたともいえる。ただし、エルゴード仮説には触れておらず、確率分布で議論を首尾一貫させている。ギブスは複数種類の気体の混合など研究し、同種粒子にあてはめて「ギブスのパラドックス」に気づき、解決法として同種粒子の対称化など提案した。

古典統計力学での同種粒子の対称化や indistinguishable は奇妙に思えるかもしれないが、マックスウエルの molecular chaos hypothesis やボルツマンの Stosszahlansatz からすると、粒子の衝突前後で同種粒子の軌道は追跡不能になる。

ギブスのパラドックスについて、時々「古典統計力学では解決できず、量子統計力学で解決された」という言い方が見られるが、これは誤りである。また、「古典統計力学でのギブスのパラドックスの解決は 20 世紀末」という解説もあるが、これは科学史におかしい。ギブスの generic phase の提案直後の約 30 年間に量子力学 (平行して統計力学) の急速の発展があり、統計力学の重要なポイントが継承されてなかったというのがより適切だろう。

5.9 問題

1. Bohr-van Leeuwen の定理

古典電磁場と古典統計力学に従う体系では、磁化や帯磁率が厳密に0であること (Bohr-van Leeuwen の定理) を示そう。

電場 \mathbf{E} , 磁場 \mathbf{B} 中の荷電粒子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p}_j - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_j))^2 + q\phi(\mathbf{r}_j) \right] \quad (5.90)$$

(\mathbf{A} はベクトルポテンシャル ($\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$), ϕ はスカラーポテンシャル ($\mathbf{E} = -\nabla\phi - \partial\mathbf{A}/\partial t$), m, q は粒子の質量と電荷) である。

- (a) ハミルトニアン (5.90) を使って分配関数を表しなさい。次に正準運動量について積分して Bohr-van Leeuwen の定理を証明しなさい。
- (b) ハミルトニアン (5.90) に粒子同士の相互作用 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ を加えたとき, Bohr-van Leeuwen の定理を証明しなさい。

第6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、密度演算子およびフォン・ノイマン (von Neumann) エントロピーを導入する。これらにより、交換しない物理量の相関、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、量子もつれ (エンタングルメント) や量子情報の基礎となる。この章の前半の密度演算子およびそれを用いたフォン・ノイマンエントロピーは、非平衡系でも少数多体系でも当てはまる。

6.1 アンサンブルと密度演算子

6.1.1 射影測定

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。射影測定に対応する演算子を \hat{P} とすると、

$$\hat{P}^2 = \hat{P} \quad (6.1)$$

となる。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) 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。

6.1.2 オブザーバブルと射影演算子と量子測定

オブザーバブル \hat{A} の固有状態を

$$\hat{A}|u_n\rangle = \lambda_n|u_n\rangle \quad (6.2)$$

とし、規格直交するようにとる。簡単のため固有状態に縮退は無いとするが、一般性を失わない。

$$\langle u_m|u_n\rangle = \delta_{m,n} \quad (6.3)$$

またこれらは完全性関係を満たす。

$$\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = \hat{1} \quad (6.4)$$

この時、

$$\hat{P}_n := |u_n\rangle\langle u_n| \quad (6.5)$$

と定義すると、 $(\hat{P}_n)^2 = (\hat{P}_n)$ なので、射影演算子である。また

$$\hat{P}_m\hat{P}_n = \delta_{m,n}\hat{P}_n \quad (6.6)$$

と互いに直交する射影演算子である。オブザーバブル \hat{A} は、

$$\hat{A} = \sum_n \lambda_n \hat{P}_n \quad (6.7)$$

とスペクトル分解できる。直交する射影演算子の和 $\hat{P}' := \hat{P}_1 + \hat{P}_2$ なども $(\hat{P}')^2 = \hat{P}'$ で射影演算子である。

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \quad \therefore \hat{P}(\hat{P} - \hat{1}) = 0 \quad (6.8)$$

から射影演算子の固有値は0または1である。

さらに、オブザーバブル \hat{B} の固有状態を

$$\hat{B}|v_m\rangle = \mu_m|v_m\rangle \quad (6.9)$$

とし、規格直交するようにとる。

$$\langle v_m|v_n\rangle = \delta_{m,n} \quad (6.10)$$

またこれらは完全性関係を満たす。

$$\sum_n |v_n\rangle\langle v_n| = \hat{1} \quad (6.11)$$

固有状態 $|u_n\rangle$ での \hat{B} の期待値は

$$\langle u_n|\hat{B}|u_n\rangle = \sum_m \langle u_n|\hat{B}|v_m\rangle\langle v_m|u_n\rangle = \sum_m \mu_m |\langle u_n|v_m\rangle|^2 \quad (6.12)$$

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

$$|\langle u_n|v_m\rangle|^2 \geq 0 \quad (6.13)$$

で、また

$$\sum_m |\langle u_n|v_m\rangle|^2 = \sum_m \langle u_n|v_m\rangle\langle v_m|u_n\rangle = \langle u_n|u_n\rangle = 1 \quad (6.14)$$

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

6.1.3 混合アンサンブルと密度演算子

射影測定で得られる量子状態で、縮退が無い状態を純粋状態とよぶ。しかし物理状態を純粋状態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

純粋状態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

$$w_j \geq 0, \sum_j w_j = 1 \quad (6.15)$$

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、

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_j w_j \langle v_j|\hat{A}|v_j\rangle \\ &= \sum_j \sum_n w_j \langle v_j|\hat{A}|u_n\rangle\langle u_n|v_j\rangle = \sum_j \sum_n w_j |\langle v_j|u_n\rangle|^2 \lambda_n \end{aligned} \quad (6.16)$$

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

$$\hat{\rho} := \sum_j w_j |v_j\rangle\langle v_j| \quad (6.17)$$

という密度演算子 [112, 113] を導入する。密度演算子を使うと、物理量の期待値は

$$[\hat{A}] = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}) \quad (6.18)$$

と表すことができる。実際、トレース (trace) の性質 (F.82) の $\text{tr}(|\alpha\rangle\langle\beta|) = \langle\beta|\alpha\rangle$ 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。トレースを使うと、特定の行列表示によらなくなり、便利である。

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

$$(\hat{\rho})^\dagger = \hat{\rho} \quad (6.19)$$

2. 正值性

任意の状態ベクトル $|\phi\rangle$ にたいし

$$\langle\phi|\hat{\rho}|\phi\rangle \geq 0 \quad (6.20)$$

3. 総和性

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (6.21)$$

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、(6.19), (6.20), および (6.21) 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

$$\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U} \quad (6.22)$$

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

$$\langle \phi | (\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U}) | \phi \rangle = \langle \phi' | \hat{\rho} | \phi' \rangle \geq 0, \quad (|\phi'\rangle = \hat{U} |\phi\rangle) \quad (6.23)$$

が成り立つ。最後にトレースの性質 (F.1.6) の $\text{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{A})$ をつかって、

$$\text{tr}(\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U}) = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{U} \hat{U}^\dagger) = \text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (6.24)$$

が示される。以上から (6.19), (6.20), (6.21) を満たしている。

密度演算子の混合 (convex)

密度演算子の集合 $\hat{\rho}_i$ を実係数の組 $\lambda_i > 0, \sum_i \lambda_i = 1$ で線型結合した

$$\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i \quad (6.25)$$

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

$$\langle \phi | (\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i) | \phi \rangle = \sum_i \lambda_i \langle \phi | \hat{\rho}_i | \phi \rangle \geq 0 \quad (6.26)$$

が成り立つ。また、

$$\text{tr}(\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i) = \sum_i \lambda_i \text{tr}(\hat{\rho}_i) = \sum_i \lambda_i = 1 \quad (6.27)$$

なので、密度演算子の性質を満たしている。

注意: 密度演算子の混合は、状態ベクトルの重ね合わせとは異なる。

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 (付録 F.1.5 と付録 F.1.6 参照)

$$\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B \quad (6.28)$$

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、

$$(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B)^\dagger = \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B \quad (6.29a)$$

$$\text{tr}(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B) = \text{tr}(\hat{\rho}_A)\text{tr}(\hat{\rho}_B) = 1 \quad (6.29b)$$

$$\langle \chi | \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B | \chi \rangle \geq 0 \quad (6.29c)$$

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 $\hat{\rho}$ 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

$$\hat{\rho}^A := \text{tr}_B(\hat{\rho}) = \sum_j (\hat{I}_A \otimes \langle j|_B) \hat{\rho} (\hat{I}_A \otimes |j\rangle_B) \quad (6.30)$$

($|j\rangle_B$ は部分空間 V_B の正規直交基底) は、ヒルベルト空間 V_A の密度演算子である。

6.1.4 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

$$w_j = \begin{cases} 1 & j = n \text{ の時} \\ 0 & j \neq n \text{ の時} \end{cases} \quad (6.31)$$

と表されるので、

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \quad (6.32)$$

という素射影演算子¹としての性質を持つ。今後、密度演算子で (6.32) 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

$$\hat{\rho}(\hat{\rho} - 1) = 0 \quad (6.33)$$

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

$$\text{tr}(\hat{\rho}^2) \leq \text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (6.34)$$

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 $\text{tr}(\hat{\rho}^2)$ 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

$$\lambda_1 \hat{\rho}_1 + \lambda_2 \hat{\rho}_2 \quad (6.35)$$

は純粋状態ではない。

6.2 エントロピー

統計力学におけるギブス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、フォン・ノイマン (von Neumann) エントロピー [113] を導入する。密度演算子 $\hat{\rho}$ で記述される量子系に対し、フォン・ノイマンエントロピーは以下のように定義される。

$$S(\hat{\rho}) := -k_B [\ln \hat{\rho}] = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (6.36)$$

¹射影演算子 \hat{P} は $\hat{P}^2 = \hat{P}$ を満たすが、縮退がある場合は $\text{tr}(\hat{P}) \neq 1$ である。

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

$$S(\hat{\rho}) \geq 0 \quad (6.37)$$

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

$$S(\hat{\rho}) \leq \ln N \quad (6.38)$$

4. エントロピーはユニタリー変換で不変である。

$$S(\hat{U}^\dagger \hat{\rho} \hat{U}) = S(\hat{\rho}) \quad (6.39)$$

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

$$S\left(\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i\right) \geq \sum_i \lambda_i S(\hat{\rho}_i) \quad (6.40)$$

6. エントロピーは独立系に対して加法的である。

$$S(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B) = S(\hat{\rho}_A) + S(\hat{\rho}_B) \quad (6.41)$$

7. 劣加法性 (subadditive) (Araki and Lieb(1970))[2]

$$S(\hat{\rho}_{AB}) \leq S(\hat{\rho}_A) + S(\hat{\rho}_B) \quad (6.42)$$

(等号は、系 A と B に相関が無い (uncorrelated) とき)

なお右辺では、系 AB の密度演算子 $\hat{\rho}_{AB}$ の、部分系 B にたいする部分トレースをとったものを $\hat{\rho}_A := \text{tr}_B(\hat{\rho}_{AB})$ とし、部分系 A にたいする部分トレースを $\hat{\rho}_B := \text{tr}_A(\hat{\rho}_{AB})$ としている。

8. 強劣加法性 (Lieb and Ruskai (1973))[67]

$$S(\hat{\rho}_{ABC}) + S(\hat{\rho}_B) \leq S(\hat{\rho}_{AB}) + S(\hat{\rho}_{BC}) \quad (6.43)$$

6.2.1 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 $\hat{\rho} := \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B$ とした時、

$$\ln \hat{\rho} = \ln \hat{\rho}_A \otimes \hat{I}_B + \hat{I}_A \otimes \ln \hat{\rho}_B \quad (6.44)$$

であるので、

$$\begin{aligned} S/k_B &= -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \\ &= -\text{tr}((\hat{\rho}_A \ln \hat{\rho}_A) \otimes \hat{\rho}_B + \hat{\rho}_A \otimes (\hat{\rho}_B \ln \hat{\rho}_B)) \\ &= -(\text{tr}(\hat{\rho}_A \ln \hat{\rho}_A) + \text{tr}(\hat{\rho}_B \ln \hat{\rho}_B)) \\ &= (S_A + S_B)/k_B \end{aligned} \quad (6.45)$$

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

$$[f(\hat{\rho})] = \text{tr}(\hat{\rho} f(\hat{\rho})) \quad (6.46)$$

を考える。独立な任意の2つの系の合成系について、加法

$$[f(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B)] = [f(\hat{\rho}_A)] + [f(\hat{\rho}_B)] \quad (6.47)$$

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

$$f(\hat{X}\hat{Y}) = f(\hat{X}) + f(\hat{Y}) \quad (6.48)$$

でなければならない。したがって

$$f(\hat{X}) \propto \ln \hat{X} \quad (6.49)$$

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。

6.2.2 エントロピーの凸性と安定性

エントロピーの凸性 (6.40) 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。さらにルジャンドル (Legendre) 変換が行える。複数のアンサンプルを重ね合わせると、エントロピーは一般に増大する。

6.2.3 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 (6.39) 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。

6.2.4 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。

6.3 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。

6.3.1 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

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (6.50)$$

というフォン・ノイマン方程式で与えられる。ハイゼンベルクの運動方程式と形は似ているが、フォン・ノイマン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。フォン・ノイマン方程式は、解析力学や古典統計力学のリウヴィル(Liouville)方程式(5.11)に対応し、量子リウヴィル方程式ともよばれる。

特にハミルトニアンが時間に依存しない場合、

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t/\hbar) \quad (6.51)$$

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。

6.3.2 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)** [53] 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} で測定する。また、 \hat{A} は以下のようにスペクトル分解できるとする。

$$\hat{A} = \sum_k a_k \hat{P}_k \quad (6.52)$$

ここで \hat{P}_k は、 \hat{A} の固有値 a_k に対応する射影演算子で互いに直交する ($\hat{A}\hat{P}_k = \hat{P}_k\hat{A} = a_k\hat{P}_k$, $\hat{P}_k\hat{P}_l = \delta_{k,l}\hat{P}_k$)。すると射影測定後に、 k 状態という結果が得られる時の密度演算子は

$$\hat{\rho}'_k = \frac{\hat{P}_k \hat{\rho} \hat{P}_k}{\text{tr}(\hat{\rho} \hat{P}_k)} \quad (6.53)$$

となる²[71]。

射影測定後の測定結果が知られていない場合の密度行列は

$$\hat{\rho}' = \sum_k \hat{P}_k \hat{\rho} \hat{P}_k \quad (6.54)$$

と表される。この過程でエントロピーは減少しない (文献 [113] の第5章3節)。

$$S(\rho') \geq S(\rho) \quad (6.55)$$

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。

6.4 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。

²この射影演算子は縮退があっても良い

6.4.1 カノニカルアンサンブル

平均エネルギー一定

$$[\hat{H}] = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = U \quad (6.56)$$

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、

$$S' = k_B \left(-\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) - \beta(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) - U) - \gamma(\text{tr}(\hat{\rho}) - 1) \right) \quad (6.57)$$

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

$$\delta S' = -k_B \text{tr}(\delta\hat{\rho}(\ln \hat{\rho} + \hat{1} + \beta\hat{H} + \gamma)) = 0 \quad (6.58)$$

である (ここで (6.99) 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

$$\hat{\rho} = \exp(-\beta\hat{H} - \gamma - \hat{1}) \quad (6.59)$$

の時である。

2. 次に β に関する変分から

$$\delta S' = -k_B \delta\beta(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) - U) = 0 \quad (6.60)$$

これが任意の $\delta\beta$ にたいして成り立つためには

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = U \quad (6.61)$$

でなければならない。

3. 最後に γ に関する変分から

$$\delta S' = -k_B \delta\gamma(\text{tr}(\hat{\rho}) - 1) = 0 \quad (6.62)$$

したがって

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (6.63)$$

でなければならない。

式 (6.59) で γ は規格化条件により消去できて、最終結果は

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}), \quad Z := \text{tr}(\exp(-\beta \hat{H})) \quad (6.64)$$

ここで、パラメータ β が残っているが、これは (6.61) 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

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (6.65)$$

と比較すると、パラメータ β は、

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (6.66)$$

と熱力学的温度と関係づけられる。(6.64) 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 (6.64) 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

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (6.67)$$

で定義する。式 (6.57) に (6.64) を代入すると、 $\ln(\hat{\rho}) = -\beta \hat{H} - \ln Z$ より、

$$S = k_B(\beta U - \beta F) = \frac{1}{T}(-F + U), \therefore F = U - TS \quad (6.68)$$

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

$$[\hat{A}] = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = Z^{-1} \text{tr}(\exp(-\beta \hat{H}) \hat{A}) \quad (6.69)$$

である。

特に、

$$[\hat{H}] = Z^{-1} \text{tr}(\exp(-\beta \hat{H}) \hat{H}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) \quad (6.70)$$

である。

6.4.2 グランドカノニカルアンサンブル

平均エネルギーが

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = U \quad (6.71)$$

で、平均個数

$$\text{tr}(\hat{\rho}\hat{N}) = N \quad (6.72)$$

および規格化条件 $\text{tr}(\hat{\rho}) = 1$ 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。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

$$S = k_B \left(-\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) - \beta(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) - U) - \gamma(\text{tr}(\hat{\rho}) - 1) + \beta\mu(\text{tr}(\hat{\rho}\hat{N}) - N) \right) \quad (6.73)$$

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、

$$\text{tr}(\delta\hat{\rho}((\ln \hat{\rho} + 1) + \beta\hat{H} - \beta\mu\hat{N} + \gamma)) = 0 \quad (6.74)$$

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

$$\hat{\rho} = \exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}) - \gamma - 1) \quad (6.75)$$

の時である。さらに規格化条件を考慮して、

$$\hat{\rho} = \Xi^{-1} \exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})) \quad (6.76)$$

ここで、 Ξ は

$$\Xi := \text{tr}(\exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}))) \quad (6.77)$$

で定義され、これを大分配関数と呼ぶ。密度演算子 (6.76) 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、

$$[\hat{H}] - \mu[\hat{N}] = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln \Xi) \quad (6.78)$$

および

$$[\hat{N}] = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial\mu}(\ln \Xi) \quad (6.79)$$

である。

6.5 密度演算子の応用

密度演算子は量子系の統計力学を形式的に扱うには有用である。量子力学の観測問題の基礎づけとなる。レーザーなど量子光学を記述するにも重要である。最近では量子もつれ (entanglement) など量子情報の基礎となる。相互作用のある量子多体問題の変分近似の基礎にもなる。

線型応答でしばしば使われる久保公式 [65] は、平衡系の密度演算子を摂動論的に扱って得られる。

6.5.1 線型応答理論と久保公式

外場 $\delta\hat{H}(t) = -\hat{A}F(t)$ による物理量 \hat{B} の線型応答 $\text{tr}(\delta\hat{\rho}(t)\hat{B})$ は、応答関数を $\phi_{BA}(t)$ とすると

$$\begin{aligned}\text{tr}(\delta\hat{\rho}(t)\hat{B}) &= \int_{-\infty}^t \phi_{BA}(t-t')F(t')dt', \\ \phi_{BA}(t) &:= -\frac{1}{i\hbar}\text{tr}([\hat{A}, \hat{\rho}_0]\hat{B})\end{aligned}\quad (6.80)$$

となる。

[導出]

1. ある系が時間 t について $t = -\infty$ で熱平衡状態であるとし、その時点で系に外場は印可されてないとする。時間 t に依存する外場 $\delta\hat{H}(t)$ を考えると、系のハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_0 + \delta\hat{H}(t) \quad (6.81)$$

ここで \hat{H}_0 は外場がないときの系のハミルトニアンで、時間によらないとする。外場は次のように表せるとする。

$$\delta\hat{H}(t) = -\hat{A}F(t) \quad (6.82)$$

ここで \hat{A} は時間を含まない演算子で、 $F(t)$ は

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} F(t) = 0$$

という関数である。

2.

$$\hat{\rho}_{\text{total}} = \hat{\rho}_0 + \delta\hat{\rho}(t) \quad (6.83)$$

系全体の時間発展はフォン・ノイマンの式 (6.50)

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{\text{total}}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}_{\text{total}}]$$

であらわせられる。 $\delta\hat{\rho}(t)$ は外場に対応する密度演算子であり、下記を満たすものでなければならない。

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \delta\hat{\rho}(t) = 0$$

外場に関する $\delta\hat{H}(t), \delta\hat{\rho}(t)$ は、それぞれの $\hat{H}_0, \hat{\rho}_0$ に比べ十分に小さいとして、2次以上の項を無視すると以下が得られる。

$$i\hbar \frac{\partial \delta\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}_0, \delta\hat{\rho}] + [\delta\hat{H}_0, \hat{\rho}_0] \quad (6.84)$$

さらに、 $\delta\hat{\rho}$ を以下のように表現しなおす。

$$\delta\bar{\rho}(t) := \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \delta\hat{\rho}(t) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \quad (6.85)$$

すると、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \delta\bar{\rho}}{\partial t} &= [\delta\bar{H}, \hat{\rho}_0], \\ \delta\bar{H}(t) &= \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \delta\hat{H}(t) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (6.86)$$

よって、

$$\delta\bar{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\delta\bar{H}(t'), \hat{\rho}_0] dt' \quad (6.87)$$

まとめて

$$\delta\hat{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \exp\left(\frac{-i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}\right) [\delta\hat{H}(t'), \hat{\rho}_0] \exp\left(\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}\right) dt' \quad (6.88)$$

3. 状態 $\hat{\rho}_{\text{total}}(t)$ について時間によらない物理量 \hat{B} の期待値は

$$\text{tr}(\hat{\rho}_{\text{total}}(t)\hat{B}) = \text{tr}(\hat{\rho}_0\hat{B}) + \text{tr}(\delta\hat{\rho}(t)\hat{B}) \quad (6.89)$$

外場 $\delta\hat{H}(t) = -\hat{A}F(t)$ として、さらに tr 内の演算子は循環的に順序を変えることができることを使うと

$$\begin{aligned} \text{tr}(\delta\hat{\rho}(t)\hat{B}) &= \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left(\int_{-\infty}^t \exp \left(\frac{-i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar} \right) [\hat{A}, \hat{\rho}_0] \exp \left(\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar} \right) F(t') dt' \hat{B} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{tr} \left(\exp \left(\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar} \right) \hat{B} \exp \left(\frac{-i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar} \right) [\hat{A}, \hat{\rho}_0] F(t') \right) dt' \end{aligned} \quad (6.90)$$

となる。さらに

$$\bar{\hat{B}}(t-t') := \exp \left(\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar} \right) \hat{B} \exp \left(-\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar} \right) \quad (6.91)$$

と表現しなおすと、

$$\text{tr}(\delta\hat{\rho}(t)\hat{B}) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \text{tr} \left([\hat{A}, \hat{\rho}_0] \bar{\hat{B}}(t-t') \right) F(t') dt' \quad (6.92)$$

6.5.2 Lindblad 方程式

開放量子系で密度演算子の時間発展を記述する Lindblad 方程式も同様。

6.5.3 量子もつれ

量子もつれ (quantum entanglement) は、量子力学と局所实在論との相克 (EPR パラドックス) に触発され提案され、その後量子情報などに応用されていった。当初は全体が純粋状態の場合の量子もつれを扱っていたが、ノイズがある場合を扱うため混合状態まで拡張された。

状態空間 V_A, V_B をとり、その直積空間 $V_A \otimes V_B$ での密度演算子 $\hat{\rho}$ を考える。

純粋アンサンブル

密度演算子 $\hat{\rho}$ が純粋アンサンブル ($\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$) の場合で、さらに

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^A \otimes \hat{\rho}^B \quad (6.93)$$

とテンソル積に分解できるとき、分離可能 (separable) という。

それ以外の場合を量子もつれ状態という。

エンタングルメントエントロピー

純粋アンサンブルの量子もつれの度合いの指標としてエンタングルメントエントロピーがある。部分系 B について部分トレースをとったものを $\hat{\rho}^A := \text{tr}_B(\hat{\rho})$ とする。これにたいするフォン・ノイマンエントロピー

$$-k_B \text{tr}_A(\hat{\rho}^A \ln(\hat{\rho}^A)) \quad (6.94)$$

は、分離可能なら 0、それ以外では正となるので、量子もつれの度合いの指標となる。これをエンタングルメントエントロピーとよぶ。

混合アンサンブル

密度演算子 $\hat{\rho}$ が混合アンサンブルに当たる場合、テンソル積の convex, つまり

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i \hat{\rho}_i^A \otimes \hat{\rho}_i^B, \quad (w_i : \text{real}, w_i \geq 0, \sum_i w_i = 1) \quad (6.95)$$

と分解できるとき、分離可能 (separable) という。

それ以外の場合を量子もつれ状態という。

混合アンサンブルにたいしては、エンタングルメントエントロピーは量子もつれの指標とはならない。

6.6 密度演算子の限界

しかし、自由度が無限大ではユニタリー同値でない表現が無数にある。これを記述するにはフォン・ノイマン環または C^* -環が必要になる。

6.7 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

$$\ln(\hat{X}) = \ln(\hat{I} + (\hat{X} - \hat{I})) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} (\hat{X} - \hat{I})^n \quad (6.96)$$

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、フォン・ノイマンエントロピー

$$S = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (6.97)$$

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.

$$\frac{d}{dt} \text{tr}(\ln(\hat{X}(t))) = \text{tr} \left((\hat{X}(t))^{-1} \left(\frac{d\hat{X}(t)}{dt} \right) \right) \quad (6.98)$$

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.

$$\frac{d}{dt} \text{tr}(\hat{X}(t) \ln(\hat{X}(t))) = \text{tr} \left(\left(\frac{d\hat{X}(t)}{dt} \right) (\ln(\hat{X}(t)) + \hat{I}) \right) \quad (6.99)$$

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

$$S(\lambda_1 \hat{\rho}_1 + \lambda_2 \hat{\rho}_2) \geq \lambda_1 S(\hat{\rho}_1) + \lambda_2 S(\hat{\rho}_2) \quad (6.100)$$

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

$$S\left(\sum_i \lambda_i \hat{\rho}_i\right) \geq \sum_i \lambda_i S(\hat{\rho}_i) \quad (6.101)$$

