

となる．エントロピーは  $T \rightarrow 0$  の極限で負に発散している．これは熱力学第3法則<sup>12</sup>とは相容れない．

これらのグラフを図4に示す． $\hbar\omega$  が特徴的なエネルギー<sup>13</sup>になっているので，横軸は  $\hbar\omega$  でスケールして無次元量にしてある．

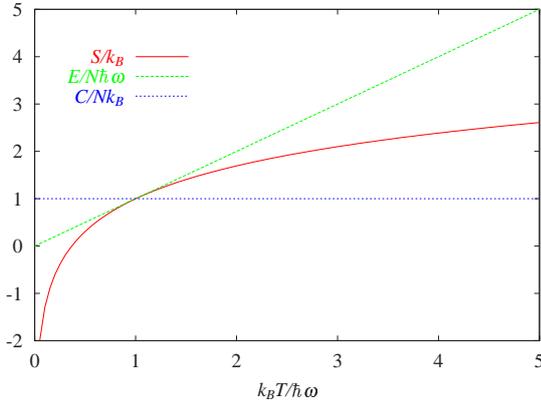


図4: 横軸を  $\frac{k_B T}{\hbar\omega}$  として，エネルギー  $\langle E \rangle / N\hbar\omega$ ，比熱  $C / Nk_B$  とエントロピー  $S / Nk_B$  を描いてみる．

(3) 各振動子の独立性から注目する振動子だけの計算でよいことがわかる．単純にある  $i$  番目の振動子の運動エネルギーを期待値として求めてみる．

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle &= \frac{1}{Z} \frac{1}{h^N} \int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})} \\
 &= \frac{\int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}}{\int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}} \\
 &= \frac{\int dp_i \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)}{\int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{1}{2} k_B T
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

また，同様に位置エネルギーの期待値を計算して，

$$\left\langle \frac{m\omega^2 x_i^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{2.12}$$

が得られる．前問で調べたように，全体のエネルギーが  $Nk_B T$  であったことから，そのエネルギーは各振動子に等分配されていることがわかる．古典統計力学では一般的に自由度あたりに  $k_B T / 2$  のエネルギーが分配されるが，そのからくりはこの計算でわかる．このエネルギー等分配則から，計算せずに自由度だけの勘定からエネルギーや比熱 (自由度  $\times k_B / 2$ ) がわかる．これが実験と整合するのは高温だけである．例えば，固体の比熱では低温で顕著な温度依存性を示す．このエネルギー等分配則は破れることは低温

<sup>12</sup> 「エントロピーは絶対零度で0である．」

<sup>13</sup> 位相空間を分割するスケールがここで登場するのは思わせぶりである．

で古典統計力学に問題点があるからである．同様の問題はエントロピーが負に発散してしまうことである．これらの解決には量子論の導入が必要である．量子調和振動子の考察は練習問題 3-5 で行う．

(4) ここでは調和振動子に非線型のポテンシャル

$$V(\{x_i\}) = \sum_i (C_1 x_i^3 + C_2 x_i^4)$$

を導入したときに，この等分配則はどのようになるかを見てみようということである．まず，ある振動子についての分配関数だけを考える．

$$\begin{aligned} Z_1(T) &= \frac{1}{h} \int dx dp \exp \left[ -\beta \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right] \\ &= \frac{1}{h} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \int dx \exp \left[ -\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] \exp \left[ -\beta (C_1 x^3 + C_2 x^4) \right] \\ &\downarrow C_1, C_2 \text{ は小さいとして展開する．} \\ &\downarrow e^{-\beta(C_1 x^3 + C_2 x^4)} \simeq 1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4) + \frac{1}{2} \beta^2 (C_1 x^3 + C_2 x^4)^2 + \dots \\ &\downarrow \text{ガウス積分の中で奇数次の項は奇関数のためにゼロになることから．} \\ &\simeq \frac{1}{h} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \int dx e^{-\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right)} \left( 1 - \beta C_2 x^4 + \frac{1}{2} \beta^2 C_1^2 x^6 + \dots \right) \\ &\downarrow \left( \int dx x^4 e^{-ax^2} = \frac{d}{da} \int dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{3}{4} a^{-5/2} \sqrt{\pi} \right) \\ &\downarrow \left( \int dx x^6 e^{-ax^2} = \frac{15}{8} a^{-7/2} \sqrt{\pi} \right) \\ &= \frac{1}{h} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left( \left( \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} - \beta C_2 \frac{3}{4} \left( \frac{\beta m \omega^2}{2} \right)^{-5/2} \pi^{1/2} + \frac{\beta^2 C_1^2}{2} \frac{15}{8} \left( \frac{\beta m \omega^2}{2} \right)^{-7/2} \pi^{1/2} \right) \\ &= \frac{1}{h} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left( 1 - \beta C_2 \frac{3}{4} \left( \frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^2 + \frac{\beta^2 C_1^2}{2} \frac{15}{8} \left( \frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^3 \right) \\ &= \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \left( 1 - 6 C_2 \frac{k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} C_1^2 \frac{k_B T}{m^3 \omega^6} \right) \\ &= \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) (1 + A k_B T) \end{aligned}$$

