

## 概要

物理学を本格的に学ぶ準備として本部は第3回になる。量子論、素粒子、宇宙論に応用される素材が多い分野である流体力学、熱力学、統計力学、物性論の基礎を復習する。この分野の入門書として定番になっているものにキッテルのシリーズがある。ここでもこのキッテル固体物理入門、熱物理学を中心に学ぶことにする。Ising モデルや平均場近似は第8部での共形場理論につながっていく。本部は未完成部分が多く、今後加筆修正する予定である。参考文献を見て学習に役立ててほしい。

# 1 連続体 [60]

## 1.1 力

質点系において  $i$  番目の位置  $\mathbf{r}_i$  に働く力  $\mathbf{F}_i$ , 質量  $m_i$  として古典的には運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i$$

が成り立つ。しかし、現実の分子、原子からなる物質を考慮すると  $i$  はアボガドロ数以上になり、これらを連立して解くのは現実的ではない。この場合は熱力学でもやったように巨視的な統計をもちいて、平均化する。このように考えた物体が連続体である。

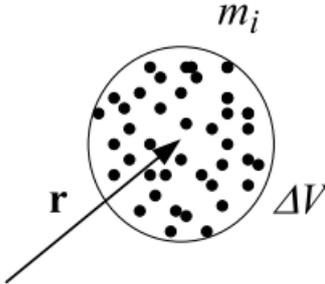


図 1.1: [60] より

例えば密度  $\rho$  は次のように表される。図のようにある微小体積  $\Delta V$  に含まれる領域  $\Delta \nu$  に注目し、

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{1}{\Delta V} = \frac{1}{\Delta} \sum_{i \in \Delta \nu} m_i$$

この時、観測者側が  $\Delta \nu$  を都合よく選び、 $\rho(\mathbf{r}, t)$  を時間や空間の連続的な関数になるようにすることができる。

ここで力の働き方に着目すると観測者がある境界を引くことになるのでこの内側の体積に比例して働く力(体積力)と境界面積から受ける力(面積力)に分けることができる。これは前者が遠隔作用、後者が近接作用と考えることもできる。留意すべきは、さらにこの微小体積内を微小に分けることはしないで微小体積ないで一様な変数  $t_{ij}$  をおいていることである。これを粗視化という。古典論では観測者との関係は無関係で一方的な粗視化が可能である。

そこで下図のような微小体積  $dV = dx dy dz$  に働く力を考えよう。

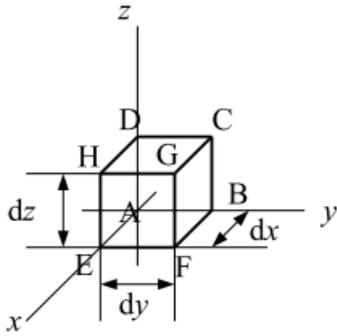


図 1.2: [60] より

体積力は単位体積に働く力  $\mathbf{K}$  を仮定して次のように書ける。

$$d\mathbf{F}_v = \mathbf{K}dV \quad (1.1)$$

一様な重力場であれば

$$\mathbf{K} = \rho\mathbf{g}$$

である。これが保存則であれば位置エネルギー  $U$  を用いて

$$\mathbf{K} = \rho\mathbf{grad}U$$

で表される。

一方で単位面積当たりに働く力を仮定したものが応力である。応力は面の法線方向と平行方向に分けることができ、法線方向には圧縮膨張があり、平行方向にはせん断応力と呼ばれるものがある。これを表すのが応力テンソルで  $t_{ij}$  で  $j$  軸に垂直な単位面積の面に働く力の  $i$  成分として図のような  $EFGH$  ( $dydz$ ) 面に働く力は  $dx$  だけ手前であることを考えて、次の3つの単位ベクトルの合成になる。

$$\mathbf{F}'_x = (t_{xx}(x+dx, y, z)\mathbf{e}_x + t_{yx}(x+dx, y, z)\mathbf{e}_y + t_{zx}(x+dx, y, z)\mathbf{e}_z) dydz$$