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 (6.44) をしめそう。

- (a)

$$\hat{X}_A \otimes \hat{Y}_B = (\hat{X}_A \otimes \hat{I}_B)(\hat{I}_A \otimes \hat{Y}_B) \quad (6.102)$$

とあらわされることを確認する。また、

$$[(\hat{X}_A \otimes \hat{I}_B), (\hat{I}_A \otimes \hat{Y}_B)] = 0 \quad (6.103)$$

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、

$$\ln(\hat{X}\hat{Y}) = \ln \hat{X} + \ln \hat{Y} \quad (6.104)$$

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

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) \quad (6.105)$$

ということを用いる。

- (c) ベキ展開可能な関数 f に対して、

$$f(\hat{X}_A \otimes \hat{I}_B) = f(\hat{X}_A) \otimes \hat{I}_B, f(\hat{I}_A \otimes \hat{Y}_B) = \hat{I}_A \otimes f(\hat{Y}_B) \quad (6.106)$$

を示す。

- (d) 以上を組み合わせて (6.44) を示せ。

- (e)

$$\rho \equiv \rho_A \otimes \rho_B \otimes \rho_C \cdots \quad (6.107)$$

の場合にも、同様な関係を確認し、フォン・ノイマンエントロピーの加法性を示せ。

第7章 相転移と平均場理論

この章では、臨界現象についての平均場理論 (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、ゆらぎの高次項が無視できる場合に相転移を定性的によく記述する。さらに秩序パラメーターの空間的なゆらぎまで考慮すると相関長 (correlation length) ξ が計算でき、臨界点に近づくと $\xi \rightarrow \infty$ となる。ただし臨界点近傍でゆらぎが大きい場合は平均場理論は妥当ではない。

連続的対称性のある多体系で、相転移温度以下で「自発的対称性の破れ」が起きる場合、自発オーダーに平行な縦モードの相関長は臨界点でのみ発散しているが、これと垂直な Nambu-Goldstone モードの相関長は孤立した臨界点のみの発散ではなく、広がった領域で発散が起きている。

7.1 自由エネルギーの平均場近似

7.1.1 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 (図 7.1 参照)。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。各々のスピンの状態を2通りとするので、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

$$E(\{s\}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') s(\mathbf{r}) s(\mathbf{r}') - H \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

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

$$Z = \text{tr} \exp(-\beta E(\{s\})) = \sum_{\{s\}} \exp(-\beta E(\{s\})) \quad (7.2)$$

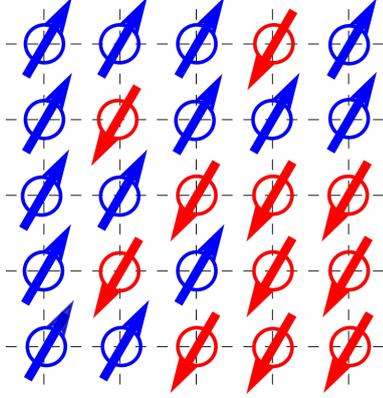


図 7.1: 2次元正方格子上的イジングモデル

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

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\{s\}} \exp\left(\beta H \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r})\right) = \left(\sum_{s=\pm 1} \exp(\beta H s)\right)^N \\ &= (\exp(\beta H) + \exp(-\beta H))^N = (2 \cosh \beta H)^N \end{aligned} \quad (7.3)$$

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

$$\langle s \rangle = \frac{\sum_{s=\pm 1} s \exp(\beta H s)}{\sum_{s=\pm 1} \exp(\beta H s)} = \frac{\exp(\beta H) - \exp(-\beta H)}{\exp(\beta H) + \exp(-\beta H)} = \tanh(\beta H) \quad (7.4)$$

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 (7.2) 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

$$s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') \approx m(s(\mathbf{r}) + s(\mathbf{r}')) - m^2 \quad (7.5)$$

と書き換えることができる。すると (7.1) は

$$\begin{aligned} E(\{s\}) &\approx \frac{m^2}{2} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - m \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') s(\mathbf{r}) - H \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} N J m^2 - (Jm + H) \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7.6)$$

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

$$\sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) = J \sum_{\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) \quad (7.7)$$

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 (7.3) と同様な手順で、平均場近似のエネルギー (7.6) に対する分配関数を計算すると

$$Z \approx \exp\left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2\right) [2 \cosh \beta(Jm + H)]^N \quad (7.8)$$

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、

$$f_{MF}(\beta, H) = -\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} J m^2 - \beta^{-1} \ln \cosh \beta(Jm + H) \quad (7.9)$$

となる。ところで、1 格子点当たりの磁化 m は (7.1), (7.2) から自由エネルギー f を磁場で微分して得られる。

$$m(H) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \langle s(\mathbf{r}) \rangle_H = (\beta N)^{-1} \frac{\partial \ln Z(H)}{\partial H} = -\frac{\partial f}{\partial H} \quad (7.10)$$

これに、平均場近似の自由エネルギー (7.9) を代入すると磁化は

$$m = \tanh \beta(Jm + H) \quad (7.11)$$

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 (7.9) は磁化 m にはよらないので、

$$\frac{\partial f_{MF}}{\partial m} = 0 \quad (7.12)$$

であり、この条件からも (7.11) が得られる。

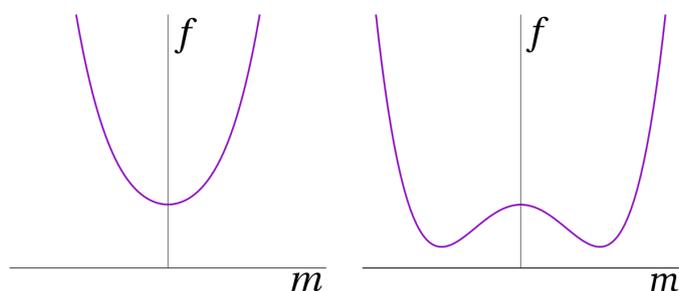


図 7.2: 平均場の自由エネルギーの関数形 (a) $T > T_c^{MF}$; (b) $T < T_c^{MF}$

(7.9) 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

$$f_{MF} \approx -\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2}J(1 - \beta J)m^2 + \frac{1}{12}\beta^{-1}(\beta J)^4 m^4 - \beta J H m \quad (7.13)$$

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。

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 $\pm m_0$ (m_0 : 自発磁化 (spontaneous magnetization)) 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} は平均場近似での臨界温度とみなせる。

もちろん、平均場近似ではゆ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))

7.1.2 注意

1. (7.9) 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)。

7.2 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 , $t := (T - T_c^{MF})/T_c^{MF}$, $h := H/(k_B T_c^{MF})$ で以下のように展開できる。

$$f_{MF} = f_0 + atm^2 + bm^4 - dhm + \dots \quad (7.14)$$

ここで f_0, a, b, d は m, h によらず、 $a, b, d > 0$ である。

例えば (7.13) では、 $f_0 \approx -J \ln 2$, $a \approx \frac{J}{2}$, $b \approx \frac{1}{12}J$, $d \approx J$ および $t = (1 - \beta J)/(\beta J)$ である。

7.2.1 臨界指数

まず、ランダウ自由エネルギー密度 (7.14) の磁化 m による微分は

$$\left. \frac{\partial f_{MF}}{\partial m} \right|_h = 2atm + 4bm^3 - dh = 2m(at + 2bm^2) - dh. \quad (7.15)$$

1. $h = 0$ かつ $t > 0$ では、 f_{MF} の極小条件と (7.15) から $m_0 = 0$ 。

$h = 0$ かつ $t < 0$ では、

$$m_0 = \sqrt{-\frac{at}{2b}} \quad (7.16)$$

である (図 7.3 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。

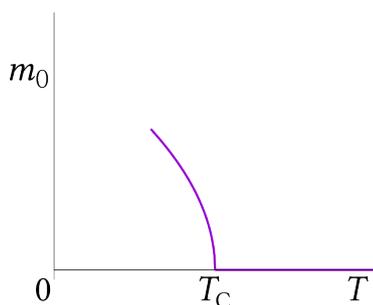
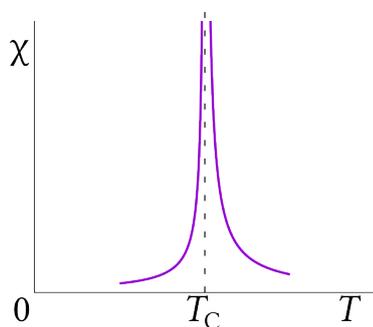
2. (7.15) を h で微分し、 f_{MF} の極小条件を考慮すると

$$\frac{\partial m}{\partial h} \frac{\partial (2atm + 4bm^3)}{\partial m} - d = \frac{\partial m}{\partial h} (2at + 12bm^2) - d = 0 \quad (7.17)$$

したがって、磁場 0 での帯磁率は

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{d}{2at + 12bm_0^2} = \begin{cases} \frac{d}{2a} t^{-1} & (t > 0) \\ \frac{d}{4a} (-t)^{-1} & (t < 0) \end{cases} \quad (7.18)$$

(図 7.4 参照)。 $\chi \propto |t|^{-\gamma}$ に対応する臨界指数は $\gamma = 1$ である。

図 7.3: 自発磁化 m_0 、横軸は温度図 7.4: 帯磁率 χ

3. $h \neq 0$ かつ $t = 0$ では、

$$4bm^3 - dh = 0 \quad \therefore m = \left(\frac{dh}{4b}\right)^{1/3} \quad (7.19)$$

(図 7.5 参照)。 $m \propto |h|^{1/\delta}$ に対応する臨界指数は $\delta = 3$ である。

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、

$$f_{MF} = f_0 - \frac{a^2 t^2}{4b} \quad (7.20)$$

である。したがって、比熱

$$C = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = -\frac{T}{(T_c^{MF})^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (7.21)$$

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。

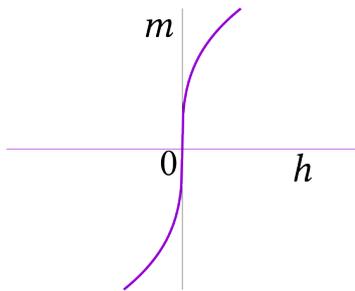


図 7.5: 臨界温度での磁化曲線, 横軸は磁場 h

7.2.2 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 (7.14) 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 (7.14) 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 (7.14) 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。

平均場近似よりさらに良い繰り込み群の理論では、臨界指数は系の詳細によらず、系の空間次元、秩序変数の対称性、相互作用の対称性と到達範囲のみによる。これらが同一となる系では同一の臨界指数値をもつことになる。これを臨界現象の**ユニバーサリティ (universality)** と呼ぶ。

7.2.3 連続対称性

n 個の成分の秩序変数 m^α (α 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 (7.14) を一般化すると

$$f_{MF} = f_0 + at\mathbf{m}^2 + b(\mathbf{m}^2)^2 = f_0 + at \sum_{\alpha=1}^n (m^\alpha)^2 + b \left(\sum_{\alpha=1}^n (m^\alpha)^2 \right)^2 \quad (7.22)$$

である。

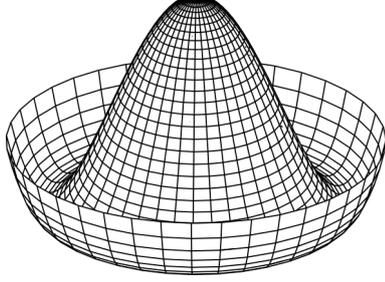


図 7.6: $O(2)$ 対称な場合のランダウ自由エネルギー

$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \delta\mathbf{m}$ と展開し、(7.22) に代入すると

$$f_{MF} = f_0 + at(\mathbf{m}_0)^2 + b(\mathbf{m}_0^2)^2 + (2at + 4b(\mathbf{m}_0)^2)\mathbf{m}_0 \cdot \delta\mathbf{m} \\ + (at + 2b(\mathbf{m}_0)^2)(\delta\mathbf{m})^2 + 4b(\mathbf{m}_0 \cdot \delta\mathbf{m})^2 + O(|\delta\mathbf{m}|^3) \quad (7.23)$$

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

$$f_{MF} = f_0 + at(\delta\mathbf{m})^2 \quad (7.24)$$

である。

秩序相 ($t < 0$) の $(\mathbf{m}_0)^2 = -at/(2b)$ の場合、特定の磁化の向き $\frac{\mathbf{m}_0}{|\mathbf{m}_0|}$ に秩序化し、 $O(n)$ 対称性を破る。ここで磁化の揺らぎ $\delta\mathbf{m}$ を秩序に平行方向と垂直方向に分解する。

$$\delta\mathbf{m} = \delta\mathbf{m}_{\parallel} + \delta\mathbf{m}_{\perp}, \quad \delta\mathbf{m}_{\parallel} \cdot \delta\mathbf{m}_{\perp} = 0, \quad \mathbf{m}_0 \cdot \delta\mathbf{m}_{\perp} = 0 \quad (7.25)$$

つまり $\delta\mathbf{m}_{\parallel} := (\delta\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}_0) \frac{\mathbf{m}_0}{|\mathbf{m}_0|^2}$ である。このとき

$$f_{MF} = f_0 - \frac{a^2 t^2}{4b} + 4b(\mathbf{m}_0 \cdot \delta\mathbf{m}_{\parallel})^2 + O(|\delta\mathbf{m}|^3) \\ = f_0 - \frac{a^2 t^2}{4b} - 2at(\delta\mathbf{m}_{\parallel})^2 + O(|\delta\mathbf{m}|^3), \quad (7.26)$$

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) $\delta\mathbf{m}_{\parallel}$ のみが有限の相関長 $\xi \propto (-2at)^{-1/2}$ をもつ。一方、自発磁化に垂直な横モード (transverse modes) $\delta\mathbf{m}_{\perp}$ (自由度 $n - 1$ 個) の相関長は無限

大で、相関関数はべき乗的に減衰する。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、横モードの相関長は無限大のままである。

7.3 相関関数の平均場理論 (ランダウ理論)

これまで、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。

7.3.1 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

$$\tilde{f}(\mathbf{q}) = \int_V d^d \mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{f}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (7.27)$$

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

$$\tilde{m}(\mathbf{q}) = \int_V d^d \mathbf{r} m(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad m(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{m}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (7.28)$$

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。

$$\int_V d^d \mathbf{r} \exp(i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}) = V \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \quad (7.29)$$

体積無限大 $V \rightarrow \infty$ の極限では

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \quad (7.30)$$

7.3.2 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

$$m(\mathbf{r}) = \langle m(\mathbf{r}) \rangle + \delta m(\mathbf{r}) = m_0 + \delta m(\mathbf{r}) \quad (7.31)$$

(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、

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &\equiv \langle (m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r}) \rangle)(m(\mathbf{r}') - \langle m(\mathbf{r}') \rangle) \rangle \\ &= \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle - m_0^2 \end{aligned} \quad (7.32)$$

秩序パラメーターの Fourier 変換の2点相関関数は、(7.28) を使って、

$$\langle \tilde{m}(\mathbf{q})\tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle = \int_V d^d\mathbf{r} \int_V d^d\mathbf{r}' \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}') \quad (7.33)$$

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 (7.29) を使って、

$$\begin{aligned} &\langle \tilde{m}(\mathbf{q})\tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle \\ &= \left(\int_V d^d\mathbf{r}_{CG} \exp(-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_{CG}) \right) \int_V d^d\mathbf{r}_d (G(\mathbf{r}_d) + m_0^2) \exp(-\frac{i}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_d) \\ &= V \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} \int_V d^d\mathbf{r}_d (G(\mathbf{r}_d) + m_0^2) \exp(-\frac{i}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_d) \\ &= V \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} (\tilde{G}(\mathbf{q}) + V m_0^2 \delta_{\mathbf{q}, 0}) \end{aligned} \quad (7.34)$$

7.3.3 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。

$$f_{MF}(\mathbf{r}) = f_0 + at(m(\mathbf{r}))^2 + b(m(\mathbf{r}))^4 + c(\nabla m(\mathbf{r}))^2 - dh(\mathbf{r})m(\mathbf{r}) + \dots \quad (7.35)$$

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

$$F_{MF} = \int f_{MF}(\mathbf{r}) d^d \mathbf{r} \quad (7.36)$$

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、

$$F_{MF} = \int (f_0 + at(m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla m(\mathbf{r}))^2) d^d \mathbf{r} \quad (7.37)$$

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 (7.37) に (7.28) を代入して次式が得られる。

$$\begin{aligned} F_{MF} &= \int (f_0 + at(m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla m(\mathbf{r}))^2) d^d \mathbf{r} \\ &= f_0 V + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \int \frac{d^d \mathbf{r}}{V^2} ((at + c(-\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}')) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}')) \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}) \\ &= f_0 V + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \frac{1}{V} ((at + c(-\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}')) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}')) \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}', 0} \\ &= f_0 V + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} (at + c\mathbf{q}^2) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(-\mathbf{q}) \\ &= f_0 V + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} (at + c\mathbf{q}^2) |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \end{aligned} \quad (7.38)$$

7.3.4 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

$$\langle \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle \equiv \frac{\int \prod_j d\tilde{m}(\mathbf{q}_j) \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \exp(-\beta F)}{\int \prod_j d\tilde{m}(\mathbf{q}_j) \exp(-\beta F)} \quad (7.39)$$

で定義されている。ランダウ自由エネルギー (7.38) 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、

$$\begin{aligned} \langle \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle &= \frac{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) d\tilde{m}(\mathbf{q}') \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \exp(-D_{\mathbf{q}} |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 - D_{\mathbf{q}'} |\tilde{m}(\mathbf{q}')|^2)}{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) d\tilde{m}(\mathbf{q}') \exp(-D_{\mathbf{q}} |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 - D_{\mathbf{q}'} |\tilde{m}(\mathbf{q}')|^2)}, \\ D_{\mathbf{q}} &\equiv \beta(at + c\mathbf{q}^2)/V \end{aligned} \quad (7.40)$$

となる。さらに (7.34) 式をあてはめて、

$$\begin{aligned}\langle \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \rangle &= \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} \langle |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \rangle \\ &= \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} \frac{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \exp(-2D_{\mathbf{q}} |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2)}{\int d\tilde{m}(\mathbf{q}) \exp(-2D_{\mathbf{q}} |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2)}\end{aligned}\quad (7.41)$$

$\tilde{m}(\mathbf{q})$ 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 (7.38) には位相は現れないので $\theta_{\mathbf{q}}$ の積分は定数となり、(7.41) 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、

$$\langle |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty dy_{\mathbf{q}} (y_{\mathbf{q}} \exp(-2D_{\mathbf{q}} y_{\mathbf{q}}))}{\int_0^\infty dy_{\mathbf{q}} \exp(-2D_{\mathbf{q}} y_{\mathbf{q}})} = \frac{1}{2D_{\mathbf{q}}} = \frac{V k_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)}, \quad (7.42)$$

$$\therefore \tilde{G}(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)} \quad (7.43)$$

が得られる。

7.3.5 実空間での相関関数

したがって実空間の相関関数は

$$\begin{aligned}G(\mathbf{r}) &\equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{G}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{k_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2cV} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}},\end{aligned}\quad (7.44)$$

ただし

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{c}{at}} \quad (7.45)$$

とした。体積無限大では (7.30) を使って、

$$G(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2c} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (7.46)$$

である。実空間での相関関数は漸近的に

$$G(r) \propto \exp(-r/\xi)r^{-(d-1)/2}, \quad (d: \text{空間次元}) \quad (7.47)$$

となるので(問題参照)、 ξ を相関長と見なしてよい。なお、(7.46) は Ornstein-Zernike 形の相関関数と呼ばれる。

7.3.6 臨界指数

1. (7.45) から、相関長の臨界指数 $\xi \propto |t|^{-\nu}$ は $\nu = 1/2$ となる。
2. 臨界点直上 $t = 0$ では、 $\xi^{-1} = 0$ なので

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

$$(r \equiv |\mathbf{r}|, \mathbf{n} = \mathbf{r}/r, \mathbf{q}' = \mathbf{q}r) \quad (7.48)$$

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。

7.3.7 秩序相での相関

$m(\mathbf{r}) = m_0 + \delta m(\mathbf{r})$ と展開し、(7.35) に代入すると

$$\begin{aligned} f_{MF} &= f_0 + atm_0^2 + bm_0^4 - dhm_0 + (2atm_0 + 4bm_0^3 - dh)\delta m(\mathbf{r}) \\ &\quad + (at + 6bm_0^2)(\delta m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla \delta m(\mathbf{r}))^2 \end{aligned} \quad (7.49)$$

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、

$$f_{MF} = f_0 + at(\delta m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla \delta m(\mathbf{r}))^2 \quad (7.50)$$

で(7.37) と等価である。一方秩序相の $m_0^2 = -at/(2b)$ の場合、

$$f_{MF} = f_0 - \frac{a^2}{4b}t^2 + (-2at)(\delta m(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla \delta m(\mathbf{r}))^2 \quad (7.51)$$

ところで相関関数は $\langle \delta m(\mathbf{r}) \rangle = 0$ なので、

$$\langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \rangle = m_0^2 + \langle \delta m(\mathbf{r})\delta m(\mathbf{r}') \rangle = m_0^2 + G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (7.52)$$

秩序相の $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を高温相と同様にして計算すると

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{c}{-2at}} \quad (7.53)$$

となる。

$O(n)$ など連続対称性の場合 (7.2.3 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長は秩序相では $\xi = \infty$ である。

7.4 *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 (7.35) 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、(7.5) と同様に近似すると

$$s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') \approx m(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') + m(\mathbf{r}')s(\mathbf{r}) - m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \quad (7.54)$$

さらに 7.1 節の (7.8) 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

$$\begin{aligned} F_{MF} \approx & -N\beta^{-1} \ln 2 - (\beta)^{-1} \sum_{\mathbf{r}} \ln \cosh \beta \left(\sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r}') \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (7.55)$$

$m(\mathbf{r})$ が小さいとして、 $\ln \cosh x \approx \frac{1}{2}x^2$ で近似すると、

$$\begin{aligned} F_{MF} \approx & -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}') \\ & - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})m(\mathbf{r}') \right) \left(\sum_{\mathbf{r}''} J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r})m(\mathbf{r}'') \right) \end{aligned} \quad (7.56)$$

ここで、

$$J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \approx J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') + (r'_i - r_i)\partial_i J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') + \frac{1}{2}(r'_i - r_i)(r'_j - r_j)\partial_i\partial_j J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \quad (7.57)$$

と近似し、さらに $\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \equiv J$ および

$$\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(r'_i - r_i) = 0 \quad (7.58)$$

($J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ が偶関数より) を使うと、

$$\begin{aligned} F_{MF} &\approx -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \\ &\quad - \frac{\beta J}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \\ &\quad - \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''} J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \frac{1}{2} (r'_i - r_i)^2 \partial_i \partial_i J(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') m(\mathbf{r}') m(\mathbf{r}'') \end{aligned} \quad (7.59)$$

$J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ が回転対称の場合はさらに

$$\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(r'_i - r_i)^2 X_{ii} = 2JR^2 X_{ii}, \quad R^2 \equiv \frac{\frac{1}{2d} \sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}') (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2}{\sum_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} J(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (7.60)$$

なので、

$$F_{MF} \approx -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} ((1 - \beta J) J(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \beta J R^2 \partial_i \partial_i J(\mathbf{r}' - \mathbf{r})) m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \quad (7.61)$$

さらに

$$m(\mathbf{r}') \approx m(\mathbf{r}) + (r'_i - r_i) \partial_i m(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (r'_i - r_i)(r'_j - r_j) \partial_i \partial_j m(\mathbf{r}) \quad (7.62)$$

と近似し、これまでと同様な手順 (7.58), (7.60) で式変形し、部分積分で境界項を無視すると、

$$F_{MF} \approx -N\beta^{-1} \ln 2 + \frac{J(1 - \beta J)}{2} \sum_{\mathbf{r}} (m(\mathbf{r}))^2 + \frac{(2\beta J - 1)}{2} J R^2 \sum_{\mathbf{r}} \partial_i m(\mathbf{r}) \partial_i m(\mathbf{r}) \quad (7.63)$$

したがって、(7.35) の係数は、相転移温度近くでは $\beta J \approx 1$ なので

$$c = \frac{2\beta J - 1}{2} J R^2 \approx \frac{1}{2} J R^2. \quad (7.64)$$

7.4.1 *帯磁率と相関関数

波数空間での相関関数 (7.43) を、相関長 ξ (7.45)、相互作用レンジ R (7.60), (7.64) 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

$$\tilde{G}(\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{2(at + c\mathbf{q}^2)} = \frac{k_B T}{2c(\xi^{-2} + \mathbf{q}^2)} \approx \frac{R^{-2}}{\xi^{-2} + \mathbf{q}^2} \quad (7.65)$$

となる。

さらに、 $a \approx J/2$ と (7.45), (7.64) から、

$$\xi \approx R t^{-1/2} \quad (7.66)$$

である。

$\tilde{G}(\mathbf{q} = 0)$ を求めると、これは帯磁率に該当し、

$$\chi = \tilde{G}(\mathbf{q} = 0) \approx R^{-2} \xi^2 \approx t^{-1} \quad (7.67)$$

で、 χ 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 (7.46) は

$$G(\mathbf{r}) \approx R^{-2} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (7.68)$$

となる。

7.5 *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、(7.13) または (7.16) から秩序相 ($t < 0$) で

$$\langle(\delta m)\rangle^2 = (m_0)^2 \approx -3t \quad (7.69)$$

2. 次に

$$\langle(\delta m)^2\rangle = G(0) \approx R^{-2} \int_{BZ} \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{1}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (7.70)$$

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 (7.70) 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

$$\int_{|\mathbf{q}| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} = \xi^{2-d} \int_{|\mathbf{q}'| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}'}{\mathbf{q}'^2 + 1} \quad (7.71)$$

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、(7.71) は ξ^{2-d} に比例する。

(b) $2 < d < 4$

$2 \leq d$ では、(7.71) の積分は発散する。そこで

$$\int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} = \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} - \xi^{-2} \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2(\mathbf{q}^2 + \xi^{-2})} \quad (7.72)$$

のように分解する。第1項の積分は ξ 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

$$\int_{|\mathbf{q}| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2(\mathbf{q}^2 + \xi^{-2})} = \xi^{4-d} \int_{|\mathbf{q}'| < \infty} \frac{d^d \mathbf{q}'}{\mathbf{q}'^2(\mathbf{q}'^2 + 1)} \quad (7.73)$$