ここで， $A = -\frac{6C_2}{m^2 \omega^4} + \frac{15C_1^2}{2m^3 \omega^6}$  とおいた．一つの振動子の内部エネルギーの寄与は，

$$E_1 \simeq k_B T + A(k_B T)^2$$

となるので，比熱は，

$$C_1 = k_B + 2A k_B^2 T \quad (2.13)$$

となる．第一項は調和振動子からくる項で，第二項が非調和項の効果である<sup>14</sup>．温度に比例する項からくるのが特徴的であり，もはやエネルギー等分配則は成り立っていない<sup>15</sup>．

(5) 非調和項がないときは，位置の期待値  $\langle x \rangle$  はゼロである．つまり，粒子は平均的には平衡位置にいるわけである．しかし，非調和項の影響から， $\langle x \rangle$  がもはやゼロにはならない．そこから，膨張の議論ができる．

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \frac{1}{Z_1(T)} \frac{1}{h} \int dx dp_i x \exp \left[ -\beta \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right] \\
 &\downarrow \text{運動量の項はキャンセルするので,} \\
 &= \frac{\int dx x \exp \left[ -\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right]}{\int dx \exp \left[ -\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 + C_1 x^3 + C_2 x^4 \right) \right]} \\
 &\downarrow C_1, C_2 \text{ が小さいとして,} \\
 &\simeq \frac{\int dx x \exp \left[ -\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4))}{\int dx \exp \left[ -\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (1 - \beta(C_1 x^3 + C_2 x^4))} \\
 &\downarrow C_1, C_2 \text{ の 1 次の項は,} \\
 &\simeq \frac{\int dx \exp \left[ -\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right] (-\beta C_1 x^4)}{\int dx \exp \left[ -\beta \left( \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \right]} = -\beta C_1 \frac{3}{4} \left( \frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^2 = -\frac{3C_1}{\beta m^2 \omega^4} \quad (2.14)
 \end{aligned}$$

当然  $C_1 = 0$  とした調和振動子では  $\langle x \rangle = 0$  であり，期待値は平衡値に等しいが，非調和項により平衡点からずれることが示された．さらに，そのずれは温度に比例している．これは熱により，温度に比例して膨張する最も簡単な例である．

問題 3-4 3 状態模型+ :

この問題は二順位系の簡単な拡張になっている．

(1) このモデルハミルトニアンでは，格子点の磁気モーメント間の相互作用は考えていないので，一つの磁気モーメントの分配関数を  $Z_1$  とし，全分配関数は  $Z_N = Z_1^N$  となる． $Z_1$  は，

$$Z_1 = \sum_{m_1=-1,0,1} \exp(-\beta\mu H m_1) = e^{-\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H} + 1 = 1 + 2 \cosh(\beta\mu H)$$

であるから，全系の分配関数は，

$$Z_N(T) = (1 + 2 \cosh \beta\mu H)^N \quad (2.15)$$

となる．そこで，内部エネルギーは，

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -N\mu H \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \quad (2.16)$$