なので、(7.72) の第2項は ξ^{2-d} に比例する。

(c) $4 < d < 6$

$$\begin{aligned} & \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \\ &= \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} - \xi^{-2} \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{(\mathbf{q}^2)^2} + \xi^{-4} \int_{|\mathbf{q}| < a^{-1}} \frac{d^d \mathbf{q}}{(\mathbf{q}^2)^2(\mathbf{q}^2 + \xi^{-2})} \end{aligned} \quad (7.74)$$

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 ξ^{2-d} に比例する。

結局 (7.70) は $\xi \rightarrow \infty$ で $\xi^{2-d}R^{-2}$ に比例し、(7.69) と比較すると、

$$\xi^{2-d}R^{-2} \ll |t| \quad (7.75)$$

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

$$\xi^{4-d} \ll R^4 \quad (7.76)$$

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長 ξ は大きくなり、いずれは条件 (7.76) 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。(7.75) に $\xi \approx R|t|^{-1/2}$ を使い ξ を消去すると、

$$|t|^{4-d} \gg R^{-2d} \quad (7.77)$$

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、ユニバーサリティクラスが異なれば、上部臨界次元も違う。

7.6 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 個のスピンの相互作用するハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j} S_i S_j, \quad (S_i = \pm 1, J > 0) \quad (7.78)$$

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

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[\frac{\beta J}{2N} \left(\sum_i S_i \right)^2 \right] \quad (7.79)$$

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 とパラメータ $a > 0$ について、ガウス積分を使い、

$$\exp \left(\frac{ax^2}{2N} \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{\sqrt{2\pi/Na}} \exp \left(-\frac{Nay^2}{2} + axy \right) \quad (7.80)$$

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 (7.79) が

$$Z = C_2 \sum_{\{S_i\}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(\mathcal{L}), \quad \mathcal{L} = \frac{NC_3 y^2}{2} + C_4 y \sum_i S_i \quad (7.81)$$

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、

$$Z = C_2 \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(\mathcal{L}'), \quad \mathcal{L}' = \frac{NC_3 y^2}{2} + NC_5 \ln(2 \cosh C_6 y) \quad (7.82)$$

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

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j} S_i S_j, \quad (S_i = \pm 1, J > 0) \quad (7.83)$$

の分配関数は、Hubbard-Stratonovich 変換により、

$$Z = \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\beta N f(y)), \quad f(y) \equiv \frac{Jy^2}{2} - \beta^{-1} \ln(2 \cosh \beta J y) \quad (7.84)$$

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

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\lambda g(x)) dx \quad (7.85)$$

で、 λ 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 (7.84) は $N \rightarrow \infty$ の極限で、

$$Z = C_7 \exp(-N\beta f(y_0)) \quad (7.86)$$

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。

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,j} S_i S_j - H \sum_i S_i, \quad (S_i = \pm 1, J > 0) \quad (7.87)$$

- (a) Hubbard-Stratonovich 変換を行い、

$$Z = \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\beta N f(y)),$$

$$f(y) \equiv \frac{Jy^2}{2} - \beta^{-1} \ln(2 \cosh \beta (Jy + H)) \quad (7.88)$$

となることを導きなさい。

(b) (7.88) にたいして、 $f(y)$ の最小値 y_0 が、

$$y_0 = \tanh \beta(Jy_0 + H) \quad (7.89)$$

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

$$(\beta N)^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = m \quad (7.90)$$

という関係である。これを使って、(7.88) 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 (7.89) 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 β を求めなさい。なお、 $t \equiv (1 - \beta J)/(\beta J)$ である。

(e) 帯磁率

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} \quad (7.91)$$

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 γ 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 δ 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 α 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

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i, \quad (S_i = \pm 1) \quad (7.92)$$

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

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + x_i B_i \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\det A}} \exp \left(\frac{1}{2} B_i (A^{-1})_{ij} B_j \right) \end{aligned} \quad (7.93)$$

(\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. (7.92) に対する分配関数を $Z = \text{Tr} \exp(-\beta\mathcal{H})$ とする。恒等式 (7.93) 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

$$\begin{aligned} Z &= C \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N d\psi_i \exp[-\beta S(\{\psi_i\}, \{H_i\}, \{J_{ij}\})], \\ S &\equiv \frac{1}{2} (\psi_i - H_i) (J^{-1})_{ij} (\psi_j - H_j) - \frac{1}{\beta} \sum_i \ln(2 \cosh \beta \psi_i) \end{aligned} \quad (7.94)$$

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

$$m_i \equiv \langle S_i \rangle = -\frac{\partial F}{\partial H_i} \approx -\frac{\partial S}{\partial H_i} \quad (7.95)$$

が、 $m_i = \tanh \beta \bar{\psi}_i$ となることを示しなさい。

iii.

$$\frac{\partial H_k}{\partial H_l} = \delta_{kl}, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial \psi_l} = \delta_{kl} \quad \frac{\partial H_k}{\partial \psi_l} = 0, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial H_l} = 0 \quad (7.96)$$

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

$$G(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2c} \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{q} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q}^2 + \xi^{-2}} \quad (7.97)$$

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。

$$[-\nabla^2 + \xi^{-2}] G(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{2c} \delta(\mathbf{r}). \quad (7.98)$$

(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

$$\nabla^2 f(r) = r^{-(d-1)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{(d-1)} \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) \quad (7.99)$$

となることを示そう。

i.

$$\frac{\partial^2 f(r)}{\partial x_i^2} = \frac{x_i^2}{r^2} \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{x_i^2}{r^3} \right) \frac{\partial f(r)}{\partial r} \quad (7.100)$$

を示しなさい。

ii. 最後に

$$\sum_{i=1}^d \frac{\partial^2 f(r)}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \left(\frac{d}{r} - \frac{r^2}{r^3} \right) \frac{\partial f(r)}{\partial r} \quad (7.101)$$

を示し、式 (7.99) 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 (7.98), (7.99) 式に代入し、 $r > 0$ で (7.98) 式が 0 となる条件からべき指数 α_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 (7.98) 式は

$$[-\nabla^2 + 1] G(\boldsymbol{\rho}) = g \delta(\boldsymbol{\rho}), \quad (g \equiv \frac{k_B T}{2c} \xi^{2-d}) \quad (7.102)$$

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 (7.99) を使って d 次元極座標で表すと

$$\left[-\rho^{-(d-1)} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^{(d-1)} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + 1 \right] \mathcal{G}(\rho) = \delta(\rho), \quad (7.103)$$

となることを確認しなさい。

- iii. $\mathcal{G}(\rho) = c_2 \rho^{\alpha_2} \exp(-\rho)$ を (7.103) 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 α_2 を求めなさい。
- iv. 以上をまとめて $G(r)$ の漸近形を、 r と ξ 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

$$f_{MF} = f_0 + at(\mathbf{m})^2 + b((\mathbf{m})^2)^2 \quad (7.104)$$

とする。

$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \delta\mathbf{m}$ と展開し、(7.22) 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、

$$f_{MF} = f_0 + at(\mathbf{m}(\mathbf{r}))^2 + b((\mathbf{m}(\mathbf{r}))^2)^2 + c(\nabla(\mathbf{m}(\mathbf{r})))^2 \quad (7.105)$$

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8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述べる。

また、Bogoliubov 変換にも触れ、弱く相互作用するボース気体を扱う。関連して量子もつれの実装（量子通信, 非破壊測定）で重要なスクイーズド状態を説明する。

8.1 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、

$$[\hat{N}, \hat{\theta}] = i \quad (8.1)$$

とし、さらに $\hat{\theta}$ に位相としての性格を持たせるため、

$$\hat{\theta} \equiv \hat{\theta} + 2\pi \quad (8.2)$$

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 $\exp(\pm i\hat{\theta})$ を考えると、(8.1) から

$$[\hat{N}, \exp(\pm i\hat{\theta})] = \mp \exp(\pm i\hat{\theta}) \quad (8.3)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{N} \exp(\pm i\hat{\theta})|N\rangle &= ([\hat{N}, \exp(\pm i\hat{\theta})] + \exp(\pm i\hat{\theta})\hat{N})|N\rangle \\ &= (N \mp 1) \exp(\pm i\hat{\theta})|N\rangle \end{aligned} \quad (8.4)$$

なので $\exp(\pm i\hat{\theta})$ 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 (F.105) と交換関係から、

$$\langle(\Delta\hat{N})^2\rangle\langle(\Delta\hat{\theta})^2\rangle \geq 1/4 \quad (8.5)$$

と言う位相 $\hat{\theta}$ 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

$$\hat{a} = \exp(i\hat{\theta})\sqrt{\hat{N}}, \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\hat{N}}\exp(-i\hat{\theta}) \quad (8.6)$$

と定義してみよう。すると、

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \exp(i\hat{\theta})\hat{N}\exp(-i\hat{\theta}) - \hat{N} = 1 \quad (8.7)$$

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 (8.6) 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、

$$\langle m|\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\langle m|\exp(i\hat{\theta})|n\rangle, \quad \therefore \sqrt{n}\delta_{m,n-1} = \sqrt{n}\langle m|\exp(i\hat{\theta})|n\rangle \quad (8.8)$$

となり、 $n \neq 0$ なら列要素が決まる。しかし行列要素 $\langle m|\exp(i\hat{\theta})|0\rangle$ 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 (8.5) が成り立つ。¹

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。

8.2 コヒーレント状態

ボソンの生成消滅演算子の交換関係

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0 \quad (8.9)$$

¹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 [104], Pegg and Barnett [86]) .

を考える。次のユニタリーな変位演算子 (displacement operator)

$$\hat{D}(\alpha) := \exp(\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}) \quad (8.10)$$

(α : 複素数) をとると、ベーカー・ハウドルフの公式 (F.133) から

$$\hat{D}^\dagger(\alpha)\hat{a}\hat{D}(\alpha) = \hat{a} + \alpha, \quad \hat{D}^\dagger(\alpha)\hat{a}^\dagger\hat{D}(\alpha) = \hat{a}^\dagger + \alpha^* \quad (8.11)$$

となる。

これから、

$$\hat{a}\hat{D}(\alpha)|0\rangle = \alpha\hat{D}(\alpha)|0\rangle \quad (8.12)$$

となる。つまり、 $|\alpha\rangle := \hat{D}(\alpha)|0\rangle$ 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 (coherent state) [51] と呼ぶ。 $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ のエルミート共役をとると、 $\langle\alpha|\hat{a}^\dagger = \alpha^*\langle\alpha|$ であるので、

$$\langle\alpha|\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha, \quad \langle\alpha|\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha^*, \quad (8.13)$$

となる。

さらにコヒーレント状態での個数の期待値とゆ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

$$[\hat{N}] := \langle\alpha|\hat{N}|\alpha\rangle = |\alpha|^2 \quad (8.14)$$

である。また

$$\langle\alpha|\hat{N}^2|\alpha\rangle = |\alpha|^4 + |\alpha|^2 \quad (8.15)$$

なので、(F.104) からコヒーレント状態に対する個数の分散は

$$[(\Delta\hat{N})^2] := \langle\alpha|(\Delta\hat{N})^2|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{N}^2|\alpha\rangle - (\langle\alpha|\hat{N}|\alpha\rangle)^2 = |\alpha|^2 \quad (8.16)$$

である。まとめると、相対的な分散は

$$\frac{\langle\alpha|(\Delta\hat{N})^2|\alpha\rangle}{(\langle\alpha|\hat{N}|\alpha\rangle)^2} = |\alpha|^{-2} = [N]^{-1} \quad (8.17)$$

となる。

以上のようにコヒーレント状態の振幅とそのゆ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ゆらぎに関しては $N \gg 1$ の場合に不確定性関係 (8.5) $(\Delta N)^2(\Delta\theta)^2 \geq 1/4$ 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、位相のゆらぎは $\Delta\theta = 1/(2N^{1/2}) (= 1/(2|\alpha|))$ となり、 N (もしくは振幅) が十分大きい時には無視できる。

8.3 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 (8.9) を不変にする変換には、

$$\hat{U}(\theta) := \exp(i\theta\hat{a}^\dagger\hat{a}) \quad (8.18)$$

(θ 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 (F.133) から

$$\hat{U}(\theta)^\dagger\hat{a}\hat{U}(\theta) = \exp(i\theta)\hat{a}, \quad (8.19)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{a}(\hat{U}(\theta)|\alpha\rangle) &= \hat{U}(\theta)\hat{U}(\theta)^\dagger\hat{a}\hat{U}(\theta)|\alpha\rangle \\ &= \hat{U}(\theta)e^{i\theta}\hat{a}|\alpha\rangle \\ &= e^{i\theta}\alpha(\hat{U}(\theta)|\alpha\rangle) \end{aligned} \quad (8.20)$$

このことは、固有値 α 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 $|\alpha|$ は同じで位相が違う (固有値 $e^{i\theta}\alpha$) 別のコヒーレント状態になることを意味する。

8.4 コヒーレント状態の時間変化、直交位相成分と不確定性関係

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、

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})/2 = \hbar\omega(\hat{n} + 1/2) \quad (8.21)$$

をとろう。パラメーター α は $\alpha = |\alpha|\exp(i\theta)$ と振幅と位相に分けることができる。この時、ハイゼンベルク表示で

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\hat{a}(t)|\alpha\rangle &= \alpha\exp(-i\omega t) = |\alpha|\exp(i(\theta - \omega t)) \\ \langle\alpha|\hat{a}^\dagger(t)|\alpha\rangle &= |\alpha|\exp(-i(\theta - \omega t)) \end{aligned} \quad (8.22)$$

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

$$\hat{a} \equiv \hat{x}_1 + i\hat{x}_2, \hat{a}^\dagger \equiv \hat{x}_1 - i\hat{x}_2 \quad (8.23)$$

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

$$[\hat{x}_1, \hat{x}_2] = i/2 \quad (8.24)$$

を満たす。 \hat{x}_1, \hat{x}_2 を直交位相 (quadrature) 成分と呼ぼう。直交位相成分に対しては、(F.105) から不確定性関係

$$(\Delta x_1)^2 (\Delta x_2)^2 \geq 1/16 \quad (8.25)$$

が成り立つ。

コヒーレント状態の元では、直交位相成分は、

$$\langle \alpha | \hat{x}_1 | \alpha \rangle = (\alpha + \alpha^*)/2, \langle \alpha | \hat{x}_2 | \alpha \rangle = (\alpha - \alpha^*)/(2i) \quad (8.26)$$

であり、これらから位相変化が観測可能である。また、

$$(\langle \alpha | \hat{x}_1 | \alpha \rangle)^2 + (\langle \alpha | \hat{x}_2 | \alpha \rangle)^2 = |\alpha|^2 \quad (8.27)$$

である。次にコヒーレント状態での直交位相成分のゆらぎを考察しよう。

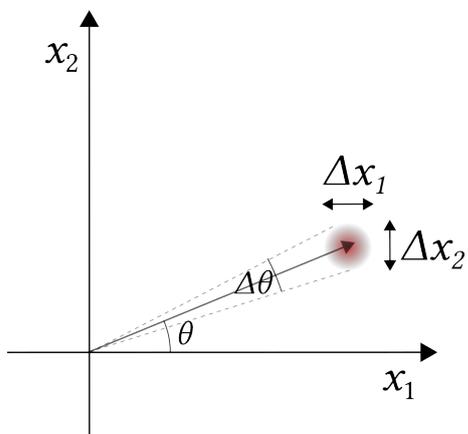


図 8.1: コヒーレント状態を直交位相成分で表示

$$\langle \alpha | \hat{x}_1^2 | \alpha \rangle = (\alpha^2 + 2\alpha^* \alpha + (\alpha^*)^2 + 1)/4 = (\langle \alpha | \hat{x}_1 | \alpha \rangle)^2 + 1/4 \quad (8.28)$$

と、 $\langle \alpha | \hat{x}_2^2 | \alpha \rangle$ の対応する関係から、

$$\Delta x_1^2 = \Delta x_2^2 = 1/4 \quad (8.29)$$

が得られるので、コヒーレント状態の元で直交位相成分は (α によらず) 最小不確定性関係をみたす。

8.5 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ため、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・ハウズドルフの公式 (F.140) を用いて、

$$\hat{D}(\alpha) = \exp(\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}) = \exp(-|\alpha|^2/2) \exp(\alpha \hat{a}^\dagger) \exp(-\alpha^* \hat{a}) \quad (8.30)$$

が示される。これからコヒーレント状態は

$$|\alpha\rangle = \exp(-|\alpha|^2/2) \exp(\alpha \hat{a}^\dagger) |0\rangle \quad (8.31)$$

とも表すことが出来る。従って個数表示では、

$$|\alpha\rangle = \exp(-|\alpha|^2/2) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha^N}{\sqrt{N!}} |N\rangle \quad (8.32)$$

となる。

これからコヒーレント状態同士の内積について

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2 - \frac{1}{2}|\alpha'|^2 + \alpha^* \alpha'\right) \quad (8.33)$$

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、

$$|\langle \alpha | \alpha' \rangle|^2 = \exp(-|\alpha - \alpha'|^2) \quad (8.34)$$

なので、 α と α' 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

$$\frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle \langle \alpha| d^2\alpha = \hat{I} \quad (8.35)$$

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。

8.6 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

$$\langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle \geq 0 \quad (8.36)$$

が成り立つ。さらに、完全性 (8.35) から

$$\text{tr}(\hat{\rho}) = \frac{1}{\pi} \int \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle d^2\alpha = 1 \quad (8.37)$$

である。従って、

$$Q(\alpha) = \frac{1}{\pi} \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle \quad (8.38)$$

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 ($\hat{\rho} = |n\rangle\langle n|$)

$$Q(\alpha) = \frac{1}{\pi} \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle = \frac{1}{\pi} |\langle \alpha | n \rangle|^2 = \frac{|\alpha|^{2n}}{\pi n!} \exp(-|\alpha|^2) \quad (8.39)$$

これは $|\alpha|$ のみの関数で、位相によらない。また $|\alpha|$ を変数とみなした場合、 $|\alpha|^2 \approx n$ 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 ($\hat{\rho} = |\alpha'\rangle\langle \alpha'|$)

$$Q(\alpha) = \frac{1}{\pi} \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle = \frac{1}{\pi} |\langle \alpha | \alpha' \rangle|^2 = \frac{1}{\pi} \exp(-|\alpha - \alpha'|^2) \quad (8.40)$$

これは、 α' 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

$$\begin{aligned} w_n &= \frac{\exp(-\beta n \hbar \omega)}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp(-\beta m \hbar \omega)} \\ &= [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \exp(-\beta n \hbar \omega) \end{aligned} \quad (8.41)$$

である ($\beta = 1/k_B T$)。従って密度行列は個数表示で

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_n w_n |n\rangle\langle n| \\ &= [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \sum_n \exp(-\beta n \hbar \omega) |n\rangle\langle n| \end{aligned} \quad (8.42)$$

となる。この時、

$$Q(\alpha) = \frac{1}{\pi} \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle = \frac{[1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]}{\pi} \exp(-[1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] |\alpha|^2) \quad (8.43)$$

という形になる。これは $|\alpha|$ のみの関数で、位相によらない。また $|\alpha|$ を変数とした場合、 $|\alpha| = 0$ 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

$$\langle n \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{n}) = \frac{\exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \quad (8.44)$$

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、

$$\hat{\rho} = \frac{1}{1 + \langle n \rangle} \sum_m \left(\frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle} \right)^m |m\rangle \langle m| \quad (8.45)$$

また、

$$Q(\alpha) = \frac{1}{\pi(1 + \langle n \rangle)} \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{1 + \langle n \rangle}\right) \quad (8.46)$$

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)。

8.7 Bogoliubov 変換

Bogoliubov 変換は、超流動(斥力相互作用するボース気体)の理論に導入 [3] され、後に超伝導の理論にも応用 [4] された。

Bogoliubov 変換は以下のように定義される。

$$\hat{U}_B \equiv \exp\left(\sum_{\mathbf{k} \neq 0} (\eta(\mathbf{k})^* \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{-\mathbf{k}} - \eta(\mathbf{k}) \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger)\right), \quad (\eta(\mathbf{k}) : \text{複素数}) \quad (8.47)$$

というユニタリー演算子をつかうと、

$$\begin{aligned}\hat{U}_B^\dagger \hat{a}_k \hat{U}_B &= \hat{a}_k \cosh |\eta(\mathbf{k})| - \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger \exp(i\theta) \sinh |\eta(\mathbf{k})|, \\ \hat{U}_B^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}} \hat{U}_B &= \hat{a}_{-\mathbf{k}} \cosh |\eta(\mathbf{k})| - \hat{a}_k^\dagger \exp(i\theta) \sinh |\eta(\mathbf{k})|.\end{aligned}\quad (8.48)$$

(ここで、 $\eta(\mathbf{k}) \equiv |\eta(\mathbf{k})| \exp(i\theta)$) となる。

8.7.1 弱く斥力相互作用するボース気体と Bogoliubov 変換

弱く斥力相互作用するボース気体のハミルトニアンを、波数表示で表すと

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{\lambda}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \hat{a}_{\mathbf{k}_4}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_3}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1}, \\ \epsilon(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \lambda > 0,\end{aligned}\quad (8.49)$$

である。

ボース凝縮している場合を考え、波数 $\mathbf{k} = 0$ の状態に大多数の粒子があり、 $\mathbf{k} \neq 0$ に少数の粒子があると近似すると

$$\hat{H} \approx \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{\lambda}{2V} \left[\hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 \hat{a}_0 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ 4 \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_0 + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_0 \hat{a}_0 + \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_{-\mathbf{k}} \right\} \right]\quad (8.50)$$

となる。

$\mathbf{k} = 0$ について、以下のコヒーレント状態をとる。

$$|\phi_0\rangle = \exp(\sqrt{N_0}(\hat{a}_0^\dagger - \hat{a}_0))|0\rangle, \quad \hat{a}_0|\phi_0\rangle = \sqrt{N_0}|\phi_0\rangle, \quad (8.51)$$

このコヒーレント状態で (8.50) の期待値をとると

$$\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle \approx \frac{1}{2} V \lambda \rho^2 + \langle \phi_0 | \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \lambda \rho \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_k \hat{a}_{-\mathbf{k}}) | \phi_0 \rangle, \quad (8.52)$$

さらに、 $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ の状態について、Bogoliubov 変換を行う。(8.47) で $\eta(\mathbf{k})$ を実数にとり、 $|\phi_B\rangle \equiv \hat{U}_B|\phi_0\rangle$ の状態で期待値をとると、

$$\begin{aligned}
\langle \phi_B | \hat{H} | \phi_B \rangle &= \langle \phi_0 | \hat{U}_B^\dagger \hat{H} \hat{U}_B | \phi_0 \rangle \\
&\approx \frac{\lambda \rho^2 V}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \{ (\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho) (\cosh 2\eta(\mathbf{k}) - 1) - \lambda \rho \sinh 2\eta(\mathbf{k}) \} \\
&+ \langle \phi_0 | \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \{ (\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho) \cosh 2\eta(\mathbf{k}) - \lambda \rho \sinh 2\eta(\mathbf{k}) \} \\
&+ \frac{1}{2} (\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{-\mathbf{k}}) \{ -(\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho) \sinh 2\eta(\mathbf{k}) + \lambda \rho \cosh 2\eta(\mathbf{k}) \} | \phi_0 \rangle.
\end{aligned} \tag{8.53}$$

ここで、 $\eta(\mathbf{k})$ で変分して (8.53) の期待値が極小となる条件から

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \eta(\mathbf{k})} \{ (\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho) \cosh 2\eta(\mathbf{k}) - \lambda \rho \sinh 2\eta(\mathbf{k}) \} \\
= 2 \{ (\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho) \sinh 2\eta(\mathbf{k}) - \lambda \rho \cosh 2\eta(\mathbf{k}) \} = 0.
\end{aligned} \tag{8.54}$$

を得る。この条件は $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger$ と $\hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{-\mathbf{k}}$ の係数が 0 となる条件と一致している。まとめると、

$$\tanh 2\eta(\mathbf{k}) = \frac{\lambda \rho}{\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho}, \tag{8.55}$$

または

$$\begin{aligned}
\cosh 2\eta(\mathbf{k}) &= \frac{\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho}{\sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho)^2 - (\lambda \rho)^2}}, \\
\sinh 2\eta(\mathbf{k}) &= \frac{\lambda \rho}{\sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho)^2 - (\lambda \rho)^2}}.
\end{aligned} \tag{8.56}$$

となり、有効ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
\hat{H}' &= \hat{U}_B^\dagger \hat{H} \hat{U}_B = \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} E(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + E_g, \\
E(\mathbf{k}) &= \sqrt{(\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho)^2 - (\lambda \rho)^2},
\end{aligned} \tag{8.57}$$

となる。ここで基底状態エネルギーは

$$E_g = \frac{\lambda \rho^2 V}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} (E(\mathbf{k}) - (\epsilon(\mathbf{k}) + \lambda \rho)). \tag{8.58}$$

で、分散関係は

$$E(\mathbf{k}) \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{\lambda\rho}{m}}\hbar|\mathbf{k}| & |\mathbf{k}| \rightarrow 0 \\ \epsilon(\mathbf{k}) + \lambda\rho - \frac{(\lambda\rho)^2}{2\epsilon(\mathbf{k})} & |\mathbf{k}| \rightarrow \infty \end{cases} \quad (8.59a)$$

$$(8.59b)$$

である。

8.7.2 位相変換

前節で求めた弱い相互作用のあるボース気体の変分基底状態に

$$|\phi(\theta)\rangle := \exp(i\theta\hat{Q})|\phi_B\rangle, \quad (\hat{Q} := \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}) \quad (8.60)$$

と実数 θ で位相変換する。

元のハミルトニアン (8.49) は \hat{Q} と交換するので、位相変換で得られた $|\phi(\theta)\rangle$ によるエネルギーの期待値は位相 θ によらない。また、真空 $|0\rangle$ にユニタリー変換をして得られた状態であるのでエントロピーは0である。

このようにして位相変換で無数の同等な変分状態が構成できる。ところで、(8.34) より、 $\langle\phi(\theta)|\phi(\theta')\rangle$, ($\theta \neq \theta'$) は有限体積では直交しないが、無限系では独立とみなせる。

これは(連続的な位相の) **自発的対称性の破れ (spontaneous symmetry breaking)** の物理例である。

8.7.3 スクイーズド状態とゆらぎ

直交位相振幅のゆらぎはコヒーレント状態では (8.29) $\Delta x_1^2 = \Delta x_2^2 = 1/4$ の最小不確定状態であった。ゆらぎをより小さくできないか?

ここで、次のスクイーズ演算子 (squeezed operator) を導入する。

$$\hat{S}(\zeta) := \exp\left(\frac{1}{2}(\zeta^* \hat{a}^2 - \zeta (\hat{a}^\dagger)^2)\right) \quad (8.61)$$

(これはある種の Bogoliubov 変換とみなせる)。コヒーレント状態をスクイーズ演算子で変換したものをスクイーズ状態という。

$$|\alpha, \zeta\rangle := \hat{S}(\zeta)|\alpha\rangle = \hat{S}(\zeta)\hat{D}(\alpha)|0\rangle \quad (8.62)$$

ここで $\zeta = |\zeta| \exp(i\varphi)$ とおくと、

$$\begin{aligned}\hat{S}^\dagger(\zeta)\hat{a}\hat{S}(\zeta) &= \hat{a} \cosh |\zeta| - \hat{a}^\dagger \exp(i\varphi) \sinh |\zeta|, \\ \hat{S}^\dagger(\zeta)\hat{a}^\dagger\hat{S}(\zeta) &= \hat{a}^\dagger \cosh |\zeta| - \hat{a} \exp(-i\varphi) \sinh |\zeta|,\end{aligned}\quad (8.63)$$

なので、

$$\langle \alpha, \zeta | \hat{a} | \alpha, \zeta \rangle = \alpha \cosh |\zeta| - \alpha^* \exp(i\varphi) \sinh |\zeta|, \quad (8.64)$$

となる。

直交位相成分のスクイーズド状態での期待値とゆらぎ

直交位相成分 $\hat{a} = \hat{x}_1 + i\hat{x}_2$, $\hat{a}^\dagger = \hat{x}_1 - i\hat{x}_2$ のスクイーズド変換を調べる。
 $\varphi = 0$ の場合は特に単純で

$$\begin{aligned}\hat{S}^\dagger(\zeta)\hat{x}_1\hat{S}(\zeta) &= \hat{x}_1 \exp(-|\zeta|) \\ \hat{S}^\dagger(\zeta)\hat{x}_2\hat{S}(\zeta) &= \hat{x}_2 \exp(|\zeta|)\end{aligned}\quad (8.65)$$

となる。分散については、

$$\begin{aligned}\langle \alpha, \zeta | (\Delta\hat{x}_1)^2 | \alpha, \zeta \rangle &= \frac{\exp(-2|\zeta|)}{4} \\ \langle \alpha, \zeta | (\Delta\hat{x}_2)^2 | \alpha, \zeta \rangle &= \frac{\exp(2|\zeta|)}{4}\end{aligned}\quad (8.66)$$

となる。

8.8 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、

$$\hat{D}(\alpha) = \exp(\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}) = \exp(-|\alpha|^2/2) \exp(\alpha\hat{a}^\dagger) \exp(-\alpha^*\hat{a}) \quad (8.67)$$

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

$$|\alpha\rangle = \exp(-|\alpha|^2/2) \exp(\alpha\hat{a}^\dagger)|0\rangle \quad (8.68)$$

とも表すことが出来ることを確認しなさい。さらに

$$|\alpha\rangle = \exp(-|\alpha|^2/2) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha^N}{\sqrt{N!}} |N\rangle \quad (8.69)$$

を確認しなさい。

(c) コヒーレント状態同士の内積 $\langle\alpha|\alpha'\rangle$ を計算しなさい。

(d)

$$|\langle\alpha|\alpha'\rangle|^2 = \exp(-|\alpha - \alpha'|^2) \quad (8.70)$$

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、 $|\alpha - \alpha'| \gg 1$ 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、

$$|\langle N|\alpha\rangle|^2 = \exp(-|\alpha|^2) \frac{|\alpha|^{2N}}{N!} \quad (8.71)$$

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 $|\langle N|\alpha\rangle|^2$ 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、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle\langle\alpha| d^2\alpha \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} |m\rangle\langle n| \int \exp(-|\alpha|^2) \frac{\alpha^m (\alpha^*)^n}{\sqrt{m!n!}} d^2\alpha \quad (8.72) \end{aligned}$$

を確認せよ。

(b) 次に

$$\begin{aligned} & \int \exp(-|\alpha|^2) \alpha^m (\alpha^*)^n d^2\alpha \\ &= \delta_{m,n} \int \exp(-|\alpha|^2) |\alpha|^{2m} d^2\alpha \quad (8.73) \end{aligned}$$

を示せ (ヒント: 2次元極座標表示を用いる)。

(c) さらに、 Γ 関数

$$\int_0^{\infty} s^n \exp(-s) ds = \Gamma(n+1) = n! \quad (8.74)$$

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9章 ゆらぎ

この章では、熱力学では注目されず、統計力学で扱われるゆらぎについて整理してみる。ここでは平衡系のゆらぎについて記述するが、ゆらぎは非平衡の統計力学の基盤にもなっている。

統計力学のゆらぎの応用として、Johnson-Nyquist の熱雑音によってボルツマン定数を広い温度範囲にわたって精密に求めることができる(あるいは精密な絶対温度計ともいえる)。これも統計力学で理論と実験がよく整合している例である。

9.1 粒子数のゆらぎ

9.1.1 大分配関数と粒子数

大分配関数の対数を化学ポテンシャルで微分すると、粒子数の期待値が得られる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \Xi^{-1} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_N \sum_j \exp(-\beta(E_{N,j} - \mu N)) \right)_{T,V} \\ &= \sum_N \sum_j \beta N \Xi^{-1} \exp(-\beta(E_{N,j} - \mu N)) = \beta [N] \end{aligned} \quad (9.1)$$

さらにもう一回微分すると、分散が得られる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} &= \sum_N \sum_j \left((\beta N)^2 \Xi^{-1} - \beta N \Xi^{-2} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) \exp(-\beta(E_{N,j} - \mu N)) \\ &= \beta^2 [N^2] - \beta^2 [N]^2 = \beta^2 [(\Delta N)^2] \end{aligned} \quad (9.2)$$

書き換えると、

$$[(\Delta N)^2] = \beta^{-1} \left(\frac{\partial [N]}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (9.3)$$

となる。

9.1.2 粒子数のゆらぎと体積弾性率

粒子数のゆらぎを、圧力や体積と関連付けよう。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} \\ &= \frac{N}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} \\ &= N \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{N}{V}\right)\right)_{T,V} \end{aligned} \quad (9.4)$$

(式変形で、式(1.49) $PV = \beta^{-1} \ln \Xi$ と(9.1)を使った)。 N/V は示強変数で、 V を固定して偏微分しても N を固定して偏微分しても同じであるので

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{N}{V}\right)\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{N}{V}\right)\right)_{T,N} = -\frac{N}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \quad (9.5)$$

したがって、

$$[(\Delta N)^2] = -\frac{N^2}{\beta V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -\frac{N^2}{\beta V} B^{-1} \quad (9.6)$$

ここで B は体積弾性率である。

9.2 理想気体におけるゆらぎ

9.2.1 古典理想気体でのゆらぎ

古典理想気体の状態方程式 $PV = \beta^{-1}N = Nk_B T$ を(9.6)に代入すると、

$$[(\Delta N)^2] = \frac{N^2}{\beta V^2} \frac{N\beta^{-1}}{P^2} = N \quad (9.7)$$

が示される。粒子数の分散と粒子数の期待値の2乗の比は

$$\frac{[(\Delta N)^2]}{[N]^2} = \frac{1}{N} \quad (9.8)$$

となり、粒子数の期待値が十分大きいと相対的なゆらぎは無視できる。

9.2.2 理想ボース気体のボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) でのゆらぎ

3次元理想ボース気体で、BEC が起きている場合の粒子数のゆらぎを計算する。

1. (9.6) に、BEC での等温体積弾性率 (4.86) を代入して、

$$[(\Delta N)^2] = -\frac{N^2}{\beta V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{N^2}{\beta V} (\beta V) = N^2 \quad (9.9)$$

となる。¹したがって、

$$\frac{[(\Delta N)^2]}{[N]^2} = 1 \quad (9.10)$$

2. 基底状態の粒子数 N_0 については、(9.21) 式から

$$[(\Delta N_0)^2] = [N_0](1 + [N_0]) \quad (9.11)$$

BEC を起こしている場合、 $N_0 \rightarrow \infty$ であり、また $N_0/N = n_0/n$ なので、

$$\frac{[(\Delta N_0)^2]}{[N]^2} = \left(\frac{n_0}{n} \right)^2 = (1 - (T/T_C)^{3/2})^2 \quad (9.12)$$

3. 上記2つの計算は、粒子数のゆらぎが巨視的に無視できないことでは一致しているが係数は異なる。

この原因は $\ln \Xi$ が示量的であるとして (1.49) の状態方程式をつかったことがある。実際には (4.84) のように非示量的な補正項が付け加わっている。

(4.83) に立ち戻って再計算すると、

$$\begin{aligned} [N] &= \beta^{-1} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = N_0 + N', \\ N_0 &\equiv \frac{z}{1-z} = n_0 V, \\ N' &= V \lambda_{\text{th}}^{-3} \zeta(3/2) = n' V \end{aligned} \quad (9.13)$$

¹いきなり体積無限大として等温体積弾性率を計算すると0になるが、これからは $[(\Delta N)^2] = \infty$ で不自然である。

さらに

$$[(\Delta N)^2] = \beta^{-2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = N_0^2 + N_0 + N', \quad (9.14)$$

したがって

$$\frac{[(\Delta N)^2]}{[N]^2} = \frac{N_0^2}{N^2} + O(1/N) \approx (1 - (T/T_C)^{3/2})^2 \quad (9.15)$$

まとめると、BEC での粒子数ゆらぎは発散するが、粒子数期待値との比は有限の (9.15) という形になる。

理想ボース気体の BEC でのゆらぎの注意点

理想ボース気体の BEC での粒子数のゆらぎが巨視的にも大きいことを述べたが、これにはいくつか注意すべきことがある。

まず、比熱には異常がないので、エネルギーのゆらぎとエネルギー期待値の比は $1/\sqrt{N}$ 程度に振る舞う。これはエネルギーの期待値には $k = 0, \epsilon = 0$ の最低エネルギー状態の粒子は寄与しないためである。

つまり物理量ごとにゆらぎの挙動が異なる。

また、ボース理想気体での粒子数のゆらぎが大きいことより、非常に弱い相互作用でもその影響を無視できない。

ボース理想気体の BEC での粒子数の巨視的なゆらぎは、グランドカノニカルアンサンブルでは起きるが、(ミクロ)カノニカルアンサンブルでは粒子数固定のためそもそもゆらぎが起きない。このことから “grand canonical catastrophe” と呼ばれている [46, 118, 117]。カノニカルアンサンブルでボース理想気体を扱うのは結構面倒であるが、文献 [118] では母関数を用いて粒子数の相関関数などの計算を実行している。3次元以外の場合も考察し、また有限系や様々な境界条件も扱っている。その結果は BEC が起きてない領域では双方は熱力学的極限で一致するが、BEC が起きている領域ではアンサンブルの取り方により異なる結果となる。彼らは BEC ではカノニカルアンサンブルが物理的と議論している。

その後、BEC でカノニカルアンサンブルに対応する実験系 (レーザー冷却したボース原子系) と、グランドカノニカルアンサンブルに対応する実験系 [61] がそれぞれ見つけられ、後者では粒子数の大きなゆらぎ [98] が報告されている。文献 [117] では理論的に複数のアンサンブルでの BEC の扱いが再吟味された。大偏差理論 (large deviation theory) の注意深い扱いが必要とのことである。

9.2.3 各固有準位の粒子数のゆらぎ

量子理想気体で、 j 番目の量子状態 (エネルギー固有値 ϵ_j) に N_j 個の粒子があるとする、(4.21) から、大分配関数の対数は

$$\ln \Xi = \sum_{j=1}^{\infty} \ln \Xi_j, \quad \Xi_j = \left(\sum_{N_j} \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) \right) \quad (9.16)$$

である。これは各量子準位が統計的に独立であることを意味する。

$$\frac{\partial \ln \Xi_j}{\partial \mu} = \Xi_j^{-1} \left(\sum_{N_j} \beta N_j \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) \right) = \beta [N_j] \quad (9.17)$$

および

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln \Xi_j}{\partial \mu^2} &= \sum_{N_j} \left((\beta N_j)^2 \Xi_j^{-1} - \beta N_j \Xi_j^{-2} \frac{\partial \Xi_j}{\partial \mu} \right) \exp(-\beta(\epsilon_j - \mu)N_j) \\ &= \beta^2 [N_j^2] - \beta^2 [N_j]^2 = \beta^2 [(\Delta N_j)^2] \end{aligned} \quad (9.18)$$

書き換えると

$$[(\Delta N_j)^2] = \beta^{-1} \left(\frac{\partial [N_j]}{\partial \mu} \right) \quad (9.19)$$

量子理想気体の、各量子状態の粒子数期待値は

$$[N_j] = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_j - \mu)) \pm 1} \quad (9.20)$$

である (なお、上の符号はフェルミ統計、下の符号はボース統計としている)。粒子数の分散は

$$[(\Delta N_j)^2] = [N_j](1 \mp [N_j]) \quad (9.21)$$

となる。なお、フェルミ理想気体では $0 \leq [N_j] \leq 1$ なので $0 \leq [(\Delta N_j)^2] \leq 1$ である。

大きな系では準位は一般に密集している。縮退している場合も含むことにする。あるエネルギー ϵ_r に充分接近した準位をまとめて扱い、その準位の数を g_r とする。このようにまとめたときの準位 ϵ_r の粒子数を $N_r = \sum N_j$ とすると、

$$[(\Delta N_r)^2] = [N_r] \left(1 \mp \frac{[N_r]}{g_r} \right) \quad (9.22)$$

と表せられる。

9.2.4 黒体放射のゆらぎ

以上の考察を、黒体放射 (平衡にあるフォトンのボース気体) にあてはめる。体積 V で、角振動数 $[\omega, \omega + \Delta\omega]$ の領域にある量子状態の数は、状態密度 (3.1) をつかって

$$V \frac{1}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \Delta\omega \quad (9.23)$$

である。この角振動区間内のフォトン全体のエネルギーは $E = N\hbar\omega$ である。公式 (9.22) に $\hbar\omega^2$ をかけて整理すると

$$[(\Delta E)^2] = \hbar\omega[E] + \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} \frac{[E]^2}{V\Delta\omega} \quad (9.24)$$

が得られる。これは (3.27) で求めたゆらぎと一致する。

9.3 コヒーレント状態とゆらぎ

8.2章で導入したコヒーレント状態は $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ である。コヒーレント状態での粒子数と、その分散の期待値は

$$\langle\alpha|\hat{N}|\alpha\rangle = |\alpha|^2, \quad \langle\alpha|(\Delta\hat{N})^2|\alpha\rangle = |\alpha|^2$$

なので、相対ゆらぎは

$$\frac{\langle\alpha|(\Delta\hat{N})^2|\alpha\rangle}{(\langle\alpha|\hat{N}|\alpha\rangle)^2} = |\alpha|^{-2} = N^{-1} \quad (9.25)$$

で巨視的には無視できる。

さらに位相のゆらぎは, (8.5) および (8.29) から $\Delta\theta \propto 1/|\alpha| = 1/N^{1/2}$ であり、やはり巨視的には無視できる。

9.3.1 弱く斥力相互作用するボース気体のゆらぎ

8.7.1章で示したようにボソンの3次元量子多体系では、わずかでも斥力相互作用が入ると、超流動状態となるが、超流動成分のエントロピーは0である。

ところで、超流動成分を位相変換した (8.60) も、同じエネルギーとエントロピーの状態である。さらに無限極限では、位相が異なるものは互いに独立である。

つまり、位相の自由度だけ異なる独立な超流動成分が存在する。これらは統計力学的には位相 $-\pi \leq \theta < \pi$ で一様分布しているとみなせる。結果として位相のゆらぎは

$$[(\Delta\theta)^2] = \frac{\pi^2}{3} \quad (9.26)$$

と巨視的に無視できないことになる。

ただし位相拡散速度がゆっくりしていることと、現実の実験系では境界の不均一性などで位相が事実上固定されている。

9.3.2 レーザー光の位相ゆらぎ

レーザー光は、反転分布からの光子の誘導放出で、ほぼコヒーレント状態とみなせる。

ただし自然放出の光子も一部に存在しており、これが位相のゆらぎを引き起こす。結果としてこの場合も位相ゆらぎは無視できない。

ただし、位相拡散速度は光子数に逆比例し、典型的には数十秒程度と遅い [70]。さらに精密に位相を安定化させる場合には、共振器との組み合わせなどする。

9.4 ゆらぎと応答

熱平衡状態のゆらぎと、外部から受けた摂動に対する応答 (抵抗や粘性など輸送係数) に関連付けができる。一般的には揺動散逸定理という形でまとめられているが、ここでは統計力学での初期の例を紹介する。

9.4.1 ブラウン運動

ブラウン運動とは、気体や液体中にあるコロイド微粒子²が不規則に運動する現象である。これについては、アインシュタインが 1905 年に、熱

²原子よりはずっと大きい $1\text{nm} - 1\mu\text{m}$ 程度の微粒子、光学顕微鏡で粒子位置は分かるが、形などは分からない。

運動する媒質の分子の不規則な衝突によって引き起こされているという論文 [32] を出した。式で表すと、

$$[(x - x_0)^2] = \frac{2k_B T}{f} t \quad (9.27)$$

ここで上式左辺はブラウン運動する物体の最初の位置 x_0 からのずれの2乗の平均である（系は1次元とする）。 T は絶対温度、 f は易動度³で、 t は十分経過した時間である。

9.4.2 抵抗と熱雑音

抵抗 R と電圧のゆらぎとの比例関係。抵抗 R の導体が温度 T にあるとき、その両端には熱雑音による電位差 $V(t)$ が生じる。周波数 ω と $\omega + \Delta\omega$ の帯域幅での $V(t)$ の2乗平均は

$$[V^2] = 4Rk_B T \frac{\Delta\omega}{2\pi} \quad (9.28)$$

となる。これを熱雑音または Johnson-Nyquist ノイズという。Johnson[57] が様々な周波数と温度での抵抗雑音の精密な実験をして、Nyquist[81] が理論を提示した。

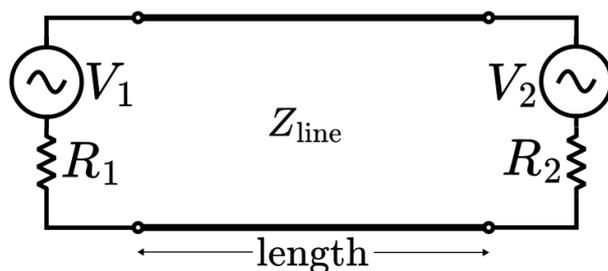


図 9.1: 熱雑音に関するナイキストの思考実験

[説明]

図のように2つの電気抵抗を伝送線路で接続した場合を考えよう。2つの抵抗はともに抵抗 R であり、これらをつなぐ伝送線路の長さが l であるとする。図に描いた抵抗のうち、左側を抵抗 R_1 、右側を抵抗 R_2 と呼

³媒質の粘性に関係し、ブラウン運動する物体の速度を v とすると、 fv は速度に比例する抵抗力という関係である。

ぶことにする。抵抗と伝送線路はインピーダンス整合しており、損失や反射がないものとする。

抵抗 R_1 が温度 T をもっていると、抵抗に熱雑音による起電力が発生し、抵抗 R_1 から抵抗 R_2 に電流が流れる。一方、抵抗 R_2 から抵抗 R_1 へも電流が流れる。回路全体が温度 T に維持され、熱平衡の状態であれば、抵抗 R_1 から流出する電力と、抵抗 R_1 に流入する電力が等しくなる。熱平衡状態にある回路の両端2ヶ所を同時に短絡したとしよう。そのとき線路上を伝搬している波動は両端を短絡した線路に閉じ込められ、両端で全反射を続けることになる。

両端が定在波の節 $\sin(n\pi x/l)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$: 任意の自然数) となるためには、電線の長さ l が半波長の自然数倍でなければならない。波長を λ とするならば、 $l = n\lambda/2$ と表される。

電線を伝搬する波の伝搬速度を v としよう (一般に光速とは異なる)。閉じ込められた波の周波数を ω とおき、 $v = \omega\lambda/(2\pi)$ の関係を用いると、

$$\omega = 2\pi \frac{nv}{2l}$$

となり、閉じ込められた波は離散的な周波数しかとれない。これから周波数幅 $\Delta\omega$ に含まれる基準振動の数は、 $l\Delta\omega/(\pi v)$ 個となる。

電線を伝搬する波には、電場と磁場の2つの自由度があるので、周波数幅 $\Delta\omega$ に含まれる状態の数は

$$\frac{4l \Delta\omega}{v 2\pi}$$

である。エネルギー等分配則から1自由度あたり $k_B T/2$ が配分されるので、片方の抵抗から伝搬されるエネルギーは

$$\left(\frac{4l \Delta\omega}{v 2\pi} \right) \cdot \frac{k_B T}{2} = \frac{2k_B T l \Delta\omega}{v 2\pi}$$

となる。このエネルギーは、 l/v の時間に抵抗から放出されると考えられるので、2つの抵抗から放出される電力は $2P = k_B T \Delta\omega/\pi$ となる。したがって片方の抵抗 R_1 からの電力は

$$P = k_B T \Delta\omega/(2\pi) \quad (9.29)$$

となる。

見方を変えて、抵抗 R_1 で起電力が発生しているとする。この起電力を V とすると、抵抗 R_1 は起電力 V であり、内部抵抗 R の電源とみな

せる。この場合、抵抗 R_2 の両端の電圧は $V/2$ となる。したがって抵抗 R_2 で消費される電力は $V^2/(4R)$ となる。つまり、

$$\frac{V^2}{4R} = \frac{k_B T \Delta\omega}{2\pi} \quad (9.30)$$

まとめると、

$$[V^2] = 4Rk_B T \frac{\Delta\omega}{2\pi} \quad (9.31)$$

[Q.E.D]

なお、量子性を取り入れると高振動数では電圧のゆらぎは0へと向かう。もう少し詳しく説明すると、抵抗が(コンデンサーやコイルの成分を含むとして)周波数によるインピーダンス $Z(\omega)$ としたとき、ノイズのパワーのスペクトル密度は

$$S_{v_n v_n}(\omega) = 4k_B T \eta(\omega) \operatorname{Re}[Z(\omega)] \frac{1}{2\pi} \quad (9.32)$$

とあらわせられる。ここで、

$$\eta(\omega) = \frac{\hbar\omega/k_B T}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (9.33)$$

で [15]⁴、実は一次元の場合のプランクの公式にあたる。

9.5 *1/f ゆらぎ

いわゆる 1/f ゆらぎは、非常に幅広い現象でみられるが、電気抵抗のゆらぎに限定してみる。一つの可能性としては、フォノン(格子振動)の 1/f ゆらぎに起因することが指摘されている [80]。もう一つの可能性は、(3.27) 式で見られるように光子(電磁波)のゆらぎが低振動数で発散していることの寄与である。なお、低振動数の極限では、アインシュタインの A 係数と B 係数の関係式 (3.20) から分かるように、光子の自然放出はほとんど寄与せず誘導放出と吸収が主な過程となる。

電気抵抗の Johnson-Nyquist ノイズの説明の重要な前提としては、電気抵抗から外部へのエネルギーやエントロピーのやりとりは、電気抵抗の両端の接点からのみというものであった。これ以外に、電気抵抗から電

⁴Nyquist も [81] の最後で量子性を考慮している。ただし零点振動は入れてない

磁波の形でもエネルギー（のゆらぎ）やエントロピーの交換があると、事情は異なってくる。

$1/f$ ゆらぎの説明には、非平衡や非線形性など言われているが、平衡系での波動のゆらぎの発散によるのかもしれない。

第10章 応用

10.1 結晶格子の点欠陥

実際の結晶には、結晶格子の周期性の乱れが存在する。これらを格子欠陥 (lattice defect) という。これらは

1. 点欠陥
2. 線欠陥
転位 (dislocation) など
3. 面欠陥
結晶粒界 (grain boundary), 双晶面など

などに分類される。

点欠陥はさらに

1. 異種原子との置換型欠陥
2. フレンケル欠陥 (Frenkel defect)
格子点イオンが、格子間に移りその後に空孔 (vacancy) が残った欠陥。密度は変化しない。
3. ショットキー欠陥 (Schottoky defect)
格子点イオンが、結晶表面に移りその後に空孔が残った欠陥。密度が小さくなる。

などに分類される。

ここでフレンケル欠陥を統計力学的に扱ってみる。フレンケル欠陥1個を作るのに必要なエネルギーを W_F とする。単位体積あたりの欠陥密度を n とすると、 nW_F のエネルギーが必要である。他方、欠陥が生じるとエントロピー S は増大する。格子点の密度を N , 格子の隙間の密度を N'

とすると、空格子点 (密度 n) と格子間原子点 (密度 n) を N および N' に配列する組み合わせの数は

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \quad (10.1)$$

である。ボルツマン・プランクのエントロピー (1.56) をつかうと、自由エネルギーは

$$F = E - TS \approx nW_F - k_B T \ln W \quad (10.2)$$

となる。スターリングの近似式 $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$ (A.7 節参照) を使うと

$$F \approx nW_F - k_B T (N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n) \quad (10.3)$$

これを n で微分して

$$\frac{dF}{dn} \approx W_F - k_B T \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \quad (10.4)$$