<sup>14</sup>確かに非調和項の係数  $C_1, C_2$  をゼロにすると，係数  $A$  はゼロになる．

<sup>15</sup>運動エネルギーは非線形項の影響を受けない．

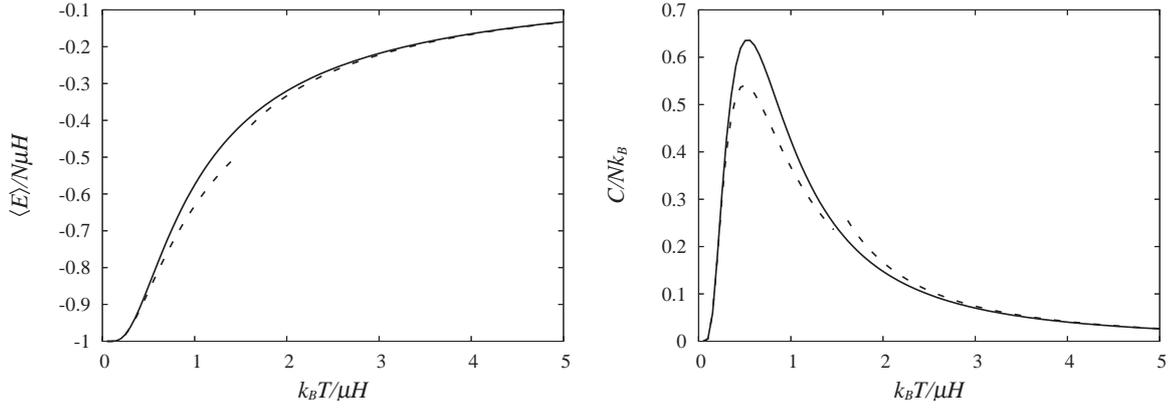


図 5: エネルギーと比熱の温度依存性．点線はそれぞれ高温と低温からの展開の式．

である．高温極限 ( $\beta \rightarrow 0$ ) では，どのエネルギー状態も同じ確率で実現するので，それは各磁気モーメントは磁場の方向に揃っても揃わなくてもそれぞれの状態は実現するわけである．結果として，エネルギーは  $\pm\mu H, 0$  が同じ確率で起こり，全エネルギーは 0 となる．一方で，低温極限では，エネルギーの低い状態，すなわち磁場と同じ向きに揃っている状態が実現する確率が顕著に大きくなる．そのエネルギーは， $-N\mu H$  であり，絶対零度ではその値に近づいている．それぞれ最初の補正項まで求めてみると，

$$\langle E \rangle(T) = \begin{cases} -N\mu H(1 - \exp(-\beta\mu H)), & \beta \gg \mu H \\ -N\frac{2\mu^2 H^2}{3k_B T} & \beta \ll \mu H \end{cases} \quad (2.17)$$

また，比熱は，

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( -N\mu H \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \right) \\ &= \frac{N\mu H \cdot 2\mu H \cosh \beta\mu H (1 + 2 \cosh \beta\mu H) - 2 \sinh \beta\mu H (2\mu H \sinh \beta\mu H)}{k_B T^2 (1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \\ &= \frac{N\mu^2 H^2}{k_B T^2} \frac{2 \cosh \beta\mu H + 4}{(1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

これも極限での振るまいを調べておくと，

$$\frac{C}{Nk_B} \simeq \begin{cases} (\beta\mu H)^2 \exp(-\beta\mu H), & \beta \gg \mu H \\ \frac{2}{3} \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right)^2 + & \beta \ll \mu H \end{cases} \quad (2.19)$$

ここでもやはりショットキー型の比熱が得られる<sup>16</sup>．これらをグラフ図 5 に描いておく．

(2) 次に平均磁化を求めてみる．しかし，これはすでに求めていることになっている．

$$M = \mu \left\langle \sum_i m_i \right\rangle = \frac{-\mu}{\mu H} \langle -\mu H \sum_i m_i \rangle = -\frac{\langle E \rangle}{H} = N\mu \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \quad (2.20)$$

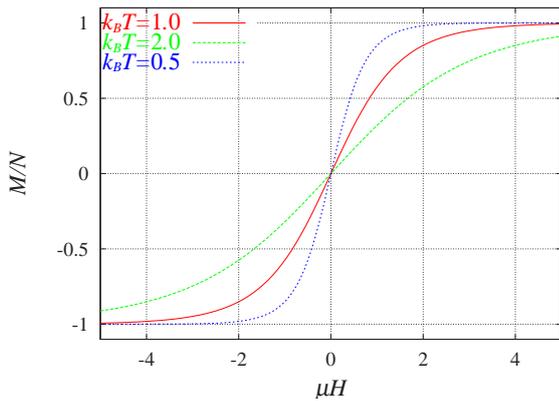


図 6: 平均磁化の磁場依存性を 3 つの温度で示した。磁場を大きくすれば, 磁気モーメントは磁場の方向に揃うので, 最大値  $N$  に向かっている。反対に負に大きくすれば  $-N$  に向かう。それらをつなぐ曲線は温度に依存しており, それは温度が低いほど急峻である。特に,  $H = 0$  近傍は線形になっており, その傾きが次の課題である線形帯磁率である。

(3) 小さい磁場を与えたときに磁化は磁場に比例するが, その時の比例係数を線形帯磁率という。つまり, 弱い磁場に対する磁気モーメントがどのくらいついてくるかの応答をあらわしている。線形帯磁率  $\chi_0$  を求めてみる。

$$\chi_0 = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \left( N\beta\mu^2 \frac{2 \cosh \beta\mu H + 4}{(1 + 2 \cosh \beta\mu H)^2} \right)_{H=0} = \frac{2 N\mu^2}{3 k_B T} \quad (2.21)$$