F の最小を求めるため、 $dF/dn = 0$ として、さらに $N, N' \gg n$ の近似を用いると、平衡状態におけるフレンケル欠陥密度 n に対する式は

$$n \approx (NN')^{1/2} \exp(-W_F/2k_B T) \quad (10.5)$$

となる。

10.2 1次元イジングモデル (転送行列)

1次元強磁性イジングモデル (最近接相互作用) のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_i S_i S_{i+1} - \mu H \sum_i S_i \quad (J > 0) \quad (10.6)$$

である。ここで次のように定義すると

$$K \equiv \beta J, \quad h \equiv \beta \mu H \quad (10.7)$$

すると N 個のスピンの分配関数は

$$Z(K, h, N) = \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H}) = \sum_{\{S\}} \exp \left[K \sum_i S_i S_{i+1} + h \sum_i S_i \right] \quad (10.8)$$

となる。

10.2.1 転送行列法による自由エネルギー

周期的境界条件 $S_{N+1} = S_1$ で以下の分配関数を考える。

$$Z(K, h, N) = \text{Tr} \exp \left[K \sum_i S_i S_{i+1} + h \sum_i S_i \right] \quad (10.9)$$

上記の分配関数を書き換えると、

$$\begin{aligned} Z(K, h, N) &= \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \left[\exp \left(K S_1 S_2 + \frac{h}{2} (S_1 + S_2) \right) \right] \cdot \left[\exp \left(K S_2 S_3 + \frac{h}{2} (S_2 + S_3) \right) \right] \\ &\cdots \left[\exp \left(K S_N S_1 + \frac{h}{2} (S_N + S_1) \right) \right] \end{aligned} \quad (10.10)$$

これは、行列要素が

$$T_{S_i, S_j} = \exp \left(K S_i S_j + \frac{h}{2} (S_i + S_j) \right) \quad (10.11)$$

となるような行列 \mathbf{T} の行列積と見なすことができる。行列 \mathbf{T} はまた、

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{1,1} & T_{1,-1} \\ T_{-1,1} & T_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(K+h) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-h) \end{pmatrix} \quad (10.12)$$

のように表すことができる。すると、分配関数は

$$Z(K, h, N) = \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} T_{S_1, S_2} T_{S_2, S_3} T_{S_3, S_4} \cdots T_{S_N, S_1} \quad (10.13)$$

周期的境界条件を考慮すると、分配関数は

$$Z(K, h, N) = \text{Tr}(\mathbf{T}^N) \quad (10.14)$$

\mathbf{T}^N を計算するのに、 \mathbf{T} を以下のように相似変換して扱うと便利である。

$$\mathbf{T}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{S} \quad (10.15)$$

さらに、 \mathbf{T} は実対称行列であるので

$$\mathbf{T}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad (10.16)$$

のように対角化できる（これは常に成り立つわけではない。実際、次近接相互作用のあるイジングモデルでは転送行列は対称ではない）。すると、trace の性質 $Tr(\mathbf{AB}) = Tr(\mathbf{BA})$ より

$$\begin{aligned} Tr(\mathbf{T}^N) &= Tr((\mathbf{ST}'\mathbf{S}^{-1})^N) = Tr(\mathbf{S}(\mathbf{T}')^N\mathbf{S}^{-1}) = Tr((\mathbf{T}')^N\mathbf{S}^{-1}\mathbf{S}) \\ &= Tr(\mathbf{T}'^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \end{aligned} \quad (10.17)$$

次の節で示すように $\lambda_1 \neq \lambda_2$ である。とくに $\lambda_1 > \lambda_2$ とすると、

$$\begin{aligned} Z(K, h, N) &= \lambda_1^N \left(1 + \left[\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right]^N \right) \\ &\approx \lambda_1^N (1 + O(\exp(-\alpha N))) \quad (\alpha \equiv \ln(\lambda_1/\lambda_2) > 0) \end{aligned} \quad (10.18)$$

自由エネルギーは

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(K, h, N)}{N} = -k_B T \ln \lambda_1 \quad (10.19)$$

行列 \mathbf{T} の固有値を具体的に求めるには以下の行列式を扱う。

$$\det \begin{pmatrix} \exp(K+h) - \lambda & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K-h) - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (10.20)$$

つまり、 $\lambda^2 - 2(\exp(K) \cosh h)\lambda + (\exp(2K) - \exp(-2K)) = 0$ 。これを解くと、

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= (\exp(K) \cosh h) \pm \sqrt{(\exp(K) \cosh h)^2 - (\exp(2K) - \exp(-2K))} \\ &= \exp(K) \left[\cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 h + \exp(-4K)} \right] \end{aligned} \quad (10.21)$$

したがって

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(K, h, N)}{N} &= -k_B T \ln \left\{ \exp(K) \left[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + \exp(-4K)} \right] \right\} \\ &= -J - k_B T \ln \left[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + \exp(-4K)} \right] \end{aligned} \quad (10.22)$$

10.2.2 相転移

$T > 0$

1次元イジングモデル (10.8) で有限温度 ($T > 0$) では、 K と h が実数ということを考えて、式 (10.22) は解析的である。したがって相転移は起きない。もう少し丁寧に述べると、相転移の起きる可能性があるのは、

1. 転送行列の最大固有値が非解析的
2. 転送行列の最大固有値と次の大きさの固有値に縮退が起きる場合
3. 転送行列の最大固有値が0になる場合

のいずれかが起きる場合に限定される。

一般に、分配関数が転送行列の形で書ける場合、以下の定理が使える。

Perron-Frobenius の定理： $N \times N$ の有限次元の行列 \mathbf{A} で、全ての行列要素が正 ($A_{i,j} > 0$) の場合、最大固有値と対応する固有状態は

1. 実数で正である。
2. 縮退しない。
3. $A_{i,j}$ の解析関数である。

1次元系で有限のレンジの相互作用の転送行列は有限行列で、Perron-Frobenius の定理が当てはまる。したがって、有限温度 ($T > 0$) では相転移が起きない。

2次元以上では、転送行列が無次元になるので、Perron-Frobenius の定理が当てはまらず、有限温度で相転移が起きることがある。

$T = 0$

$T \rightarrow 0$ の極限、つまり $K \rightarrow \infty$ を考えよう。1次元イジングモデルの転送行列の最大固有値は

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \exp(K) \left[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + \exp(-4K)} \right] \\ &\approx \exp(K) \left[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h} (1 + O(\exp(-4K))) \right] \\ &= \exp(K) [\cosh h + |\sinh h| (1 + O(\exp(-4K)))] \end{aligned} \quad (10.23)$$

ここで

$$\cosh h + |\sinh h| = \exp(|h|) \quad (10.24)$$

(h が正と負の場合に分けて扱おうと直ぐ示せる) であることを使うと

$$\lambda_1 = \exp(K + |h|) \quad (10.25)$$

となるので、自由エネルギーは

$$F = -Nk_B T(K + |h|) + O(T^2) \quad (10.26)$$

$T = 0$ では

$$F = -N(J + |H|) \quad (10.27)$$

となる。磁化は

$$m = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial H} = \begin{cases} 1 & H > 0; \\ -1 & H < 0 \end{cases} \quad (10.28)$$

となり、非解析的に振る舞う。

10.2.3 熱力学量

ゼロ磁場 ($h = 0$)

磁場0の場合の比熱などについて議論する。転送行列の固有値 (10.21) から

$$\lambda_1 = \exp(K) [1 + \exp(-2K)] = 2 \cosh K \quad (10.29)$$

したがって、熱力学的極限 ($N \rightarrow \infty$) で $Z = (2 \cosh K)^N$ である。自由エネルギーは

$$F = -k_B T N [K + \ln(1 + \exp(-2K))] \quad (10.30)$$

$$\frac{F}{N} = \begin{cases} -J & T \rightarrow 0 (K \rightarrow \infty) \\ -k_B T \ln 2 & T \rightarrow \infty (K \rightarrow 0) \end{cases} \quad (10.31)$$

内部エネルギーは

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(2 \cosh \beta J) = -NJ \tanh \beta J \quad (10.32)$$

比熱は

$$C = \frac{dE}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{dE}{d\beta} = \frac{NJ^2}{k_B T^2} \cosh^{-2}(J/k_B T) \quad (10.33)$$

比熱に特異性は無いが、 $J \approx k_B T$ に比熱のピークが見られる (Schottky 比熱)。また、高温極限 ($T \rightarrow \infty$) では $\cosh(J/k_B T) \approx 1$ より

$$C = \frac{NJ^2}{k_B T^2} \cosh^{-2}(J/k_B T) \approx \frac{NJ^2}{k_B T^2} \rightarrow 0 \quad (10.34)$$

低温極限では $\cosh(J/k_B T) \approx \frac{1}{2} \exp(J/k_B T)$ より

$$C = \frac{NJ^2}{k_B T^2} \cosh^{-2}(J/k_B T) \approx \frac{4NJ^2}{k_B T^2} \exp(-2J/k_B T) \rightarrow 0 \quad (10.35)$$

有限磁場 ($h \neq 0$)

次に、磁化と帯磁率について議論しよう。まず

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(K, h, N)}{N} = -J - k_B T \ln \left[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + \exp(-4K)} \right] \quad (10.36)$$

磁化は

$$\begin{aligned} m &= -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial H} = -\frac{1}{N k_B T} \frac{\partial F}{\partial h} \\ &= \frac{\partial}{\partial h} \ln \left[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + \exp(-4K)} \right] \\ &= \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + \exp(-4K)}} \end{aligned} \quad (10.37)$$

帯磁率は

$$\begin{aligned} \chi_T &\equiv \frac{\partial m}{\partial H} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial m}{\partial h} \\ &= \frac{1}{k_B T} \exp(-4K) \cosh h (\sinh^2 h + \exp(-4K))^{-3/2} \end{aligned} \quad (10.38)$$

特にゼロ磁場での帯磁率は

$$\chi_T|_{H=0} = \frac{\exp(2K)}{k_B T} = \frac{\exp(2J/k_B T)}{k_B T} \quad (10.39)$$

高温極限と、低温極限での挙動は

$$\chi_T \approx \begin{cases} \frac{1}{k_B T} & (T \rightarrow \infty) \text{(Curie の法則)} \\ \frac{\exp(2J/k_B T)}{k_B T} & (T \rightarrow 0) \end{cases} \quad (10.40)$$

10.2.4 相関関数

転送行列の方法を使って相関関数を計算できる。まず i サイトのスピン
の期待値は

$$\begin{aligned} \langle S_i \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \exp(-\beta \mathcal{H}) S_i \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} [T_{S_1, S_2} T_{S_2, S_3} \cdots T_{S_{i-1}, S_i} S_i T_{S_i, S_{i+1}} \cdots T_{S_N, S_1}] \end{aligned} \quad (10.41)$$

転送行列の i サイト近くの成分を抜き出すと

$$\sum_{S_i} T_{S_{i-1}, S_i} S_i T_{S_i, S_{i+1}} \quad (10.42)$$

である。これを次のような行列の形で表す。

$$A_{ab} = \sum_{S_i} T_{a, S_i} T_{S_i, b} S_i \quad (10.43)$$

または

$$\mathbf{A} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{T} \quad (10.44)$$

これはパウリ行列の一つ σ_z を、転送行列 \mathbf{T} ではさんだものと見なすことができる。trace の性質を用いると

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}(\sigma_z \mathbf{T}^N) \quad (10.45)$$

ここで行列の相似変換 (10.15) を使うと

$$\langle S_i \rangle = \frac{\text{Tr} [\mathbf{S}^{-1} \sigma_z \mathbf{S} (\mathbf{T}')^N]}{\text{Tr} (\mathbf{T}')^N} \quad (10.46)$$

転送行列 \mathbf{T} の固有値 λ_1 に対する固有ベクトルを

$$\mathbf{T} X^{(1)} = \lambda_1 X^{(1)}, \quad X^{(1)} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (10.47)$$

とし、転送行列 \mathbf{T} の固有値 λ_2 に対する固有ベクトルを

$$\mathbf{T} X^{(2)} = \lambda_2 X^{(2)}, \quad X^{(2)} = \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} \quad (10.48)$$

とすると、 \mathbf{S} は

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} a & c \\ b & d \end{pmatrix} \quad (10.49)$$

である。さらに

$$\mathbf{S}^{-1} \sigma_z \mathbf{S} = \begin{pmatrix} e & g \\ f & k \end{pmatrix} \quad (10.50)$$

と表すことができる。ところで

$$(\mathbf{T}')^N = \begin{pmatrix} \lambda_1^N & 0 \\ 0 & \lambda_2^N \end{pmatrix} \quad (10.51)$$

であったので、

$$\langle S_i \rangle = \frac{e\lambda_1^N + k\lambda_2^N}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \quad (10.52)$$

$N \rightarrow \infty$ の極限では、 $\lambda_1 > \lambda_2$ より

$$\langle S_i \rangle \approx e \quad (10.53)$$

と求まる。

同様に、2点相関関数は

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle = \frac{\text{Tr} [(\mathbf{S}^{-1} \sigma_z \mathbf{S})(\mathbf{T}')^j (\mathbf{S}^{-1} \sigma_z \mathbf{S})(\mathbf{T}')^{N-j}]}{\text{Tr} (\mathbf{T}')^N} \quad (10.54)$$

$N \rightarrow \infty$ の極限では

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle \approx e^2 + gf \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^j \quad (10.55)$$

となる。

まとめると、揺らぎの相関関数は

$$\begin{aligned} G(i, i+j) &= \langle S_i S_{i+j} \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_{i+j} \rangle \\ &= gf \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^j \\ &= gf \exp[-j \ln(\lambda_1/\lambda_2)] \end{aligned} \quad (10.56)$$

と距離に対して指数関数的にふるまう。これから相関長 ξ は

$$\xi = \frac{1}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (10.57)$$

となる。1次元強磁性イジングモデル(最近接相互作用)では $\lambda_1 > \lambda_2$ より、相関関数は有限温度 ($T > 0$) で指数関数的に減衰する。

ゼロ磁場 ($h = 0$) では、転送行列の固有値は (10.21) から

$$\lambda_1 = 2 \cosh K, \quad \lambda_2 = 2 \sinh K \quad (10.58)$$

なので、

$$\xi = \frac{1}{\ln \coth K} \quad (10.59)$$

注意：

1. 相関長 ξ は $\lambda_1 \neq \lambda_2$ である限り発散しない。一般に、転送行列の最大固有値に縮退が無ければ相転移は起きない。
2. 有限磁場 ($h \neq 0$) では $\lambda_1 > \lambda_2$ なので相転移は起きない。
3. ゼロ磁場 ($h = 0$) では低温極限 ($T \rightarrow 0; K \rightarrow \infty$) で、 $\lambda_2/\lambda_1 \rightarrow 1$ なので、温度 $T = 0$ で相転移が起きる。

10.3 2次元イジングモデル

2次元イジングモデルで磁場0の場合には、厳密解がある [82]。

$$H = -J \sum_i \sigma_{i,j}^z \sigma_{i+1,j}^z + \sigma_{i,j}^z \sigma_{i,j+1}^z \quad (10.60)$$

転送行列の方法を用いて解くことができる [101]。

2次元イジングモデルを転送行列で表す

→

(非等方極限で)1次元量子スピン系 ($T = 0$) Transverse Field Ising model

$$H = -J \sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z - h \sum_i \sigma_i^x \quad (10.61)$$

(σ はパウリ行列)

→

Jordan-Wigner 変換 (非局所変換) で1次元 Fermion 系に

→

Bogoliubov 変換で Fermion 系を対角化

臨界指数

1. $\alpha = 0$ ただし、比熱は対数発散
2. $\beta = 1/8$
3. $\gamma = 7/4$
4. $\delta = 15$
5. $\nu = 1$
6. $\eta = 1/4$

第11章 むすび

11.1 統計力学の前提条件の整理

1. エントロピー

エントロピーの加法性と、なにも制約がないときは等確率分布のときにエントロピーが最大になるという前提条件で、エントロピーの形が係数を除いて一意的にきまる (Shannon-Khinchin の公理系)。

これには統計物理に限定せず、確率論一般になりたつ。

2. 同種粒子の (反) 交換対称化

量子統計力学ではあたりまえである。ただし、同種粒子の (反) 交換対称化は、場の理論や経路積分量子化でも使われる基本概念である。

古典統計力学でも Gibbs のパラドックスの解決には、同種粒子の交換対称化が必要となる。

同種粒子の (反) 交換対称化は、実は統計力学の基本概念のひとつであろう。

ところで、局在スピンの相互作用などでは、ギブスの補正因子を取り入れてないので、一見すると同種粒子の (反) 交換対称化を取り入れてないように思われるが、以下で述べるように背景には同種粒子の (反) 交換対称化がある。

(a) 局在スピンの相互作用

局在スピンは元々電子または原子核に起因する。電子の交換積分を考慮すると、(絶縁体では) 電荷の移動は実効的には無視できるが、局在スピンの相互作用が現れる。電子の交換とそれによる磁気相互作用は、隣接原子間だけでなく、もっと遠い原子同士でも起きる (超交換相互作用や多体スピン相互作用など)。

^3He では、1s 軌道の電子の磁気モーメントは打ち消しあうが、核磁気モーメントがのこる。 ^3He の固体では原子の交換 (2体だけでなく、3体、4体交換など) がおきて、磁性などに影響を与えている。

(b) 結晶格子

金属では、価電子による準粒子が運動し、これを記述するには反交換対称化が必要である。

絶縁体結晶格子では原子や分子の移動が遅いためもあり、格子振動などではギブスの補正因子を無視する。

しかしこれは程度問題で、ヘリウムでは固体 (0K でも圧力をかけないと固体にならない) でも零点振動が大きく、原子が頻繁に位置を交換している。とくに ^3He の固体では原子の交換で磁性などに影響を与えている。

又、高温の固体でも、原子の拡散が起きている。格子の点欠陥 (格子間原子や空孔) は、エネルギー的には不利だがエントロピーでは有利なので熱平衡状態でも一定の密度で存在する。この点欠陥は固体中を動き回って拡散する。つまり固体中でも原子が交換している。

(c) 原子間のポテンシャル

原子間ポテンシャルで短距離斥力は、電子のパウリの排他律による。一方ポテンシャルの長距離引力は、原子の双極子モーメントのゆらぎで引力となることで説明されるが、この時に摂動で (仮想的な) 光子が交換されて遅延効果が入る [17]。中間領域では、価電子が複数の原子で共有されることによる共有結合エネルギーが寄与する。

ということで、有効ポテンシャルの背景には粒子の交換がある。

3. 局所实在論の放棄

統計力学の多くのテキストで見られる、「全体を複数の部分 (あるいは部分系と熱浴) に分割したとき、相互の相関がない (あるいは統計的に独立)、少なくとも非常に弱い」 (統計力学におけ局所实在論) という説明には注意がいる。この想定を空間的な分割ととれば、ギブスのパラドックスに行き着く。

ギブスのパラドックスを解決する方法は粒子の(反)対称化だが、局所実在論とは相反する。

- ある種の非平衡系では局所実在論が妥当な場合がある。

4. 境界条件

「平衡状態は境界条件に対し鈍感である」という言明は、分配関数や自由エネルギーなどについては妥当だが、励起準位、ゆらぎや輸送現象などそれ以外の物理量には当てはまらないことがしばしばある。

2次元イジングモデルでのクラマース=ワニア双対性(Kramers-Wannier duality) [64] では、非局所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。

超伝導でも、バルク(bulk)内部では電流は流れず、(London 侵入長程度の)表面にのみ超伝導電流が流れる。

他にはトポロジカルな相において、境界でのエッジ状態が重要なことがある。トポロジカルな現象で有名なのは量子ホール効果である。この場合バルクでは電子が局在して電流は流れず、境界の(カイラルな)エッジ状態 [52] が電流を担う。その後トポロジカル絶縁体など広がりを見せている。

5. 平衡状態の存在

平衡状態の存在は自明ではなく、モデルによる。

たとえば自己重力系では、負の比熱がでるなど、重力熱的カタストロフィー(gravo-thermal catastrophe)がおきる。

あるいは、一般相対論的宇宙論では、定常宇宙は仮に作れても摂動にたいして不安定であるし、観測事実にも合わない。

これらは重力が長距離力で引力のみということによる。

6. エルゴード仮説, カオス理論、同種粒子の(反)交換対称化

エルゴード仮説(ergodic hypothesis)とは、時間平均と統計平均は等しいというものである。

この仮説を証明するために歴史的に多くの努力がなされてきた(SinaiらのDynamical billiards など). 力学系でのカオス理論もそれらの

一つである。しかしいずれも少数自由度系での証明で、多自由度ではエルゴード仮説は証明できてない。

なによりも、古典統計力学でも同種粒子の(反)交換対称化(Gibbsの generic phase)が基本的となると、力学系で個別の粒子を追跡する方法論とは両立しない。

11.2 非平衡

アンサンブルとフォン・ノイマン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、非平衡系や有限系でも統計力学の対象となる。

11.2.1 非平衡と熱力学第二法則

非平衡だが散逸無し

しかし、非平衡状態でもフォン・ノイマン方程式 (6.50) にしたがう場合はエントロピーは変化しない。実際、レーザー光は反射などではコヒーレントなままである。非線形結晶による第2高調波発生でも元々の光のコヒーレンスを保っているの、非線形性もエントロピーを増大するとは言いきれない。

多体系で非線形性を取り入れてもエルゴード的にはならないことに気づかれたのは、Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou による非線形格子振動の数値実験 [43]¹が最初だろう。これ以降、カオス理論やソリトン理論の展開につながった。

1次元非線形格子については、戸田格子 (Toda lattice) と呼ばれるモデルは解析的に解くことが出来て、楕円関数を使った周期解 [106] の他、ソリトン (soliton) 解²[107, 108] が出てくる。さらに半無限または有限系の固定境界条件で分子解がでる。戸田格子は完全可積分系である [54, 44]。孤立した可積分系では、非平衡でもエントロピーは増大しない。また可積分系は多数見つかっている。

¹この論文には、Mary Tsingou の名前が無い。彼女はこの数値計算のコードを作成した。

²ソリトンは非線形方程式に伴う孤立波で、以下の条件を満たすものである。1. 伝播している孤立波の形状、速度などが不変。2. 上の条件を満たす波同士が衝突した後でも、お互い安定に存在する。衝突する波は二つより多くてもよい。

非平衡で散逸

では、エントロピーが増大する過程は何かと言うと、量子射影測定 (非ユニタリーな過程) での波束の収縮と熱力学第二法則が関連している。

マルコフ性が成り立てば、エントロピーが増大することが示せるが、統計力学にはマルコフ的で無い例が存在する。なお、マルコフ性 (Markov property) とは、確率過程の持つ特性の 1 種で、その過程の将来状態の条件付き確率分布が、現在状態のみに依存し、過去のいかなる状態にも依存しない特性を持つことをいう。

結局のところ、熱力学第二法則は時間の向き (Arrow of time) [29] とは何かに遡る。物理学の基本法則自体は時間反転で対称³である。時間の向きには初期条件と境界条件が大事である。電磁波の遅延放射は特定の境界条件を選んだことに対応する。宇宙膨張 (ビッグバン) は特定の初期条件による。

時間の向きにつながる物理現象は

- 量子力学

観測問題、波束の収縮。

- 電磁気学

Maxwell 方程式には、遅延ポテンシャル (retarded potential) と、その時間反転した先進ポテンシャル (advanced potential) があり、互いに時間反転したものとなっている。

その片方の遅延ポテンシャルを選ぶ理由。

- 統計力学

エントロピー増大 (熱力学第 2 法則)。

- 宇宙論

ビッグバン。

などである。どれも基本方程式では時間反転対称だが、物理現象としては時間反転対称でないように見える。おそらくこれらは互いに関連しているのだろう。

なお、これらに関連するのは物理的因果律であるが、(量子力学と相対論を組み合わせた)EPR 相関では一見物理的因果律が破れているように見える。EPR 相関は局所実在性の仮定を捨てることで合理的説明ができる。

³弱い相互作用は別であるが、CPT 定理は満たす。

部分対角化される場合

マルコフ性をとりいれても、ハミルトニアンが部分対角化される場合、エントロピーは増大しても平衡状態に達しない可能性が残る。

また確率過程をマスター方程式で表した場合でも、部分対角化される場合は Perron-Frobenius の定理が単純には使えなくなり、平衡分布への到達可能性は自明では無くなる。

11.3 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、有限系で巨視的な場合でも境界条件が重要な事がある。

光学共振器に閉じ込めた原子では、境界条件による影響を受ける [55] (図 11.1 参照)。この場合に励起状態に対応する初期条件にした場合、基底状態への自然放出に対応する現象 (崩壊) がおきるが、さらに時間が経過するとまた励起状態にもどる (復活)。この現象は非マルコフ的である。

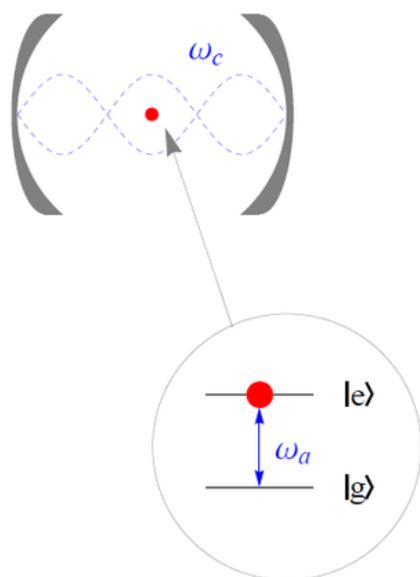


図 11.1: Jaynes-Cummings モデル。左上の図は光学共振器に 1 個の原子があることを示す。右下の図は原子のエネルギー準位が電磁場のモードと結合していることを示す。

11.4 輸送現象

平衡状態に近い非平衡現象として、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次元ボソン系の 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 [21]。この根底にあるのは、運動量保存則にもとづくパイエルス (Peierls) の議論 [87] である。各種保存則によりマルコフ性が自明ではないことも理由である。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の研究でも気づかれていた。

11.4.1 線型応答理論と輸送現象

久保の線型応答理論は、帯磁率や誘電率などだけでなく、電気抵抗の計算にも使われる。ところで、久保の線型応答理論は、フォン・ノイマン方程式から出発している。したがって、原理的には電気抵抗など散逸を伴う輸送現象に当てはめるのは不適切だろう。

11.5 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、原子が光子を吸収・放出する過程 [38] での運動量変化で、原子は実効的に速度に比例する減衰力をうける。これは散逸的な力である。光子 (電磁波) 自体は互いに相互作用しないので、電磁波を通して遠方の環境 (熱浴) と原子が相互作用 (測定) すると考えられる。なお、この場合の「静止座標系」にあたるのは、熱浴ということになる。この熱浴が慣性運動している場合は、それと並進運動する座標系をとる。

11.5.1 マルコフ性

マルコフ性については、原子が光子を吸収・放出する過程全体で、光子のプランク分布は変化しないという想定、特に自然放出が重要である。原子が光子を自然放出する(遅延放射)場合の運動量変化は平均して0としていることが、マルコフ性を保証している。

また、電磁場の黒体放射を有限系で固定境界条件で扱った場合は非マルコフとなることがある。無限系を考えるか、有限系でも境界が熱浴となっているとすることがある。

11.5.2 黒体放射中の原子ガスの流体力学と粘性

多数の原子集団が、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。局所平衡している部分系の座標に対する、各原子の相対速度に比例する減衰力が働くからである。

11.6 原子気体のレーザー冷却について

1995年のレーザーによるアルカリ原子気体の冷却で、ボース・アインシュタイン凝縮が観測されてこの分野の発展が著しい。これについて簡単に述べる。

原子が、レーザーの光子を吸収し自然放出する過程での運動量変化で、速度に比例する減衰力が働き、原子のランダムな運動が減少して温度が下がるのがレーザー冷却である。光子を自然放出する過程では、特別な方向性はないので平均すると運動量変化は0である。

これをエントロピーの点から考えると、レーザーはコヒーレントなので理想的にはエントロピーが0である。原子がレーザーの光子を吸収して励起状態になり、励起状態から光子を自発放出することで1サイクルとなる。このとき自然放出する光子の方向はランダムなので有限のエントロピーを持つ。結局、ランダムな運動をする原子のエントロピーが、自然放出する光子のエントロピーに受け渡されることになる。

11.7 孤立量子系

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。

1. 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る (Eigenstate thermalization hypothesis (ETH))。
2. 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。
3. また、非可積分系でも、(熱化が非常に遅い) 量子多体傷跡状態”quantum many-body scar states” が含まれているケースが最近指摘されている。

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¹

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.

$$\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \lim_{x \rightarrow c} g(x) = 0$$

または

$$\lim_{x \rightarrow c} |f(x)| = \lim_{x \rightarrow c} |g(x)| = \infty$$

3. この近傍 I (ただし $x \neq c$) で

$$g'(x) \neq 0$$

- 4.

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

が存在

以上の条件が満たされれば

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \quad (\text{A.1})$$

が成立する。極限は片側極限でも良いし、 c は無限遠点でもよい。

¹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

$$\sum_{k=0}^n x^k = \frac{(1 - x^{n+1})}{1 - x} \quad (\text{A.2})$$

[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

$$\sum_{k=0}^{\infty} x^k = \frac{1}{1 - x} \quad (\text{A.3})$$

2.

$$\sum_{k=0}^n kx^k = \frac{x}{(1 - x)^2} (1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}) \quad (\text{A.4})$$

[説明]

$$x \sum_{k=0}^n kx^k = \sum_{k=0}^n kx^{k+1} = \sum_{k=1}^{n+1} (k - 1)x^k$$

これをつかって、

$$\begin{aligned} (1 - x) \sum_{k=0}^n kx^k &= \sum_{k=0}^n kx^k - \sum_{k=1}^{n+1} (k - 1)x^k \\ &= \sum_{k=1}^n x^k - nx^{n+1} \\ &= \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} - 1 - nx^{n+1} \\ &= \frac{x - (n + 1)x^{n+1} + nx^{n+2}}{1 - x} \end{aligned}$$

したがって

$$\sum_{k=0}^n kx^k = \frac{x}{(1 - x)^2} (1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1})$$

特に $|x| < 1$ ならば

$$\sum_{k=0}^{\infty} kx^k = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (\text{A.5})$$

A.3 Fourier 級数に関する公式

$$\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k-k')la) = N\delta_{k,k'} \quad (\text{A.6})$$

ここで、 k は

$$k = \frac{2\pi n}{Na}, \quad (n \text{ は } -N/2 < n \leq N/2 \text{ の範囲の整数})$$

である。

[証明]

- $k \neq k'$

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k-k')la) &= \sum_{l=0}^{N-1} (\exp(i(k-k')a))^l \\ &= \frac{1 - \exp(i(k-k')aN)}{1 - \exp(i(k-k')a)} = 0 \end{aligned}$$

ここで、等比級数に対する和の公式 (A.2) と、 $kNa = 2\pi n$ を使った。

- $k = k'$

$$\sum_{l=0}^{N-1} \exp(i(k-k')la) = \sum_{l=0}^{N-1} 1 = N$$

A.4 Gauss 積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{A.7})$$

[説明]

$$\begin{aligned}
 \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a(x^2 + y^2)) dx dy \\
 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \exp(-ar^2) r dr d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} \exp(-ar^2) r dr \\
 &= \pi \int_0^{\infty} \exp(-at) dt = \pi \left[-\frac{\exp(-at)}{a} \right]_0^{\infty} \\
 &= \frac{\pi}{a}
 \end{aligned}$$

ここで1行目から2行目には、積分変数を (x, y) から極座標 (r, θ) に、2行目から3行目には $t = r^2$ の変換を行った。

なお、(A.7) の両辺を a で微分すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2} \quad (\text{A.8})$$

が得られる。

A.5 Γ 関数

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \exp(-t) dt \quad (\text{A.9})$$

n が0または正の整数のとき

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (\text{A.10})$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \quad (\text{A.11})$$

[説明] 実数 $z = p > 1$ の場合に、(A.9) を部分積分して

$$\begin{aligned}
 \Gamma(p) &= \int_0^{\infty} t^{p-1} \exp(-t) dt \\
 &= [-t^{p-1} \exp(-t)]_0^{\infty} + (p-1) \int_0^{\infty} t^{p-2} \exp(-t) dt \\
 &= (p-1) \Gamma(p-1) \quad (\text{A.12})
 \end{aligned}$$

また

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} \exp(-t) dt = 1 \quad (\text{A.13})$$

および

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} t^{-1/2} \exp(-t) dt = 2 \int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.14})$$

($t = x^2$ の変数変換を行い、ガウス積分 (A.7) を使った).

A.6 Riemann の ζ 関数

A.6.1 定義

Riemann の ζ 関数は

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad (\text{A.15})$$

として定義される.

A.6.2 ζ 関数の値

$$\begin{aligned} \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(3) = 1.2020569032\dots, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \dots \\ \zeta\left(\frac{1}{2}\right) &= -1.46035450880\dots, \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.61237535\dots, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.3414873\dots, \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

A.6.3 ζ 関数の積分公式

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{p-1}}{\exp(x) - 1} dx = \Gamma(p)\zeta(p) \quad (\text{A.17})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^p}{(\exp(x) + 1)(\exp(-x) + 1)} dx = \left(1 - \frac{1}{2^{p-1}}\right) p! \zeta(p) \quad (\text{A.18})$$

[(A.17) の導出]

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{p-1}}{\exp(x) - 1} dx &= \int_0^{\infty} x^{p-1} \exp(-x) (1 - \exp(-x))^{-1} dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^{p-1} \exp(-nx) dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^p} \int_0^{\infty} t^{p-1} \exp(-t) dt = \Gamma(p) \zeta(p) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

(Mellin 変換)

A.6.4 べきの和

まず、偶数のべきの和について

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^p} = \frac{1}{2^p} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n)^p} = \frac{1}{2^p} \zeta(p) \quad (\text{A.20})$$

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

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n)^p} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+2)^p} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} + \frac{1}{2^p} \zeta(p) \quad (\text{A.21})$$

したがって、奇数の冪の和は

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} = (1 - 2^{-p}) \zeta(p) \quad (\text{A.22})$$

となる。これを使って

$$\begin{aligned} \frac{1}{1^p} - \frac{1}{2^p} + \frac{1}{3^p} - \frac{1}{4^p} + \cdots &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^p} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^p} \\ &= \left(\frac{2^p - 2}{2^p}\right) \zeta(p) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

A.7 スターリング (Stirling) の近似式

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (\text{A.24})$$

[説明] ガンマ関数で $\Gamma(n+1) = n!$ である。ガンマ関数の定義 (A.9) を使って、

$$\begin{aligned} \Gamma(z+1) &= \int_0^\infty t^z \exp(-t) dt \\ &= \int_{-1}^\infty z^z (1+u)^z \exp(-z-zu) z du \\ &= z^{z+1} \exp(-z) \int_{-1}^\infty \exp(-z(u-\ln(1+u))) du \\ &= z^{z+1} \exp(-z) \left(\int_{-1}^{-\epsilon} \exp(-z(u-\ln(1+u))) du + \int_{-\epsilon}^\epsilon \exp(-z(u-\ln(1+u))) du + \int_\epsilon^\infty \exp(-z(u-\ln(1+u))) du \right) \end{aligned}$$

(1行目から2行目には $t(1+u)$ の変数変換を行った) となる。 z が十分大きければ $u=0$ の付近が支配的であるので、

$$\begin{aligned} \Gamma(z+1) &\approx z^{z+1} \exp(-z) \int_{-\epsilon}^\epsilon \exp(-z(u-\ln(1+u))) du \\ &\approx z^{z+1} \exp(-z) \int_{-\epsilon}^\epsilon \exp\left(-\frac{zu^2}{2}\right) du \approx z^{z+1} \exp(-z) \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{zu^2}{2}\right) du \end{aligned}$$

と近似できる。さらにガウス積分を使って、

$$\Gamma(z+1) = z^{z+1} \exp(-z) \sqrt{\frac{2\pi}{z}} = \sqrt{2\pi z} \left(\frac{z}{e}\right)^z \quad (\text{A.25})$$

付録B 変分法と解析力学

B.1 ラグランジュの未定係数法

変分法で極値を探るとき、拘束条件が加わることがある。
関数

$$F = F(u_1, u_2, \dots, u_f) \quad (\text{B.1})$$

に拘束条件

$$g(u_1, u_2, \dots, u_f) = 0 \quad (\text{B.2})$$

がある場合の変分を考えよう。拘束条件がなければ u_1, u_2, \dots, u_f を独立として (B.1) の変分をとればよいが、拘束条件のため、自由度は $f - 1$ に減っている。

拘束条件に対する変分から

$$\delta g = \sum_{i=1}^f \frac{\partial g}{\partial u_i} \delta u_i = 0 \quad (\text{B.3})$$

が得られる。一方、 F の変分は、極値条件から

$$\delta F = \sum_{i=1}^f \frac{\partial F}{\partial u_i} \delta u_i = 0 \quad (\text{B.4})$$

である。未定係数 λ (これは u_1, u_2, \dots, u_f の関数) を (B.3) にかけて、 δF に足しても、ゼロを足すだけなので結果は変わらない。したがって

$$\sum_{i=1}^f \frac{\partial F}{\partial u_i} \delta u_i + \lambda \sum_{i=1}^f \frac{\partial g}{\partial u_i} \delta u_i = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial F}{\partial u_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial u_i} \right) \delta u_i = 0 \quad (\text{B.5})$$

ただし、 δu_i ($i = 1, \dots, f$) は独立ではない。

ここで、

$$\frac{\partial F}{\partial u_f} + \lambda \frac{\partial g}{\partial u_f} = 0 \quad (\text{B.6})$$

を満たすように λ を決めると、 δu_f の自由度は消去でき

$$\sum_{i=1}^{f-1} \left(\frac{\partial F}{\partial u_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial u_i} \right) \delta u_i = 0 \quad (\text{B.7})$$

と言う変分になる。ここで、 δu_i ($i = 1, \dots, f-1$) は独立なので、

$$\frac{\partial F}{\partial u_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial u_i} = 0, \quad (i = 1, \dots, f-1) \quad (\text{B.8})$$

となる。

以上の手続きを、さらに手際よく行うには

$$\bar{F} := F + \lambda g \quad (\text{B.9})$$

とにおいて、独立な δu_i ($i = 1, \dots, f$) および λ について変分を行えば良い。結果としては、

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial u_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial u_i} &= 0, \quad (i = 1, \dots, f) \\ g &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

となる。この方法を**ラグランジュ(Lagrange)の未定係数法**とよぶ。なお、未定係数 λ の決定法は、(B.6) 以外のやり方でも良い。

さらに束縛条件が n 個 ($n < f$) あれば、

$$\bar{F} := F + \sum_{\mu=1}^n \lambda_{\mu} g_{\mu} \quad (\text{B.11})$$

として変分を行えば良い。

B.2 作用変数 (action variables) ・ 断熱不変量 (adiabatic invariant)

解析力学で、周期系で重要な

$$J = \oint \sum_{i=1}^f p_i dq_i \quad (\text{B.12})$$

という量 (作用変数または断熱不変量) がある。これは位相空間で軌道が囲む面積である。作用変数は正準変換にたいして不変である。また、周期系があるパラメーターに依存するとき、そのパラメーターがゆっくり変化しても作用変数は変化しない。作用変数は天体力学の周期運動の摂動問題に関して Delaunay¹ により導入された。

[例] 1次元調和振動子

質量 m の質点が、復元力

$$F = -kq \quad (\text{B.13})$$

で表される系では、ハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 \quad (\text{B.14})$$

となり、運動方程式は

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -kq, \quad (\text{B.16})$$

$$\therefore \frac{d^2q}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{dp}{dt} = -\frac{k}{m}q \quad (\text{B.17})$$

その解は

$$q = A \sin(\omega t + \alpha), \quad (\text{B.18})$$

$$p = m\omega A \cos(\omega t + \alpha) \quad (\text{B.19})$$

ここで A は振幅、 α は初期位相、 $\omega (\equiv 2\pi\nu)$ は角振動数で

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{B.20})$$

である。

エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 = \frac{(m\omega A)^2}{2m}(\sin(\omega t + \alpha))^2 + \frac{kA^2}{2}(\cos(\omega t + \alpha))^2 \\ &= \frac{m\omega^2 A^2}{2} [(\sin(\omega t + \alpha))^2 + (\cos(\omega t + \alpha))^2] = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \quad (\text{B.21}) \end{aligned}$$

¹Charles-Eugène Delaunay (1816-1872) フランスの天文学者、数学者

である。

この場合、作用変数(断熱不変量)は

$$\begin{aligned}\oint pdq &= m\omega A^2 \int_0^{2\pi} (\cos(\omega t + \alpha))^2 d(\omega t) = \frac{1}{2}(2\pi)m\omega A^2 \\ &= \frac{2\pi E}{\omega} = \frac{E}{\nu}\end{aligned}\tag{B.22}$$

となる。

なお、1変数の調和振動子の量子力学と比較した場合、

$$\oint pdq = \frac{E}{\nu} = hn \quad (n = 0, 1, \dots)\tag{B.23}$$

である。つまりプランク定数は作用の次元を持つ。

付録C ゾンマーフェルト展開

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ゾンマーフェルト (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

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon, \quad f_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/k_{\text{B}}T) + 1} \quad (\text{C.1})$$

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 ϵ の冪乗程度で発散, かつ μ の近くでなめらかな関数とすると,

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_{\text{B}}T)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_{\text{B}}T)^4 g'''(\mu) + \dots \quad (\text{C.2})$$

C.1 導出 1

まず $(\epsilon - \mu)/(k_{\text{B}}T) = x$ と変数変換し,

$$I = k_{\text{B}}T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx = I_+ + I_-$$

$$I_- = k_{\text{B}}T \int_{-\infty}^0 \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx, \quad I_+ = k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{C.3})$$

とする. I_- について $x \rightarrow -x$ と変数変換すると

$$I_- = k_{\text{B}}T \int_{-\infty}^0 \frac{g(\mu + k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx = k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_{\text{B}}Tx)}{\exp(-x) + 1} dx \quad (\text{C.4})$$

さらに $\frac{1}{\exp(-x)+1} = 1 - \frac{1}{\exp(x)+1}$ を使うと,

$$I_- = k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} g(\mu - k_{\text{B}}Tx) dx - k_{\text{B}}T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_{\text{B}}Tx)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{C.5})$$

I_- の第1項で $\epsilon = \mu - k_B T x$ と変数変換して,

$$I_- = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon - k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{C.6})$$

したがって,

$$I = I_+ + I_- = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + k_B T \int_0^{\infty} \frac{g(\mu + k_B T x) - g(\mu - k_B T x)}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{C.7})$$

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

$$g(\mu + k_B T x) - g(\mu - k_B T x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k_B T x)^{2n-1}}{(2n-1)!} g^{(2n-1)}(\mu) \quad (\text{C.8})$$

と展開できるので,

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g^{(2n-1)}(\mu)}{(2n-1)!} 2(k_B T)^{2n} I_{2n} \quad (\text{C.9})$$

ここで, I_{2n} は

$$I_{2n} = \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{\exp(x) + 1} dx \quad (\text{C.10})$$

である.

C.2 導出 2

まず,

$$\begin{aligned} I_x &= \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{\exp(z) + 1} dz = \int_0^{\infty} z^{x-1} \exp(-z) \frac{1}{1 + \exp(-z)} dz \\ &= \int_0^{\infty} z^{x-1} \exp(-z) \sum_{n=0}^{\infty} (-\exp(-z))^n dz \\ &= \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n z^{x-1} \exp(-(1+n)z) dz \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

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

$$\begin{aligned}
 I_x &= \int_0^\infty \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{z'}{n+1} \right)^{x-1} \exp(-z') \frac{1}{n+1} dz' \\
 &= \int_0^\infty \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} z'^{x-1} \exp(-z') \frac{1}{n^x} dz' \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n^x} \Gamma(x) \\
 &= \left(\frac{2^x - 2}{2^x} \right) \zeta(x) \Gamma(x) = (1 - 2^{1-x}) \zeta(x) \Gamma(x) \quad (\text{C.12})
 \end{aligned}$$

ここで (A.23)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)^p} = \frac{2^p - 2}{2^p} \zeta(p) \quad \text{for } p > 1$$

を使った.
さらに

$$\Gamma(2n) = (2n-1)! \quad (\text{C.13})$$

および

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad (\text{C.14})$$

から (C.2) が得られた。

付録D 鞍点法 (saddle-point method)

鞍点法は、最急降下法 (method of steepest descent) ともよばれる。
次の積分

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\lambda f(x)) dx \quad (\text{D.1})$$

を扱おう。ここで $f(x)$ は

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} f(x) < 0 \quad (\text{D.2})$$

という関数で、 λ は十分大きな正の実数である。

1. 極大が1つの時

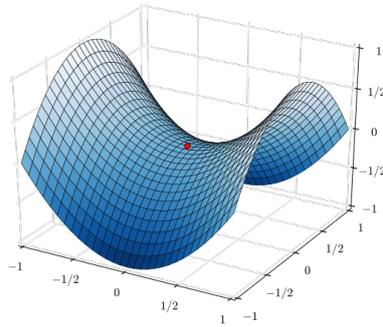
$f(x)$ を極大点 x^* ($f'(x^*) = 0, f''(x^*) < 0$) 近傍で展開すると、

$$f(x) \approx f(x^*) + \frac{1}{2}(x - x^*)^2 f''(x^*) = f(x^*) - \frac{1}{2}(x - x^*)^2 |f''(x^*)| \quad (\text{D.3})$$

これを $I(\lambda)$ に代入してガウス積分を行うと、

$$\begin{aligned} I(\lambda) &\approx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\lambda f(x^*) - \frac{\lambda}{2}(x - x^*)^2 |f''(x^*)|\right) dx \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda |f''(x^*)|}} \exp(\lambda f(x^*)) \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

- (a) 積分を複素変数に拡張すると、 $z = x^*$ は実軸方向には関数 $f(z)$ の極大だが、虚軸方向では極小で、馬の鞍のような形状をしているので鞍点法と呼ばれる。

図 D.1: 鞍点の例: $z = x^2 - y^2$ のグラフ

(b) 3次以上の微分の寄与は $\lambda \rightarrow \infty$ では無視できる。例えば3次まで展開すると

$$I(\lambda) \approx \exp(\lambda f(x^*)) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{\lambda}{2}(x-x^*)^2 f''(x^*) + \frac{\lambda}{3!}(x-x^*)^3 f'''(x^*)\right) dx \quad (\text{D.5})$$

$x - x^* = t/\sqrt{|f''(x^*)|\lambda}$ と変数変換すると、

$$I(N) \approx \frac{\exp(\lambda f(x^*))}{\sqrt{|f''(x^*)|\lambda}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{t^2}{2} + \frac{f'''(x^*)}{3!\sqrt{\lambda}|f''(x^*)|^{3/2}} t^3\right) dt \quad (\text{D.6})$$

したがって $\lambda \rightarrow \infty$ では2次微分より高次項は無視してよい。

2. 極大点 ($f'(x_i^*) = 0, f''(x_i^*) < 0$ を満たす x_i^*) が複数のとき

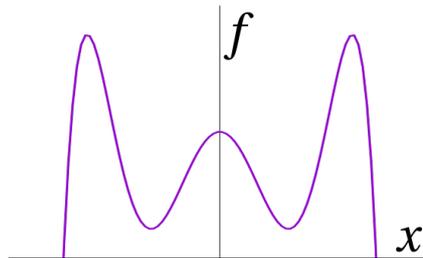


図 D.2: 極大が複数のグラフ

複数の極大値のうち、最大となるものが重要である。

$$f(x^{max}) > f(x_i^*)$$

(a) 最大値に縮退が無い場合

$\lambda \rightarrow \infty$ の極限では

$$\exp(\lambda c_1) + \exp(\lambda c_2) \approx \exp(\lambda c_1) \quad (c_1 > c_2) \quad (\text{D.7})$$

より最大値の寄与のみが残り, 最大値のまわりだけの鞍点法で充分である。

(b) 最大値に縮退がある場合 ($f(x_j^{max}) = f(x^{max})$) は

$$I(\lambda) \approx \exp(\lambda f(x^{max})) \sum_j \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda |f''(x_j^{max})|}} \quad (\text{D.8})$$

[説明] $\exp(\lambda f(x))$ は以下のように近似できる。

$$\exp(\lambda f(x)) \approx \sum_j \exp\left(\lambda f(x^{max}) - \frac{\lambda}{2} |f''(x_j^{max})| (x - x_j^{max})^2\right) \quad (\text{D.9})$$

この近似は, $\lambda \rightarrow \infty$ で

$$0 < \exp\left(-\frac{\lambda}{2} |f''(x_j^{max})| (x_k^{max} - x_j^{max})^2\right) \ll 1$$

なので, 充分早く良くなる。

式 (D.9) をガウス積分すると (D.8) が得られる。

付録E 多変数 Gauss 積分

多変数のガウス積分は、統計力学の分配関数や場の理論のファインマン経路積分で登場する汎関数 (functional) で、重要な役割を果たす。また、物理以外でも統計学での多変数正規分布 (multivariate normal distribution) で多変数のガウス積分は重要である。

以下、アインシュタインの縮約記法 (同じ項で添字が重なる場合は、その添字について和を取ると言うルール: $A_{ij}x_j \equiv \sum_j A_{ij}x_j$) を使う。

E.1 多変数 Gauss 積分

この時、次の恒等式が成り立つ。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j \right) = \frac{1}{\sqrt{\det \mathbf{A}}} \quad (\text{E.1})$$

ここで \mathbf{A} は N 行 N 列の実対称行列であり、さらに正定値 (全ての固有値が正値) である。また積分変数 \mathbf{x} は実ベクトルである。

[証明]

1. 実対称行列 \mathbf{A} は直交行列により対角化可能である。(E.1) 式の左辺は各成分ごとに独立な積分にでき、ガウス積分の積の形にできる。
2. 直交行列による変数変換のヤコビアンは ± 1 である。
3. ガウス積分を実行し、さらに正方行列 \mathbf{X}, \mathbf{Y} についての関係式

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{XY}) &= \det(\mathbf{X}) \det(\mathbf{Y}), \\ \det(\mathbf{X}^{-1}) &= (\det \mathbf{X})^{-1}, \quad \det(\mathbf{X}^T) = \det \mathbf{X} \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

を用いて、(E.1) を示すことができる。

E.2 1 次の項を持つ多変数 Gauss 積分

さらに次の恒等式がなりたつ。

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N \left(\frac{dx_i}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + x_i B_i \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\det \mathbf{A}}} \exp \left(\frac{1}{2} B_i (A^{-1})_{ij} B_j \right) \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

(\mathbf{A} は N 行 N 列の実対称行列で正定値、 \mathbf{B} は実ベクトル)。

[証明]

1. 実対称で正定値な行列 \mathbf{A} には逆行列が存在する。変数変換 $y_i = x_i - (A^{-1})_{ij} B_j$ を行くと、

$$-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + x_i B_i = -\frac{1}{2} y_i A_{ij} y_j + \frac{1}{2} B_i (A^{-1})_{ij} B_j \quad (\text{E.4})$$

となる。

2. 多変数の Gauss 積分 (E.1) を使うと、恒等式 (E.3) を示すことができる。

E.3 問題

1. Wick の定理

摂動論的繰り込み群や、ファインマンダイアグラムの基本となる Wick の定理について考察する。

(a) 多重ガウス積分に対する、2点相関関数を

$$\langle x_q x_r \rangle \equiv \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{n=1}^N \left(\frac{dx_n}{\sqrt{2\pi}} \right) x_q x_r \exp\left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{n=1}^N \left(\frac{dx_n}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j\right)} \quad (\text{E.5})$$

と定義する (\mathbf{A} は N 行 N 列の実対称で正定値の係数行列)。このとき、

$$\langle x_q x_r \rangle = (A^{-1})_{qr} \quad (\text{E.6})$$

となることを示そう。

これを示すのに、多変数のガウス積分の以下の恒等式を使う。

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{n=1}^N \left(\frac{dx_n}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} x_i A_{ij} x_j + x_i B_i\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\det A}} \exp\left(\frac{1}{2} B_i (A^{-1})_{ij} B_j\right) \equiv Z(\mathbf{B}) \end{aligned} \quad (\text{E.7})$$

i.