これはいわゆるキュリー則であるが, 2 準位系と比べると,  $2/3$  倍になっている。(おまけ) 三準位系のエントロピーを求めておく。

$$\begin{aligned} S(T) &= \beta(E - F) = -N\beta\mu H \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} + N \log(1 + 2 \cosh \beta\mu H) \\ &= N \left[ \log(1 + 2 \cosh \beta\mu H) - \beta\mu H \frac{2 \sinh \beta\mu H}{1 + 2 \cosh \beta\mu H} \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

高温と低温の極限を見ておこう。低温極限 ( $\beta \rightarrow \infty$ ) では,  $\cosh \beta\mu H \simeq \sinh \beta\mu H \simeq \frac{e^{\beta\mu H}}{2}$  とすれば,

$$\frac{S}{N} \simeq \log(1 + e^{\beta\mu H}) - \beta\mu H \frac{e^{\beta\mu H}}{1 + e^{\beta\mu H}} = 0 \quad (2.23)$$

である。これは二準位系と全く同じである。低温極限では三準位のうちの最低エネルギー状態 ( $-\mu H$ ) に全ての粒子が落ち着く。そのミクロ状態は 1 つしかないので, エントロピーはゼロになる。一方で高温極限では,  $\cosh x \simeq 1 + \frac{x^2}{2}$ ,  $\sinh x \simeq x$  を使うと,

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &\simeq \log(3 + (\beta\mu H)^2) - \beta\mu H \frac{2\beta\mu H}{1 + 2 + (\beta\mu H)^2} \\ &= \log 3 + \frac{1}{3}(\beta\mu H)^2 - \frac{2}{3}(\beta\mu H)^2 + O((\beta\mu H)^3) \\ &\simeq \log 3 - \frac{1}{3}(\beta\mu H)^2. \end{aligned} \quad (2.24)$$

ちゃんと  $\log 3$  がでてきた。

<sup>16</sup>ここで指数部分の特徴的なエネルギー (ギャップ) が  $\mu H$  になっていることに注意したい。2 準位問題の設定では  $2\epsilon$  であった。

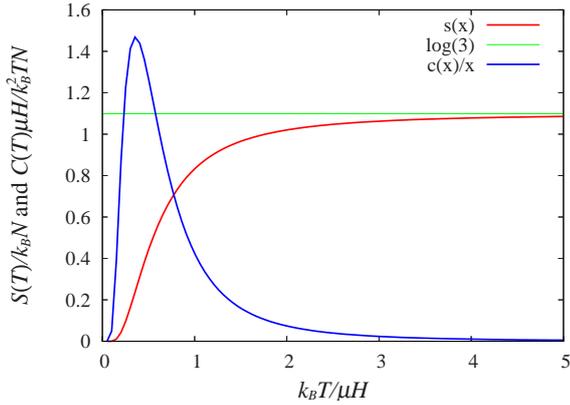


図 7: エントロピーと比熱/温度の温度依存性．縦軸は， $Nk_B$  でスケールし，横軸は  $k_B T/\mu H$  をとっている．

(4) さらに一般化して，磁気モーメントが  $-J, -J+1, \dots, J-1, J$  の値をとれるとした場合についても同様に考察できる．線形帯磁率は，

$$\chi_0 = \left( \frac{M}{H} \right)_{H=0} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} J(J+1) \quad (2.25)$$

となる．実験で線形帯磁率を調べると，この式から各粒子の磁気モーメントがわかるわけである．事前に磁気モーメントの大きさが分っていない場合，あるいは，どのスピンの磁場に応答できるかが分からない場合にこれは便利である．実際には  $H=0$  の極限を直接実験で調べるのは難しいので，弱い磁場の状況で調べられる．

問題 3-5 量子力学的調和振動子：

この問題では，調和振動子を量子力学的に扱ったときの統計力学的性質を議論する．

(1) 分配関数は以下のとおりである．

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta E} = \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2}\hbar\omega)} \right)^N \\ &\downarrow \text{等比級数の和をとると,} \\ &= \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N = \left( 2 \sinh \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right)^N \end{aligned} \quad (2.26)$$

(2) エネルギーの期待値は，

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} = N \frac{\hbar\omega}{2} \left( \tanh \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right)^{-1} \\ &= N \frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) = N \hbar\omega \left( \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

とまとめることができる．簡単な極限を考えておく．まずは，高温極限 ( $\beta\hbar\omega \ll 1$ ) では  $x = \beta\hbar\omega$  とおくと，