$$\frac{\partial Z(\mathbf{B})}{\partial B_q} \quad (\text{E.8})$$

を計算しなさい。 $\mathbf{B} = 0$ の時、どのような値になるか？
(ヒント)

$$\frac{\partial B_k}{\partial B_l} = \delta_{kl}, \quad \frac{\partial x_k}{\partial B_l} = 0$$

ii.

$$\frac{\partial^2 Z(\mathbf{B})}{\partial B_q \partial B_r} \quad (\text{E.9})$$

を計算しなさい。

iii. 式 (E.6) を示しなさい。

(b) 4点相関関数について、前問と同様な定義と手順で

$$\langle x_a x_b x_c x_d \rangle = \langle x_a x_b \rangle \langle x_c x_d \rangle + \langle x_a x_c \rangle \langle x_b x_d \rangle + \langle x_a x_d \rangle \langle x_b x_c \rangle \quad (\text{E.10})$$

を示しなさい。

付録F 量子力学の数学的背景

F.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。

F.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

$$|a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle) = (|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle \quad (\text{F.1})$$

(b) 交換則

$$|a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle \quad (\text{F.2})$$

(c) 零ケットがただ一つ存在し、任意の $|a\rangle \in V$ にたいし

$$0 + |a\rangle = |a\rangle + 0 = |a\rangle \quad (\text{F.3})$$

2. 任意の $|a\rangle \in V$ と $\lambda \in C$ (C は複素数体) に対して、 $\lambda|a\rangle \in V$ で表されるものが定まり、以下の性質を持つものとする。

$$\lambda(|a\rangle + |b\rangle) = \lambda|a\rangle + \lambda|b\rangle \quad (\text{F.4a})$$

$$(\lambda + \mu)|a\rangle = \lambda|a\rangle + \mu|a\rangle \quad (\text{F.4b})$$

$$(\lambda\mu)|a\rangle = \lambda(\mu|a\rangle) \quad (\text{F.4c})$$

F.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。

$$|a\rangle \leftrightarrow \langle a| \quad (\text{F.5a})$$

$$\lambda|a\rangle \leftrightarrow \lambda^*\langle a| \quad (\text{F.5b})$$

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。

$$\langle a|(|b\rangle + |c\rangle) = \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle \quad (\text{F.6a})$$

$$\langle a|(\lambda|b\rangle) = \lambda(\langle a|b\rangle) \quad (\text{F.6b})$$

$$\langle a|b\rangle = (\langle b|a\rangle)^* \quad (\text{F.6c})$$

$$\langle a|a\rangle \geq 0, \text{ 等号は } |a\rangle = 0 \text{ に限る。} \quad (\text{F.6d})$$

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¹。

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、

$$\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{i,j} \quad (\text{F.7})$$

($\delta_{i,j}$ 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。

¹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

$$|\chi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle \quad (\text{F.8})$$

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、

$$\langle u_j|\chi\rangle = \sum_i \delta_{i,j} c_i = c_j \quad (\text{F.9})$$

なので、

$$|\chi\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i|\chi\rangle \quad (\text{F.10})$$

であり、これから、完全性関係は

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \hat{I} \quad (\text{F.11})$$

とも表される。ここで、次の性質を持つ恒等演算子 \hat{I}

$$\hat{I}|a\rangle = |a\rangle \quad (\text{F.12})$$

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 (F.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。

F.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。

$$|a\rangle \in V \rightarrow \hat{X}|a\rangle \in V \quad (\text{F.13a})$$

$$\langle b| \in V^* \rightarrow \langle b|\hat{X} \in V^* \quad (\text{F.13b})$$

1. 任意の $|a\rangle \in V$ に対し、

$$\hat{X}|a\rangle = \hat{Y}|a\rangle \quad (\text{F.14})$$

が成り立つ時、 $\hat{X} = \hat{Y}$ とする。

2. 任意の $|a\rangle \in V$ に対し、

$$\hat{I}|a\rangle = |a\rangle \quad (\text{F.15})$$

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、

$$\hat{X}(|a\rangle + |b\rangle) = \hat{X}|a\rangle + \hat{X}|b\rangle, \hat{X}(\lambda|a\rangle) = \lambda(\hat{X}|a\rangle) \quad (\text{F.16})$$

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

$$(\hat{X} + \hat{Y})|a\rangle = \hat{X}|a\rangle + \hat{Y}|a\rangle, (\lambda\hat{X})|a\rangle = \lambda(\hat{X}|a\rangle) \quad (\text{F.17})$$

で定義する。

- (a) 和の結合則

$$\hat{X} + (\hat{Y} + \hat{Z}) = (\hat{X} + \hat{Y}) + \hat{Z} \quad (\text{F.18})$$

- (b) 和の交換則

$$\hat{X} + \hat{Y} = \hat{Y} + \hat{X} \quad (\text{F.19})$$

5. 演算子の積を

$$(\hat{X}\hat{Y})|a\rangle = \hat{X}(\hat{Y}|a\rangle) \quad (\text{F.20})$$

で定義する。

- (a) 結合法則

$$(\hat{X}\hat{Y})\hat{Z} = \hat{X}(\hat{Y}\hat{Z}) \quad (\text{F.21})$$

- (b) 分配法則

$$(\hat{X} + \hat{Y})\hat{Z} = \hat{X}\hat{Z} + \hat{Y}\hat{Z} \quad (\text{F.22})$$

(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

$$[\hat{X}, \hat{Y}] \equiv \hat{X}\hat{Y} - \hat{Y}\hat{X} \quad (\text{F.23})$$

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。

$$[\hat{X}, \hat{X}^k] = 0 \quad (\text{F.24})$$

(d) 逆演算子

演算子 \hat{X} に対し、

$$\hat{X}\hat{Y} = \hat{Y}\hat{X} = \hat{I} \quad (\text{F.25})$$

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)

$$(\hat{X}\hat{Y})^{-1} = \hat{Y}^{-1}\hat{X}^{-1} \quad (\text{F.26})$$

6. 演算子のエルミート共役

任意の $|a\rangle, |b\rangle \in V$ に対し、

$$\langle a|\hat{X}^\dagger|b\rangle = (\langle b|\hat{X}|a\rangle)^* \quad (\text{F.27})$$

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。

$$(\hat{X}^\dagger)^\dagger = \hat{X} \quad (\text{F.28a})$$

$$(\lambda\hat{X})^\dagger = \lambda^*\hat{X}^\dagger \quad (\text{F.28b})$$

$$(\hat{X} + \hat{Y})^\dagger = \hat{X}^\dagger + \hat{Y}^\dagger \quad (\text{F.28c})$$

$$(\hat{X}\hat{Y})^\dagger = \hat{Y}^\dagger\hat{X}^\dagger \quad (\text{F.28d})$$

(b) 演算子が自分自身のエルミート共役に等しい時、

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (\text{F.29})$$

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。

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A} + \hat{B} \quad (\text{F.30})$$

(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。

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B} \quad (\text{F.31})$$

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、

$$\hat{A} = -\hat{A}^\dagger \quad (\text{F.32})$$

反エルミート演算子と呼ぶ。

7. ユニタリー演算子

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{I} \quad (\text{F.33})$$

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

$$\hat{X}' \equiv \hat{P}^{-1}\hat{X}\hat{P} \quad (\text{F.34})$$

を \hat{X} の相似変換 (similarity transformation) と呼ぶ。相似変換後の積、交換子は、

$$\hat{X}'\hat{Y}' = \hat{P}^{-1}\hat{X}\hat{P}\hat{P}^{-1}\hat{Y}\hat{P} = \hat{P}^{-1}\hat{X}\hat{Y}\hat{P} \quad (\text{F.35a})$$

$$[\hat{X}', \hat{Y}'] = \hat{P}^{-1}[\hat{X}, \hat{Y}]\hat{P} \quad (\text{F.35b})$$

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²と呼ばれる。ユニタリー変換のエルミート共役は

$$(\hat{X}')^\dagger = (\hat{U}^\dagger \hat{X} \hat{U})^\dagger = \hat{U}^\dagger \hat{X}^\dagger \hat{U} \quad (\text{F.36})$$

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

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \quad (\text{F.37})$$

と級数展開出来る場合、形式的に

$$f(\hat{X}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \hat{X}^n \quad (\text{F.38})$$

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

$$\hat{P}^{-1} f(\hat{X}) \hat{P} = f(\hat{P}^{-1} \hat{X} \hat{P}) \quad (\text{F.39})$$

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 λ にたいし、

$$\exp(i\lambda\hat{A}) \quad (\text{F.40})$$

はユニタリー演算子である。

²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

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \hat{P}^\dagger = \hat{P} \quad (\text{F.41})$$

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

$$\hat{P} = |u\rangle\langle u| \quad (\text{F.42})$$

がある。

特に、

$$\text{tr}(\hat{P}) = 1 \quad (\text{F.43})$$

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.

$$|\alpha\rangle\langle\beta| \quad (\text{F.44})$$

は線形演算子である。この演算子のエルミート共役は

$$(|\alpha\rangle\langle\beta|)^\dagger = |\beta\rangle\langle\alpha| \quad (\text{F.45})$$

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、

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{F}(t + \Delta t) - \hat{F}(t)}{(t + \Delta t) - t} = \hat{A} \quad (\text{F.46})$$

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。

$$\frac{d}{dt}(\hat{F}(t) + \hat{G}(t)) = \frac{d\hat{F}(t)}{dt} + \frac{d\hat{G}(t)}{dt} \quad (\text{F.47})$$

$$\frac{d}{dt}(\hat{F}(t)\hat{G}(t)) = \frac{d\hat{F}(t)}{dt}\hat{G}(t) + \hat{F}(t)\frac{d\hat{G}(t)}{dt} \quad (\text{F.48})$$

さらに、 $\hat{F}(t)$ が微分可能で逆演算子が存在する時、

$$\frac{d}{dt}(\hat{F}^{-1}(t)) = -\hat{F}^{-1}(t)\frac{d\hat{F}(t)}{dt}\hat{F}^{-1}(t) \quad (\text{F.49})$$

がなりたつ。

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、

$$\hat{F}(s+t) = \hat{F}(s)\hat{F}(t) \quad (\text{F.50})$$

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、

$$\hat{F}(0) = 1 \quad (\text{F.51})$$

$$\hat{F}^{-1}(t) = \hat{F}(-t) \quad (\text{F.52})$$

がある。また、

$$\frac{d\hat{F}(t)}{dt} = \hat{F}(t)\hat{A} = \hat{A}\hat{F}(t) \quad (\text{F.53})$$

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。

F.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、

$$\hat{X}|a\rangle = \lambda|a\rangle \quad (\text{F.54})$$

λ 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 F.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

$$\hat{A}|v_n\rangle = \lambda_n|v_n\rangle \quad (\text{F.55})$$

と表す。 \hat{A} はエルミートであるから、

$$\langle v_m|\hat{A} = \lambda_m^*\langle v_m| \quad (\text{F.56})$$

が成り立つ。(F.55) 式両辺に左から $\langle v_m|$ をかけ、(F.56) 式両辺に右から $|v_n\rangle$ をかけて差をとると、

$$(\lambda_n - \lambda_m^*)\langle v_m|v_n\rangle = 0 \quad (\text{F.57})$$

が得られる。

$m = n$ の場合は、

$$\lambda_m = \lambda_m^*$$

が得られ、 λ_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

$$|u_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle v_n|v_n\rangle}}|v_n\rangle \quad (\text{F.58})$$

と規格化すると、 $|u_n\rangle$ は正規直交系をなす。

$$\langle u_m|u_n\rangle = \delta_{m,n} \quad (\text{F.59})$$

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、³ 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、

$$\hat{A} = \sum_i \lambda_i |u_i\rangle\langle u_i| \quad (\text{F.60})$$

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。

$$f(\hat{A}) = \sum_i f(\lambda_i) |u_i\rangle\langle u_i| \quad (\text{F.61})$$

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、

$$\hat{A}(\hat{B}|u_n\rangle) = \hat{B}\hat{A}|u_n\rangle = \lambda_n(\hat{B}|u_n\rangle) \quad (\text{F.62})$$

³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。

$$\hat{T}\hat{T}^\dagger - \hat{T}^\dagger\hat{T} = 0 \quad (\text{F.63})$$

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 F.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、

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{T} + \hat{T}^\dagger}{2}, \quad \hat{H}_2 = \frac{\hat{T} - \hat{T}^\dagger}{2i}, \quad (\text{F.64})$$

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、

$$\begin{aligned} \hat{T}^\dagger\hat{T} &= (\hat{H}_1 - i\hat{H}_2)(\hat{H}_1 + i\hat{H}_2) \\ &= \hat{H}_1^2 + \hat{H}_2^2 + i(\hat{H}_1\hat{H}_2 - \hat{H}_2\hat{H}_1) \\ &= \hat{H}_1^2 + \hat{H}_2^2 \end{aligned} \quad (\text{F.65})$$

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、

$$\hat{T} = \sum_i \mu_i |u_i\rangle \langle u_i| \quad (\text{F.66})$$

(μ は複素数) と表現できる。

F.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、

$$(|u^{(1)}\rangle + |v^{(1)}\rangle) \otimes |u^{(2)}\rangle = |u^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle + |v^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle \quad (\text{F.67a})$$

$$|u^{(1)}\rangle \otimes (|u^{(2)}\rangle + |v^{(2)}\rangle) = |u^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle + |u^{(1)}\rangle \otimes |v^{(2)}\rangle \quad (\text{F.67b})$$

$$\lambda(|u^{(1)}\rangle \otimes |u^{(2)}\rangle) = (\lambda|u^{(1)}\rangle) \otimes |u^{(2)}\rangle = |u^{(1)}\rangle \otimes (\lambda|u^{(2)}\rangle) \quad (\text{F.67c})$$

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

$$(\langle u^{(1)}| \otimes \langle u^{(2)}|)(|v^{(1)}\rangle \otimes |v^{(2)}\rangle) \equiv \langle u^{(1)}|v^{(1)}\rangle \langle u^{(2)}|v^{(2)}\rangle \quad (\text{F.68})$$

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

$$\hat{A}^{(1)}|u^{(1)}\rangle \otimes \hat{B}^{(2)}|v^{(2)}\rangle \in V^{(1)} \otimes V^{(2)} \quad (\text{F.69})$$

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

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)})(|u^{(1)}\rangle \otimes |v^{(2)}\rangle) = \hat{A}^{(1)}|u^{(1)}\rangle \otimes \hat{B}^{(2)}|v^{(2)}\rangle \quad (\text{F.70})$$

として定義できる。演算子の直積は、以下の性質を持つ。

$$(\hat{A}^{(1)} + \hat{B}^{(1)}) \otimes \hat{C}^{(2)} = \hat{A}^{(1)} \otimes \hat{C}^{(2)} + \hat{B}^{(1)} \otimes \hat{C}^{(2)} \quad (\text{F.71a})$$

$$\hat{A}^{(1)} \otimes (\hat{B}^{(2)} + \hat{C}^{(2)}) = \hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)} + \hat{A}^{(1)} \otimes \hat{C}^{(2)} \quad (\text{F.71b})$$

$$\lambda(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}) = (\lambda\hat{A}^{(1)}) \otimes \hat{B}^{(2)} = \hat{A}^{(1)} \otimes (\lambda\hat{B}^{(2)}) \quad (\text{F.71c})$$

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)})(\hat{C}^{(1)} \otimes \hat{D}^{(2)}) = (\hat{A}^{(1)}\hat{C}^{(1)}) \otimes (\hat{B}^{(2)}\hat{D}^{(2)}) \quad (\text{F.71d})$$

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)})^\dagger = (\hat{A}^{(1)})^\dagger \otimes (\hat{B}^{(2)})^\dagger \quad (\text{F.71e})$$

$$(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}) \otimes \hat{C}^{(3)} = \hat{A}^{(1)} \otimes (\hat{B}^{(2)} \otimes \hat{C}^{(3)}) \quad (\text{F.71f})$$

F.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。

$$\hat{X} = \sum_{i,j} |u_i\rangle \langle u_i| \hat{X} |u_j\rangle \langle u_j| \quad (\text{F.72})$$

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、

$$\langle u_i| \hat{X} \hat{Y} |u_k\rangle = \sum_j \langle u_i| \hat{X} |u_j\rangle \langle u_j| \hat{Y} |u_k\rangle \quad (\text{F.73})$$

となり、行列の積の形に対応する。

また、エルミート共役は

$$\langle u_i| \hat{X}^\dagger |u_j\rangle = \langle u_j| \hat{X} |u_i\rangle^* \quad (\text{F.74})$$

と、複素転置行列の形に表現される。

同じく、ケットは

$$|\chi\rangle = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i|\chi\rangle, \quad (\text{F.75})$$

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

$$\langle\chi| = \sum_i \langle\chi|u_i\rangle \langle u_i|, \quad (\text{F.76})$$

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。

$$\hat{U} = \sum_i |v_i\rangle \langle u_i| \quad (\text{F.77})$$

という演算子を定義すると、これは

$$\hat{U}|u_i\rangle = |v_i\rangle \quad (\text{F.78})$$

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

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \sum_i \sum_j |u_i\rangle \langle v_i| v_j\rangle \langle u_j| = \sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = 1 \quad (\text{F.79})$$

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

$$\text{tr}(\hat{A}) = \sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle \quad (\text{F.80})$$

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。

$$\begin{aligned} \sum_i \langle u_i | \hat{A} | u_i \rangle &= \sum_{i,j} \langle u_i | v_j \rangle \langle v_j | \hat{A} | u_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle v_j | \hat{A} | u_i \rangle \langle u_i | v_j \rangle \\ &= \sum_j \langle v_j | \hat{A} | v_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{F.81})$$

また、以下の式が成り立つ。

$$\text{tr}(\hat{A} + \hat{B}) = \text{tr}(\hat{A}) + \text{tr}(\hat{B}) \quad (\text{F.82a})$$

$$\text{tr}(c\hat{A}) = c\text{tr}(\hat{A}) \quad (\text{F.82b})$$

$$\text{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{A}) \quad (\text{F.82c})$$

$$\text{tr}(|\alpha\rangle\langle\beta|) = \langle\beta|\alpha\rangle \quad (\text{F.82d})$$

$$\text{tr}(\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{A}^{(2)}) = \text{tr}(\hat{A}^{(1)})\text{tr}(\hat{A}^{(2)}) \quad (\text{F.82e})$$

対角化

オブザーバブルに対する固有値関係

$$\hat{A}|u_j\rangle = \lambda_j|u_j\rangle \quad (\text{F.83})$$

を行列表現で表すと、

$$\langle u_i|\hat{A}|u_j\rangle = \lambda_j\langle u_i|u_j\rangle = \lambda_j\delta_{ij} \quad (\text{F.84})$$

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、

$$\sum_{lm} \langle u_i|v_l\rangle \langle v_l|\hat{A}|v_m\rangle \langle v_m|u_j\rangle = \lambda_j\delta_{ij} \quad (\text{F.85})$$

であるが、これはユニタリ行列による対角化に対応する。

F.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。

$$\langle m|n\rangle = \delta_{m,n} \leftrightarrow \langle x|y\rangle = \delta(x-y) \quad (\text{F.86})$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{1} \leftrightarrow \int |x\rangle\langle x|dx = \hat{1} \quad (\text{F.87})$$

デルタ関数については、付録参照。

F.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いこう。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。

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B} \quad (\text{F.88})$$

しかし、実数 α に対して、次の演算子は自己エルミートである。

$$e^{i\alpha}\hat{A}\hat{B} + e^{-i\alpha}\hat{B}\hat{A} \quad (\text{F.89})$$

特に $\alpha = 0$ の時、反交換関係

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (\text{F.90})$$

$\alpha = \pi/2$ の時、交換関係に i をかけたもの

$$i[\hat{A}, \hat{B}] \equiv i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \quad (\text{F.91})$$

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、

$$\hat{A}\hat{B} = (\{\hat{A}, \hat{B}\} + [\hat{A}, \hat{B}])/2 \quad (\text{F.92})$$

と分解される。

F.2.1 交換関係

交換関係は、以下の関係式を満たす。

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (\text{F.93a})$$

$$[a\hat{A}, \hat{B}] = a[\hat{A}, \hat{B}] \quad (\text{F.93b})$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (\text{F.93c})$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (\text{F.93d})$$

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 \quad (\text{F.93e})$$

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。

F.2.2 反交換関係

反交換関係は、以下の関係式を満たす。

$$\{\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}\} = \{\hat{A}, \hat{B}\} + \{\hat{A}, \hat{C}\} \quad (\text{F.94a})$$

$$\{a\hat{A}, \hat{B}\} = a\{\hat{A}, \hat{B}\} \quad (\text{F.94b})$$

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = -\{\hat{B}, \hat{A}\} \quad (\text{F.94c})$$

F.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

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (\text{F.95})$$

または

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}\{\hat{B}, \hat{C}\} - \{\hat{A}, \hat{C}\}\hat{B} \quad (\text{F.96})$$

の公式を用いると便利ことが多い。

F.3 物理的解釈

F.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

$$\hat{A}|u_j\rangle = \lambda_j|u_j\rangle \quad (\text{F.97})$$

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）、

$$|\chi\rangle = \sum_j |u_j\rangle \langle u_j|\chi\rangle \quad (\text{F.98})$$

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、

$$|\langle u_j|\chi\rangle|^2 \quad (\text{F.99})$$

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、

$$\sum_j |\langle u_j|\chi\rangle|^2 = \sum_j \langle \chi|u_j\rangle \langle u_j|\chi\rangle = \langle \chi|\chi\rangle = 1 \quad (\text{F.100})$$

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

$$\langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle \quad (\text{F.101})$$

である。実際、 $\langle u_m|\hat{A}|u_n\rangle = \lambda_n \delta_{m,n}$ を使うと、

$$\langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle = \sum_{m,n} \langle \chi|u_m\rangle \langle u_m|\hat{A}|u_n\rangle \langle u_n|\chi\rangle = \sum_n \lambda_n |\langle \chi|u_n\rangle|^2 \quad (\text{F.102})$$

となるので、平均的測定値と解釈できる。

F.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。

$$\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle \quad (\text{F.103})$$

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。

$$\langle \chi|(\Delta\hat{A})^2|\chi\rangle = \langle \chi|\hat{A}^2|\chi\rangle - (\langle \chi|\hat{A}|\chi\rangle)^2 \quad (\text{F.104})$$

定理 F.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。

$$\langle \chi|(\Delta\hat{A})^2|\chi\rangle \langle \chi|(\Delta\hat{B})^2|\chi\rangle \geq \frac{1}{4} |\langle \chi|[\hat{A}, \hat{B}]|\chi\rangle|^2 \quad (\text{F.105})$$

[証明] まず次のことを示そう。

補助定理 F.1 シュワルツの不等式

$$|\langle a|b\rangle|^2 \leq \langle a|a\rangle\langle b|b\rangle \quad (\text{F.106})$$

[証明] 任意の複素数 λ に対して

$$\langle (|a\rangle + \lambda^*|b\rangle | (|a\rangle + \lambda|b\rangle) \rangle \geq 0 \quad (\text{F.107})$$

が成り立つ。ここで、 $\lambda = -\langle b|a\rangle/\langle b|b\rangle$ とすると、

$$\langle a|a\rangle\langle b|b\rangle - |\langle a|b\rangle|^2 \geq 0 \quad (\text{F.108})$$

[証明終]

次に

$$\Delta\hat{A}|\chi\rangle, \Delta\hat{B}|\chi\rangle \quad (\text{F.109})$$

にたいしシュワルツの不等式 (F.106) を使って、 $\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}$ のエルミート性を考慮すると、

$$\langle \chi | (\Delta\hat{A})^2 | \chi \rangle \langle \chi | (\Delta\hat{B})^2 | \chi \rangle \geq |\langle \chi | \Delta\hat{A}\Delta\hat{B} | \chi \rangle|^2 \quad (\text{F.110})$$

が得られる。ところで、

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} = \frac{1}{2}[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] + \frac{1}{2}\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\} \quad (\text{F.111})$$

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。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、

$$|\langle \chi | \Delta\hat{A}\Delta\hat{B} | \chi \rangle|^2 = \frac{1}{4}|\langle \chi | [\hat{A}, \hat{B}] | \chi \rangle|^2 + \frac{1}{4}|\langle \chi | \{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\} | \chi \rangle|^2 \quad (\text{F.112})$$

で、右辺第 2 項が 0 又は正より、不等式 (F.105) が成立する。[証明終]

F.4 調和振動子と生成消滅演算子

座標と運動量の交換関係は

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar, \quad [\hat{q}, \hat{q}] = [\hat{p}, \hat{p}] = 0 \quad (\text{F.113})$$

である。1次元方向に運動する調和振動子のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \quad (\text{F.114})$$

ここで m は質量、 ω は角振動数である。

ここで生成消滅演算子を

$$\hat{a} = (2\hbar\omega m)^{-1/2}[\hat{p} - im\omega\hat{q}], \quad \hat{a}^\dagger = (2\hbar\omega m)^{-1/2}[\hat{p} + im\omega\hat{q}] \quad (\text{F.115})$$

で導入する。その交換関係は

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{a}, \hat{a}] = 0 \quad (\text{F.116})$$

となる。またハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F.117})$$

と書き換えられる。次に示すように、 $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$ の固有値は 0 又は正の整数である。

F.4.1 個数証明

以下の定理で演算子 $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$ の固有値が 0 又は正の整数であることを示す。

定理 F.4 次の交換関係

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0 \quad (\text{F.118})$$

を満たす演算子に対し、エルミート演算子 $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$ の固有関係を

$$\hat{n}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle \quad (\text{F.119})$$

としたとき、固有値 ν は 0 又は正の整数である。

[証明]

1. 次の交換関係

$$[\hat{n}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger[\hat{a}, \hat{a}] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}]\hat{a} = -\hat{a} \quad (\text{F.120})$$

から

$$\hat{n}(\hat{a}|\nu\rangle) = (\hat{a}\hat{n} + [\hat{n}, \hat{a}]|\nu\rangle) = (\nu - 1)(\hat{a}|\nu\rangle) \quad (\text{F.121})$$

が示される。つまり、 $\hat{a}|\nu\rangle$ は固有値 $\nu - 1$ の \hat{n} の固有状態である。この性質から、 \hat{a} を消滅演算子と呼ぶ。

2. 正の整数 k にたいし、

$$[\hat{n}, \hat{a}^k] = -k\hat{a}^k \quad (\text{F.122})$$

が成り立つとしよう。この時、

$$[\hat{n}, \hat{a}^{k+1}] = \hat{a}[\hat{n}, \hat{a}^k] + [\hat{n}, \hat{a}]\hat{a}^k = \hat{a}(-k\hat{a}^k) + (-\hat{a})\hat{a}^k = -(k+1)\hat{a}^{k+1} \quad (\text{F.123})$$

となる。したがって、数学的帰納法から任意の正の整数 k に対し

$$[\hat{n}, \hat{a}^k] = -k\hat{a}^k \quad (\text{F.124})$$

が成立する。

これから、

$$\hat{n}(\hat{a}^k|\nu\rangle) = (\nu - k)(\hat{a}^k|\nu\rangle) \quad (\text{F.125})$$

ということがいえる。つまり、 $\hat{a}^k|\nu\rangle$ は固有値 $\nu - k$ の固有状態である。

3. 正值計量の条件より、

$$\langle \nu | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \nu \rangle = \langle \nu | \hat{n} | \nu \rangle \geq 0 \quad (\text{F.126})$$

また、

$$\langle \nu | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \nu \rangle = \langle \nu | \hat{n} | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle \quad (\text{F.127})$$

従って、一般に $|\nu\rangle \neq 0$ なら \hat{n} の固有値 $\nu \geq 0$ である (等号は、 $\hat{a}|\nu\rangle = 0$ の時)。

4. ここで任意の正の整数 k にたいし $\hat{a}^k|\nu\rangle \neq 0$ が成り立つとしよう。2) から $\hat{a}^k|\nu\rangle$ は固有値 $\nu - k$ の状態である。ところが十分大きな k に対し、 $\nu - k < 0$ となり得るので、3) の条件と矛盾する。

したがって、背理法から、ある整数 $l (l \geq 0)$ に対して、

$$\hat{a}^k|\nu\rangle \begin{cases} \neq 0 & (k \leq l), \\ = 0 & (k \geq l+1) \end{cases} \quad (\text{F.128})$$

でなくてはならない。この時、 $\hat{a}^l|\nu\rangle \neq 0$ に対し

$$\hat{n}\hat{a}^l|\nu\rangle = (\nu - l)\hat{a}^l|\nu\rangle \quad (\text{F.129})$$

かつ

$$\hat{n}\hat{a}^l|\nu\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a}^{l+1}|\nu\rangle = 0 \quad (\text{F.130})$$

なので、 $\nu = l$ である。[証明終]

最後に \hat{a}^\dagger の性質を調べる。

$$[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad (\text{F.131})$$

から

$$\hat{n}\hat{a}^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)\hat{a}^\dagger|\nu\rangle \quad (\text{F.132})$$

が成り立つ。この性質から、 \hat{a}^\dagger を生成演算子と呼ぶ。

F.5 Baker-Hausdorff の補助定理

演算子 \hat{G}, \hat{A} と複素数 λ に対し、

$$\begin{aligned} & \exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda) \\ &= \hat{A} + \lambda[\hat{G}, \hat{A}] + \left(\frac{\lambda^2}{2!}\right)[\hat{G}, [\hat{G}, \hat{A}]] + \left(\frac{\lambda^3}{3!}\right)[\hat{G}, [\hat{G}, [\hat{G}, \hat{A}]]] + \dots \end{aligned} \quad (\text{F.133})$$

が成り立つ。

[導出]

1. 一階微分は

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\lambda} \left[\exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda) \right] \\ &= \exp(\hat{G}\lambda)[\hat{G}, \hat{A}]\exp(-\hat{G}\lambda) \\ &= [\hat{G}, \exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda)] \end{aligned} \quad (\text{F.134})$$

である。

2. 数学的帰納法を使うと、 n 階微分

$$\frac{d^n}{d\lambda^n} \left[\exp(\hat{G}\lambda)\hat{A}\exp(-\hat{G}\lambda) \right] \quad (\text{F.135})$$

が求まる。

3. $\lambda = 0$ の近くでテイラー (Taylor) 展開して (F.133) 示される。

F.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、

$$\exp(t\hat{X})\exp(t\hat{Y}) = \exp\left(t(\hat{X} + \hat{Y}) + \frac{t^2}{2}[\hat{X}, \hat{Y}]\right) \quad (\text{F.136})$$

[導出]

- まず、前提条件と数学的帰納法から

$$[\hat{X}^n, \hat{Y}] = n[\hat{X}, \hat{Y}]\hat{X}^{n-1} \quad (\text{F.137})$$

を示す事ができる。

- したがって、

$$[\exp(t\hat{X}), \hat{Y}] = [\hat{X}, \hat{Y}](t\exp(t\hat{X})) \quad (\text{F.138})$$

である。

- 次に前問の結果を用いると、演算子に関する微分方程式

$$\frac{d}{dt}\left(\exp(t\hat{X})\exp(t\hat{Y})\right) = \left(\hat{X} + \hat{Y} + t[\hat{X}, \hat{Y}]\right)\left(\exp(t\hat{X})\exp(t\hat{Y})\right) \quad (\text{F.139})$$

が導かれる。

- これを積分して初期条件を考えると

$$\exp(t\hat{X})\exp(t\hat{Y}) = \exp\left(t(\hat{X} + \hat{Y}) + \frac{t^2}{2}[\hat{X}, \hat{Y}]\right) \quad (\text{F.140})$$

となる。

関連図書

- [1] Anderson, M. H.; Ensher, J. R.; Matthews, M. R.; Wieman, C. E.; Cornell, E. A.
“Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor”,
Science, **269**: 198-201.
- [2] Araki, Huzihiro; Lieb, Elliott H. (1970). “Entropy inequalities”.
Communications in Mathematical Physics. **18**(2): 160-170.
- [3] Bogoliubov N. N. (1947). “On the theory of superfluidity”.
J. Phys. (USSR), **11**, p. 23 (1947), (Izv. Akad. Nauk Ser. Fiz. **11**, p. 77 (1947)).
- [4] Bogoliubov N. N. (1958). “On a new method in the theory of superconductivity”.
Il Nuovo Cimento. **7**(6):794-805
- [5] Bohr, Niels (1911). “Studier over Metallernes Elektrontheori”.
Københavns Universitet (1911).
- [6] Bohr, Niels (1913). “I. On the constitution of atoms and molecules”.
The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. **26**(151): 1-25. Bibcode:1913PMag...26....1B.
- [7] Boltzmann, Ludwig (1866). “Über die Mechanische Bedeutung des Zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie”.
Wiener Berichte. **53**: 195-220.

- [8] Boltzmann, Ludwig (1871). "Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht." Wien. Ber. **63**, p.679-711.
- [9] Boltzmann, Ludwig (1872). "Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen." Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften, **66**, p.275-370.
- [10] Boltzmann, Ludwig (1877). "Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht," Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. (II) **76** p. 373-435
- [11] Boltzmann, Ludwig (1884). "Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie" [Derivation of Stefan's law, concerning the dependency of heat radiation on temperature, from the electromagnetic theory of light]. Annalen der Physik und Chemie. **258**(6): 291-294.
- [12] Boltzmann, Ludwig (1896). "Vorlesungen über Gastheorie". vol. I. J.A. Barth, Leipzig.
- [13] Boltzmann, Ludwig (1898). "Vorlesungen über Gastheorie". vol. II. J.A. Barth, Leipzig.
- [14] Bose, S. N. (1924): "Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese". Zeitschrift für Physik (in German). **26**(1): 178-181.
- [15] Callen, Herbert B.; Welton, Theodore A. (1951). "Irreversibility and Generalized Noise". Physical Review. **83** (1): 34 ■ 40.
- [16] Casimir, Hendrik B. G. (1948): "On the attraction between two perfectly conducting plates"

- Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen. **51**: 793-795.
- [17] Casimir, Hendrik B. G; Polder Dirk (1948): “The Influence of Retardation on the London \blacksquare van der Waals Forces”.
Physical Review. **73** (4): 360 \blacksquare 372.
- [18] Compton, Arthur H. (1923). “A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements”,
Physical Review **21**(5):483-502
- [19] Compton, A. H. (1923b). “The spectrum of scattered X-rays”,
Physical Review **22**(5):409-413
- [20] Davis, K. B. ; Mewes, M. -O.; Andrews, M. R.; van Druten, N. J.; Durfee, D. S.; Kurn, D. M.; Ketterle, W., (1995). “Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms”.
Phys. Rev. Lett., **75**, 3969-3973.
- [21] Dhar, Abhishek (2008). “Heat Transport in low-dimensional systems ’ ”,
Advances in Physics, **57**(5): 457-537
- [22] Debye, Peter Joseph William (1910a). “Zur Theorie der Elektronen in Metallen ’ ”,
Annalen der Physik, **33**: 441-489
- [23] Debye, P. (1910b). “Wahrscheinlichkeitsbegriff in der theorie der Strahlung ’ ”,
Annalen der Physik, **33**: 1427-34.
- [24] Debye, P. (1912). “Zur Theorie der spezifischen Wärmen”,
Annalen der Physik, **39**(4), 789-839.
- [25] Debye, P. (1913). “Zustandsgleichung und Quantenhypothese”,
in Vorträge über die Theorie der kinetischen Theorie der Materie und der Elektrizität, ed. D. Hilbert, Leipzig: B. G. Teubner, 1914.

- [26] Debye, P. (1923). “Zerstreuung von Röntgenstrahlen und Quantentheorie”,
Physikalische Zeitschrift **24**: 161-166.
- [27] Dirac, Paul A. M. (1926). “On the Theory of Quantum Mechanics”,
Proceedings of the Royal Society A. **112**(762): 661-677.
- [28] Dirac, Paul A. M. (1927). “The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation”,
Proceedings of the Royal Society A. **114**(767): 243-265.
- [29] Eddington, Arthur (1928)
“The Nature of the Physical World”
(Cambridge University Press, Cambridge, 1928).
- [30] Einstein, Albert (1904). “Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme”,
Annalen der Physik. **14**(6): 354-362.
- [31] Einstein, Albert (1905). “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt”,
Annalen der Physik. **17**(6): 132-148.
- [32] Einstein, Albert (1905). “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen”,
Annalen der Physik, **17**(8): 549-560.
- [33] Einstein, Albert (1906). “Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption”,
Annalen der Physik, **20**: 199-206.
- [34] Einstein, Albert (1907). “Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme”,
Annalen der Physik. **22**: 180-190.;

- “Berichtigung zu meiner Arbeit: ■ Die Plancksche Theorie der Strahlung etc. “ ”,
Annalen der Physik. **22**: 800.
- [35] Einstein, Albert (1909a), “Zum gegenwärtigen Stande des Strahlungsproblems”,
Physikalische Zeitschrift, **10**, 185-193 (1909)
- [36] Einstein, Albert (1909b), “Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung”, Physikalische Zeitschrift, **10**, 817-826 (1909);
- [37] Einstein, Albert (1916). “Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie”,
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **18**: 318-323.
- [38] Einstein, Albert (1917). “Zur Quantentheorie der Strahlung”,
Physikalische Zeitschrift **18**: 121-128.
- [39] Einstein, Albert (1924). “Quantentheorie des einatomigen idealen Gases”,
Königliche Preußische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte (in German): 261-267.
- [40] Einstein, Albert (1925). “Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.Zweite Abhandlung”,
Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften (in German). **1**: 3-14.
- [41] Fermi, Enrico (1926a). “Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico”,
Rendiconti Lincei (in Italian). **3**: 145 ■ 149.,
translated as Zannoni, Alberto (1999-12-14). “On the Quantization of the Monoatomic Ideal Gas”. arXiv:cond-mat/9912229

- [42] Fermi, Enrico (1926b). “Zur quantelung des idealen einatomigen Gases”,
Z. Phys **36**: 902-912.,
translated as Zannoni, Alberto (1999-12-14). “On the Quantization of the Monoatomic Ideal Gas”. arXiv:cond-mat/9912229
- [43] Fermi, E.; Pasta, J.; Ulam, S. (1955). ”Studies of Nonlinear Problems”.
Document LA-1940. Los Alamos National Laboratory.
- [44] Flaschka,H (1974) “The Toda lattice. II. Existence of integrals”,
Phys. Rev. B **9** : 1924-1925.
- [45] Fujita, S. (1991). “On the Indistinguishability of Classical Particles”.
Foundation of Physics, **21**: 439-457.
- [46] Fujiwara,I.; ter Haar, D. ; Wegerland, H. (1970). “Fluctuations in the population of the ground state of Bose Systems ,
Journal of Statical Physics, **2**: 329-346.
- [47] Gibbs, J. Willard (1875 - 1876). “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”.
Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences. **3**: 108-248.
- [48] Gibbs, J. Willard (1877 - 1878). “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”.
Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences. **3**: 343-524.
- [49] Gibbs, J. Willard (1884). ‘ “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” pp.57-58. edited by F.W. Putnam.

- [50] Gibbs, J. Willard (1902). “Elementary Principles in Statistical Mechanics”,
(Yale University, New Heaven, Conn.).
- [51] Glauber, R. J. (1963). “Coherent and Incoherent States of the Radiation Field”,
Phys. Rev. **131**: 2766.
- [52] Halperin, B.I. (1982). “Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential”,
Phys. Rev. B, **25**: 2185-2190.
- [53] Heisenberg, W. (1927). “Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik”,
Z. Phys. **43**: 172 ■ 198.
- [54] Hénon, M. (1974). “Integrals of the Toda lattice”,
Phys. Rev. B **9** : 1921-1924
- [55] Jaynes, E. T.; Cummings, F. W. (1963). “Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser”.
Proceedings of the IEEE. **51**(1): 89 ■ 109.
- [56] Jeans, J. H. (1905). “On the partition of energy between matter and Aether ”,
Philos. Mag.**10**: 91-98.
- [57] Johnson, J. (1928). “Thermal Agitation of Electricity in Conductors”.
Physical Review. **32** (97): 97 ■ 109.
- [58] Khinchin, A.I. (1957) “Mathematical Foundations of Information Theory”;
Dover Publications: New York, NY, USA, 1957

- [59] Kirchhoff, G. (1859). “Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme”,
Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1860 (sessions of Dec. 1859), 783 ■ 787.
- [60] Kirchhoff, G. (1860). “Über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme and Licht”.
Annalen der Physik und Chemie. **109**: 275-301.
- [61] Klaers, J.; Schmitt, J.; Vewinger F.; Weitz.M. (2010). “Bose ■ Einstein condensation of photons in an optical microcavity”,
Nature, **468**: 545-548.
- [62] Konishi Tetsuro and Yanagita Tatsuo (2009)
“Energetic motion of end-particles in constrained dynamical systems”.
Journal of Statistical Mechanics, **2009**: L09001.
- [63] Konishi Tetsuro and Yanagita Tatsuo (2023)
“Multiple pendulum and nonuniform distribution of average kinetic energy.”
Physical Review E, **108**: 014204.
- [64] Kramers, A.; Wannier, G. H.(1941) “Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part 1. ”,
Phys. Rev. **60**: 252-262.;
ibid. “Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part II ”,
Phys. Rev. **60**: 263-276.
- [65] Kubo, Ryogo.(1957).
“Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I.”
J. Phys. Soc. Jpn. **12** : 570-596.

- [66] Lamoreaux, S. K. (1997). “Demonstration of the Casimir Force in the 0.6 to $6\mu\text{m}$ Range”,
Phys. Rev. Lett. **78**: 5-8.
- [67] Lieb, Elliott H.; Ruskai, Mary Beth (1973). ”Proof of the Strong Subadditivity of Quantum-Mechanical Entropy”.
Journal of Mathematical Physics. **14**(12): 1938-1941.
- [68] Loschmidt, Josef (1865), “Zur Grösse der Luftmoleküle”,
Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften
Wien. **52** (2): pp. 395 ■ 413.
- [69] Loschmidt, Josef (1876),
Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften
Wien. **73**: pp. 128 ■ 142.
- [70] Loudon, Rodney. “The Quantum Theory of Light”,
Oxford University Press; 3rd Edition
- [71] Lüders, Gerhart (1950). “Über die Zustandsänderung durch den Messprozeß”,
Annalen der Physik. **43**(5-8): 322.
- [72] Lummer, Otto and Kurlbaum, Ferdinand (1898) “Der elektrisch
geglühte ”absolut schwarze” Körper und seine Temperaturmessung”,
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **17**: 106-
111
Verh. Dtsch. Phys. Ges. **2**: 163.
- [73] Lummer,O. and Pringsheim, Ernst (1900)
Verh. Dtsch. Phys. Ges. **2**: 163.
- [74] Lummer,O. and Pringsheim, E. (1900)
Verh. Dtsch. Phys. Ges. **2**: 176.

- [75] Maxwell, James Clerk (1860). “Illustrations of the Dynamical Theory of Gases”,
Phil. Mag., (4) **19**, p19~32(Part I); **20**, p21~33(Part II), p33~37(Part III (1860).
- [76] Maxwell, James Clerk (1867). “On the dynamical theory of gases”,
Philos. Trans. R. Soc. London, **157**, pp. 49 ■ 88.
- [77] Maxwell, James Clerk (1879). “On Boltzmann’s theorem on the average distribution of energy in a system of material points.”,
Cambr. Phil. Soc. Trans. **12**: 547.
- [78] Millikan, R. A. (1914). “A Direct Determination of ” h .” “,
Physical Review. **4**(1): 73-75.
- [79] Millikan, R. A. (1916). “A Direct Photoelectric Determination of Planck’s ” h ” “,
Physical Review. **7**(3): 355-388.
- [80] Musha Toshimitsu, Borbély Gábor, and Shoji Minoru (1990).
“1/f phonon-number fluctuations in quartz observed by laser light scattering”
Physical Review Letters. **64**: 2394-2397.
- [81] Nyquist, H. (1928). “Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors”.
Physical Review. **32**(110): 110 ■ 113.
- [82] Onsager, Lars (1944). “Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition”
Phys. Rev. **65**: 117-149
- [83] Pais, A. (1979). “Einstein and the Quantum Theory”,
Review of Modern Physics, **51** (4): 863-914 (1979).
- [84] Paschen, Friedrich (1897).
Annalen der Physik, **60** (4): 662.

- [85] Pauli, Wolfgang (1925). “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren”,
Zeitschrift für Physik **31**(1): 765-783.
- [86] Pegg, D. T.; Barnett, S. M. (1988). “Unitary Phase Operator in Quantum Mechanics”,
Europhys. Lett. **6**: 483.
- [87] Peierls, R. (1929). “Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen”,
Ann. Phys. **395**: 1055-1101.
- [88] Petit, A.-T.; Dulong, P.-L. (1819). “Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur”,
Annales de Chimie et de Physique (in French). **10**: 395-413.
- [89] Planck, Max (1900a). “Über eine Verbesserung der Wien’schen Spectralgleichung”,
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **2**: 202-204.
- [90] Planck, Max (1900b). “Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum”,
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **2**: 237-245.
- [91] Planck, Max (1900c). “Ueber irreversible Strahlungsvorgänge”,
Annalen der Physik, **1**: 69-122
- [92] Planck, Max (1901a). “Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum”,
Annalen der Physik, **4**[**309**], 553-563.
- [93] Planck, Max (1901b). “Über die Elementarquanten der Materie und der Elektrizität”,
Annalen der Physik, **4**[**309**], 564-566.

- [94] Rayleigh, J. W. S. (1900). “Remarks upon the Law of Complete Radiation”,
Philos. Mag. **49**, 539 (1900).
- [95] Rubens, H. and Kurlbaum, F. (1900a). “Über die Emission langer Wellen durch den schwarzen Körper”.
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **2**: 181.
- [96] Rubens, H. and Kurlbaum, F. (1900b). “Über die Emission langwelliger Wärmestrahlen durch den schwarzen Körper bei verschiedenen Temperaturen”.
Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p. 929-941.
- [97] Saunders, Simon. (2020). “The concept ‘ indistinguishable ’ ”
Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics **71**: Pages 37-59
- [98] Schmitt, J.; Damm, T.; Dung, D.; Vewinger, F; Klaers, J.; Weitz, M. (2014).
“Observation of Grand-Canonical Number Statistics in a Photon Bose-Einstein Condensate ’ ”
Physical Review Letters, **112**: 030401.; Erratum Phys. Rev. Lett. **112**, 069901
- [99] Shannon, Claude E. (July 1948). “A Mathematical Theory of Communication”, Bell System Technical Journal. **27**(3): 379-423.
- [100] Shannon, Claude E. (October 1948). “A Mathematical Theory of Communication”, Bell System Technical Journal. **27**(4): 623 ■ 656.
- [101] T. D. Schultz, D. C. Mattis, and E. H. Lieb (1964). “Two-Dimensional Ising Model as a Soluble Problem of Many Fermions”,
Rev. Mod. Phys. **36**:856-871
- [102] Sommerfeld, A. (1928). “Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik”.

- Zeitschrift für Physik. **47**(1-2): 1 ■ 3.
- [103] Stefan, J. (1879). "Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur" [On the relationship between heat radiation and temperature],
Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften **79**: 391 ■ 428.
- [104] Susskind, L. ; Glogower, J. (1964). "Quantum mechanical phase and time operator",
Physics **1**: 49-61.
- [105] Takahashi, Minoru (1999). "Thermodynamics of One-Dimensional Solvable Models",
Cambridge University Press (April 15, 1999).
- [106] Toda, Morikazu (1967a). "Vibration of a Chain with Non-linear Interaction",
J. Phys. Soc. Jpn. **22** (1967):431-436
- [107] Toda, Morikazu (1967b). "Wave Propagation in Anharmonic Lattices",
J. Phys. Soc. Jpn. **23** (1967): 501-506.
- [108] Toda, Morikazu (1969). "Mechanics and Statistical Mechanics of Nonlinear Chains",
J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969): 235-237.
- [109] Tolman, Richard C. (1918) "A general theory of energy partition with applications to quantum theory"
Physical Review **11**:261-275
- [110] van Leeuwen, Hendrika Johanna (1919) "Vraagstukken uit de electronentheorie van het magnetisme"
- [111] van Leeuwen, Hendrika Johanna (1921) "Problèmes de la théorie électronique du magnétisme".
Journal de Physique et le Radium. **2** (12): 361-377.

- [112] von Neumann, John (1927), "Wahrscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik",
Göttinger Nachrichten, **1**: 245 ■ 272
- [113] von Neumann, John (1932). "Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik".
Berlin: Springer. ISBN 3-540-59207-5.;
(1955); "Mathematical Foundations of Quantum Mechanics".
Princeton University Press. ISBN 978-0-691-02893-4.
- [114] Weisskopf, Victor (1935). "Probleme der neueren Quantentheorie des Elektrons".
Naturwissenschaften. **23**(37): 631-637.
- [115] Wien, W. (1893). "Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie",
Sitzungsbereichte der Königlich-Preussischen Akademie der Wissenschaften (Berlin), 1893 **1**: 55-62.
- [116] Wien, W. (1896). "Über die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers"
Annalen der Physik und Chemie. **294**(8): 662-669.
- [117] Zannetti, M. (2015). "The grand canonical catastrophe as an instance of condensation of fluctuations"
Europhysics Letters, **111**(2):20004
- [118] Ziff, R.M.; Uhlenbeck, G.E.; Kac, M. (1977). "The ideal Bose-Einstein gas, revisited"
Physics Reports, **32**(4): 169-248.
- [119] 斯波 弘行
「固体の電子論」
丸善 (1996) ;
「新版 固体の電子論」
森北出版 (2019)

[120] 朝永振一郎

「量子力学 I 【第 2 版】」

みすず書房

[121] 岩波講座 現代物理学の基礎 第 2 版 〈第 5 巻〉 「統計物理学」

[122] 「アインシュタイン選集 1 —特殊相対性理論・量子論・ブラウン運動—」、共立出版、1971

索引

- Bohr-van Leeuwen の定理, 104
- generic phase, 92
- indistinguishable, 53, 93
- Johnson-Nyquist ノイズ, 172
- Kramers-Wannier duality, 191
- Liouville 方程式, 80
- Stefan-Boltzmann の法則, 39
- trace, 108
- アンサンブル, 1
 - カノニカルアンサンブル, 6, 118
 - グランドカノニカルアンサンブル, 9, 119
 - ミクロカノニカルアンサンブル, 13
- イジングモデル, 127
- エネルギー等分配則, 87
 - 一般化されたエネルギー等分配則, 88
- エントロピー, 3, 111
- 緩和時間, 16
- 基準振動, 26, 30
- 局所実在論, 13, 48, 190
- ギブスのパラドックス, 11, 89, 92
- ギブスの補正因子, 83, 93, 189
- 光子, 40
- コヒーレント状態, 153
- 自然放出, 41
- 集団励起, 31
- 示量性, 9
 - ボース・アインシュタイン凝縮, 69
- 自発磁化, 130
- 自発的対称性の破れ, 161
- 準粒子, 31, 71, 72
- 状態密度, 32, 38, 60
- 占有数, 56
- 相関長, 11, 127, 139, 186
- 体積弾性率, 70, 74, 166
- デバイ温度, 35
- デバイモデル, 33
- 南部-Goldstone モード, 135
- 熱的ド・ブロイ波長, 61, 99
- フェルミエネルギー, 63
- フェルミオン, 54
- フェルミ縮退, 58
- フォノン, 31
- ブリュアンゾーン (Brillouin zone), 27
- 分散, 7
- 分配関数, 6, 118
 - 大分配関数, 9
- プランクの公式, 39
- 平均自由行程, 47, 71
- ボソン, 54

- ボース・アインシュタイン凝縮, 69
- 密度演算子, 108
- 誘導放出, 41
- ユニバーサリティ, 133
- ゆらぎ, 8
 - 1/f ゆらぎ, 174
 - 黒体放射, 46, 170
 - 古典波動, 96
 - 古典理想気体, 84
 - ボース・アインシュタイン凝縮,
167
- 量子もつれ, 122
- 臨界指数, 131, 139