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \sim \frac{1}{x + \frac{x^2}{2} + O(x^3)} \sim \frac{1}{x} \left( 1 - \frac{x}{2} + O(x^2) \right) \sim \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + O(x)$$

となり，

$$\langle E \rangle \sim N\hbar\omega \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} + O(\beta\hbar\omega) \right) \sim Nk_B T \quad (2.28)$$

これはエネルギー等分配に他ならない．エネルギー = (振動子数) × (運動エネルギー + 位置エネルギー) というわけである．これは古典系でも同様の結果であり，固体の比熱では Dulong-Petit 則に対応する．一方で，低温 ( $\beta\hbar\omega \gg 1$ ) では，

$$\langle E \rangle \sim N\hbar\omega \left( e^{-\beta\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.29)$$

であり，ゼロ点振動のエネルギーへの落ちこみ方が指数関数的であり，その時のエネルギーギャップはエネルギー量子  $\hbar\omega$  に等しい．

(3) ヘルムホルツの自由エネルギーは，

$$F = -k_B T \log \left( 2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)^N = Nk_B T \log \left( 2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \quad (2.30)$$

で，エントロピーは，

$$S = -\frac{\partial}{\partial T} F = -Nk_B \left( \log \left( 2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) - \frac{\beta\hbar\omega}{2} \left( \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)^{-1} \right) \quad (2.31)$$

となる．このエントロピーの低温極限を考えると，

$$\frac{S}{Nk_B} \sim \frac{\beta\hbar\omega}{2} (1 + 2e^{-\beta\hbar\omega}) - \frac{\beta\hbar\omega}{2} = \beta\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} \quad (2.32)$$

となり，絶対零度極限で 0 になることがわかる．これは古典系とは異なり，熱力学第三法則と整合がとれている．

(4) 比熱は，

$$C = Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)} \quad (2.33)$$

である．グラフを以下に示す．

問題 3-6 2 原子分子の理想気体：

この問題は，理想気体が単原子分子ではなくて，二原子分子であることを考慮した理想気体を統計力学的に調べる問題である．

まず，理想気体はお互いに相互作用をしないので， $N$  粒子系の分配関数  $Z_N$  は 1 粒子系の分配関数  $Z_1$  とは， $Z_N = Z_1^N$  の関係があることがわかる．ここでは  $Z_1$  を求めることを考える．二原子分子一個のエネルギーは，重心の運動エネルギーとその回りの回転の得エネルギーの和

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right)$$

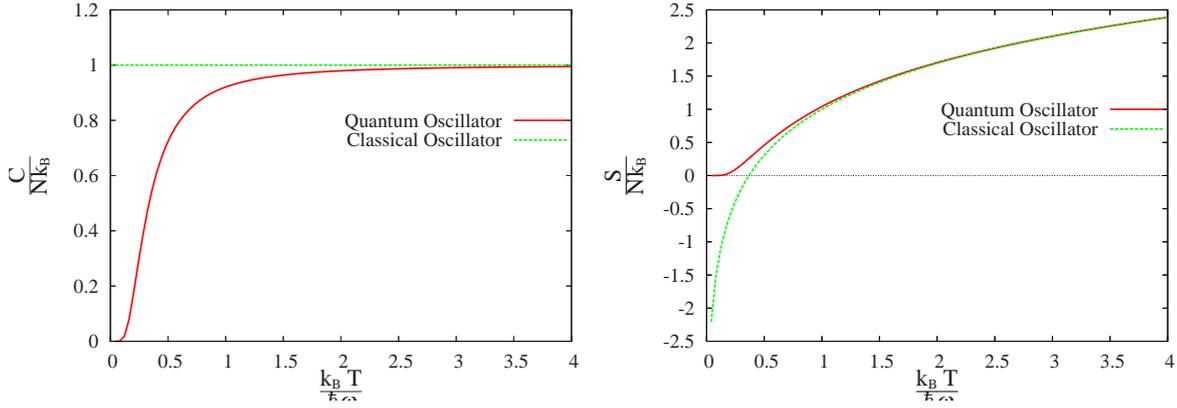


図 8: 比熱 (左) とエントロピー (右) の温度依存性 . どちらも縦軸は ,  $Nk_B$  でスケールし , 横軸は  $k_B T / \hbar \omega$  をとっている . 高温では量子系の結果は古典系と同じであり ,  $k_B T / \hbar \omega \sim 1$  程度から顕著な違いが現れている .

で表される<sup>17</sup> . ここで重心運動の変数  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  と回転運動の変数  $(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi)$  が分離していることから , その全分配関数  $Z_1$  は

$$\begin{aligned} Z_1(T) &= \frac{1}{h^3} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \exp(-\beta E_{\text{trans}}) \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp(-\beta E_{\text{rot}}) \\ &= Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \end{aligned} \quad (2.34)$$

のように表すことが出来る<sup>18</sup> . また , 重心運動の分配関数は理想気体のときと同じなので , 体積を  $V$  として ,

$$Z_{\text{trans}} = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.35)$$

である . 回転運動の分配関数は ,

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &= \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp \left( -\frac{\beta}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \right) \\ &= \frac{2\pi}{h^2} \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int_0^\pi d\theta \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta} \sin^2 \theta} = \frac{4\pi^2 I}{\beta h^2} 2 = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \end{aligned} \quad (2.36)$$

である . まとめると ,

$$Z_N = Z_1^N = \left( V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)^N \quad (2.37)$$

となる .

<sup>17</sup> これを示すには解析力学の知識が必要である . ここではその詳細には立ち入らないで , このエネルギー関数からわかることを議論することにする .

<sup>18</sup> ここで回転運動に関しても , 重心運動と同様に位相空間のメッシュを (回転座標  $\times$  回転運動量) =  $h$  で与えた .

自由エネルギーは，

$$-\beta F = \log Z_N = N \log \left( V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)$$

である．エネルギーは，

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ -\frac{3}{2} \log \beta - \log \beta \right] = \frac{5}{2} k_B T \quad (2.38)$$

であり，比熱は，

$$C = \frac{5}{2} k_B \quad (2.39)$$

である．比熱は理想気体から  $k_B T$  だけ増えているが，これは回転運動から来ていることに他ならないことは，計算の過程からわかる．また，等分配則の観点からは，回転に2つの自由度があるので，それぞれに  $k_B T/2$  のエネルギーが割り当てられていることになる．もしも，回転運動が剛体のようでなくて，軸方向に伸縮できるのであればさらに  $k_B T/2$  加わることになる．

問題 3-7 イジング模型の平均場近似：

(1) 平均値を  $m$  として，スピン変数  $S_i$  を平均値とそれからのずれとして， $S_i = m + (S_i - m)$  と表すことにする．ここで，ずれを  $\delta S_i \equiv m - S_i$  とおいて，エネルギー関数を書く直すことにする．

$$\begin{aligned} E &= -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} (m - \delta S_i)(m - \delta S_j) = -J \sum_{\langle ij \rangle} (m^2 - m(\delta S_i + \delta S_j) + \delta S_i \delta S_j) \\ &\downarrow \text{ここで最後の項はずれの二乗なので，小さいとして無視する．} \\ &\downarrow \text{また，} \sum_{\langle ij \rangle} 1 = \frac{Nz}{2} \text{であるから，} \\ &\simeq -\frac{NJzm^2}{2} + Jmz \sum_i \delta S_i = \frac{NJzm^2}{2} - Jmz \sum_i S_i \end{aligned} \quad (2.40)$$

より，与式が示された．

(2) 分配関数は，

$$Z_{\text{MFA}} = \sum_{S_i} \exp(-\beta E_{\text{MFA}}) = \exp\left(-\frac{N\beta Jzm^2}{2}\right) (2 \cosh \beta Jzm)^N \quad (2.41)$$

であり<sup>19</sup>，自由エネルギーは，

$$-\beta F(m) = \log Z_{\text{MFA}} = -\frac{N\beta Jzm^2}{2} + N \log(2 \cosh \beta Jzm) \quad (2.42)$$

<sup>19</sup>ここで“MFA”は，Mean-Field Approximation の略．

である。

(3)  $m$  の満たすべき条件は，最初に設定した平均値がこの平均場エネルギーによって得られる平均値と同じであるとするこである<sup>20</sup>。その条件は，

$$m = \langle S_i \rangle_{\text{MFA}} = \frac{\sum_{S_i} S_i e^{-\beta E_{\text{MFA}}}}{\sum_{S_i} e^{-\beta E_{\text{MFA}}}} = \frac{e^{\beta J m z} - e^{-\beta J m z}}{e^{\beta J m z} + e^{-\beta J m z}} = \tanh(\beta J z m) \quad (2.43)$$

である。一方で，前問で求めた自由エネルギーが極値を持つ条件は，

$$0 = \frac{\partial}{\partial m} F(m) = N J z m - \frac{N}{\beta} J z \beta \tanh(\beta J z m) = N J z (m - \tanh(\beta J z m)) \quad (2.44)$$

となり，式 (2.43) と同じである。

(4) まず，温度によらず  $m = 0$  はいつでも解になっていることがわかる。増減表を調べたり，グラフを描けば明かである。

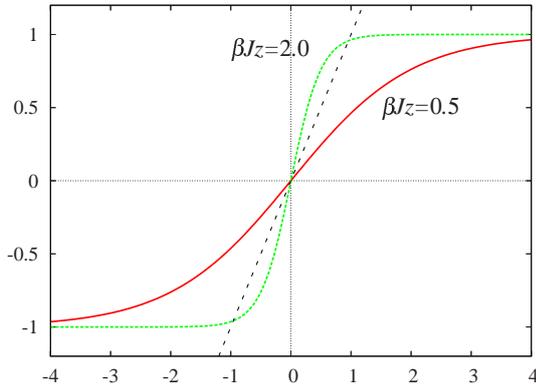


図 9:  $m$  の決定方程式の両辺をグラフに描いてみる。点線は左辺  $y = x$  を表し，二本の曲線は右辺  $\tanh \beta J z m$  を表していて，それぞれ  $\beta J z = 2.0$  と  $0.5$  である。 $\beta J z = 1$  を境界に， $m = 0$  の解だけの場合 ( $\beta J z > 1$ ) と  $m \neq 0$  の解が現れる場合 ( $\beta J z < 1$ ) に区別できる。

転移温度は， $\tanh(\beta J z m)$  の  $m = 0$  での傾きが 1 になるときのなので， $\beta J z = 1$  より，

$$k_B T_c = J z \quad (2.45)$$

が求まる。

(5) 低温 ( $\beta J \gg 1$ ) では， $\tanh(\beta J z m) = \frac{1 - \exp(-2\beta J z m)}{1 + \exp(-2\beta J z m)} \simeq 1 - 2 \exp(-2\beta J z m)$  なので，

$$\begin{aligned} m &= \tanh \beta J z m \simeq 1 - 2e^{-2\beta J z m} \simeq 1 - 2 \exp(-2\beta J z (1 - 2e^{-2\beta J z})) \\ &\simeq 1 - 2 \exp(-2\beta J z) \end{aligned} \quad (2.46)$$

となる。

<sup>20</sup>この  $m$  の決定方程式は，Self-consistent Equation と呼ばれている。日本語では自己無撞着方程式である。日本語は難しい。

(6) 一方で，転移温度近傍では， $m \ll 1$  であり， $\tanh(\beta Jzm) = Jzm - \frac{1}{3}(Jzm)^3$  なので，

$$\begin{aligned} m &\simeq \beta Jzm - \frac{1}{3}(\beta Jzm)^3 = \frac{T_c}{T}m - \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 m^3 \\ m &\simeq \sqrt{3}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)^{1/2} = \sqrt{3}\left(\frac{T}{T_c}\right)\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.47)$$

となる．

(7) 磁化率を求めるには，磁場中での計算を行う必要がある．エネルギー関数に磁場のエネルギー  $-H \sum_i S_i$  を加えると，2.40 の  $Jmz$  を  $Jmz + H$  に変更すればよいことがわかる．このことから， $m$  の決定方程式 (2.43) は磁場中では，

$$m = \tanh(\beta(Jzm + H)) \quad (2.48)$$

と変更される．さて，磁化率  $\chi$  は  $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial m}{\partial H}$  で定義される．

$$\begin{aligned} \chi &= \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial m}{\partial H} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial H} \tanh(\beta(Jzm + H)) \\ &= \lim_{H \rightarrow 0} \left[ \beta \left( Jz \frac{\partial m}{\partial H} + 1 \right) \frac{1}{\cosh^2(\beta(Jzm + H))} \right] = \frac{\beta(Jz\chi + 1)}{\cosh^2(\beta(Jzm + H))} \\ &\downarrow \left( \frac{1}{\cosh^2 \beta Jzm} = 1 - \tanh^2 \beta Jzm = 1 - m^2 \right) \\ &= \beta(Jz\chi + 1)(1 - m^2) \end{aligned}$$

これを解いて，

$$\chi = \frac{\beta(1 - m^2)}{1 - \frac{T_c}{T}(1 - m^2)} \quad (2.49)$$

となり，スピンの平均値を用いて表すことができた． $m$  はこれまでに求めてあるので，これらをまとめると以下ようになる．

$T \leq T_c$   $m = 0$  であり，

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T}}$$

となる．これは転移温度に向かって温度を下げて来ると，発散することを意味している．二準位系のキューリー則とは異なるこの振舞いは，キューリー＝ワイス則と呼ばれている．

$T \sim T_c$   $m^2 = 3\left(\frac{T_c}{T}\right)^2\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right) \simeq 3\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)$  より，

$$\chi = \frac{\beta(1 - m^2)}{1 - \frac{T_c}{T}(1 - m^2)} \simeq \frac{1}{2k_B(T_c - T)}$$

となる．上と同様に温度が  $T_c$  に近づくにつれ発散する．係数が 2 倍だけ異なる．

$T \sim 0$   $m = 1 - 2e^{-2\beta Jz}$  から ,  $1 - m^2 \simeq 4e^{-2\beta Jz}$  であり ,

$$\chi \simeq \frac{4e^{-2\frac{T_c}{T}}}{k_B T}$$

となり , 絶対零度ではゼロになる .

(8) エネルギーは ,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{\text{MFA}} = \frac{NJzm^2}{2} - NJzm \tanh \beta Jzm \\ &= NJzm \left( \frac{m}{2} - \tanh \beta Jzm \right) = -\frac{NJz}{2} m^2 \end{aligned} \quad (2.50)$$

であり ,  $m$  の値を代入すればよい . また , 比熱も ,

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = -NJz \frac{\partial \beta}{\partial T} m \frac{\partial m}{\partial \beta} = NTc \frac{m}{k_B T^2} \frac{\partial m}{\partial \beta} \\ &\downarrow \text{最後の微分は , } m \text{ の決定方程式を再び使って ,} \\ &\downarrow \frac{\partial m}{\partial \beta} = \frac{\partial(\tanh \beta Jzm)}{\partial \beta} = (Jzm + \beta z) \frac{\partial m}{\partial \beta} \frac{1}{\cosh \beta Jzm} = (Jzm + \beta z) \frac{\partial m}{\partial \beta} (1 - m^2) \\ &\downarrow \text{これを解いて } \frac{\partial m}{\partial \beta} = \frac{Tcm(1 - m^2)}{1 - \frac{T_c}{T}(1 - m^2)} \\ &= N \frac{m^2 T_c^2}{k_B T^2} \frac{1 - m^2}{1 - \frac{T_c}{T}(1 - m^2)} \end{aligned} \quad (2.51)$$

であり ,  $m$  を代入すればよい .

(9) エントロピーは ,

$$\begin{aligned} S &= \frac{E - F}{T} = \frac{1}{T} \left[ -\frac{NJzm^2}{2} - \left\{ \frac{NJzm^2}{2} - \frac{N}{\beta} \log(2 \cosh \beta Jzm) \right\} \right] \\ &= N \left( -\frac{JZm^2}{T} + \log(2 \cosh \beta Jzm) \right) \end{aligned} \quad (2.52)$$

である . 高温では  $m = 0$  なので ,  $S = Nk_B \log 2$  である .

おまけ 上で求めた平均磁化の温度依存性の結果をグラフに描いてみた .

また , 磁場がある場合の  $M$  の決定方程式 (2.48) を反復方程式として解いてみる .

図 10: 点は  $m$  の決定方程式を数値的に解いた結果 . 二本の線はそれぞれ , 低温極限の振舞い (2.46) と転移温度近傍での振舞い (2.47) の式を表している .

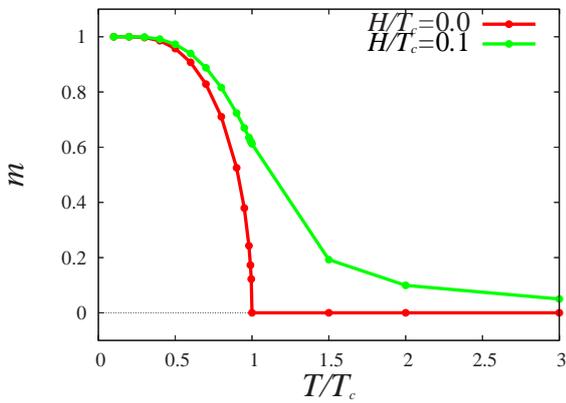
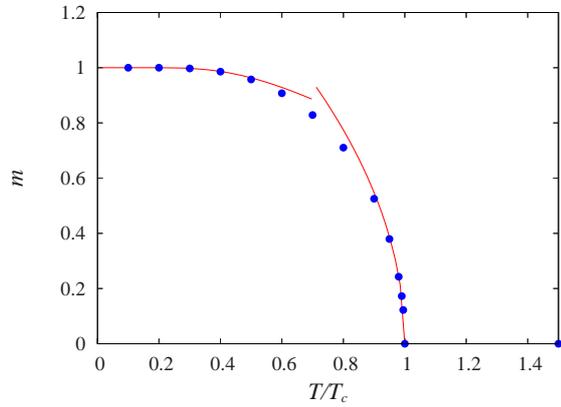


図 11:  $H = 0.$  と  $H = 0.1$  の平均磁化の温度依存性 . 磁場があることで , 相転移が消えていることがわかる .