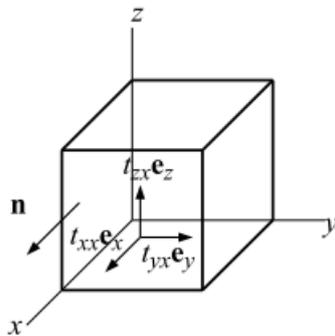


図 1.3: [60] より

同様に面  $ABCD$  ( $dydz$ ) は原点にあるので法線が外、 $x$  の負方向を向くことを考慮し、

$$\mathbf{F}_x = -(t_{xx}(x, y, z)\mathbf{e}_x + t_{yx}(x, y, z)\mathbf{e}_y + t_{zx}(x, y, z)\mathbf{e}_z) dydz$$

である。このとき  $t_{ij}$  の  $dx$  による変化は考えないとする。

よって全体では微分の定義から

$$d\mathbf{F}_x = \mathbf{F}_x + \mathbf{F}'_x = \left( \frac{\partial t_{xx}}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial t_{yx}}{\partial x} \mathbf{e}_y + \frac{\partial t_{zx}}{\partial x} \mathbf{e}_z \right) dx dy dz$$

とおける。 $y, z$  方向にも同様に成り立つので

$$d\mathbf{F}_y = \mathbf{F}_y + \mathbf{F}'_y = \left( \frac{\partial t_{xy}}{\partial y} \mathbf{e}_x + \frac{\partial t_{yy}}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial t_{zy}}{\partial y} \mathbf{e}_z \right) dx dy dz$$

$$d\mathbf{F}_z = \mathbf{F}_z + \mathbf{F}'_z = \left( \frac{\partial t_{xz}}{\partial z} \mathbf{e}_x + \frac{\partial t_{yz}}{\partial z} \mathbf{e}_y + \frac{\partial t_{zz}}{\partial z} \mathbf{e}_z \right) dx dy dz$$

よって一般化座標  $x_i$  を用いて

$$d\mathbf{F} = d\mathbf{F}_x + d\mathbf{F}_y + d\mathbf{F}_z = \sum_{i,j+1}^3 \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} \mathbf{e}_i dV$$

となり、 $dx, dy, dz$  に依存しない形になった。

また、この式から単位体積当たり

$$\mathbf{f}_V = \sum_{i,j+1}^3 \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} \mathbf{e}_i$$

の力が働くことを示している。この式を先のある領域  $\nu$  で積分すると、その領域  $i$  に働く力が

$$F_i = \int_{\nu} \sum_{j+1}^3 \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} dV \quad (1.2)$$

を得るが、ガウスの発散定理から法線ベクトルを  $\mathbf{n}$  として

$$F_i = \int_S \sum_{j+1}^3 t_{ij} n_j dS$$

となるので、この場合は単位面積当たりの力が

$$\mathbf{f}_S = \sum_{j+1}^3 t_{ij} n_j$$

になる。今後はアインシュタインの縮約記号を用いて和の記号を省略する。

## 1.2 応力モーメント

レヴィ・シビタの3次元完全反対称テンソルを次のように定義しておこう。

$$\epsilon_{ijl} = \begin{cases} 1 & ijk = 123, 231, 312 \\ -1 & ijk = 132, 321, 213 \\ 0 & \text{others} \end{cases}$$

これにより外積が

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i = \epsilon_{ijk} A_j B_k$$

と書ける。これを用いて応力のモーメントを

$$(N_{stress})_i = \epsilon_{ijk} \int_{\nu} x_j \frac{\partial t_{kl}}{\partial x_l} dV$$

で定義する。

$$\frac{\partial(x_j t_{kl})}{\partial x_l} = t_{kj} + x_j \frac{\partial t_{kl}}{\partial x_l}$$

を用いると、

$$(N_{stress})_i = \epsilon_{ijk} \int_V \left( \frac{\partial(x_j t_{kl})}{\partial x_l} - t_{kj} \right) dV$$

さらにガウスの発散定理から第1項を面積分にかえ、

$$(N_{stress})_i = \epsilon_{ijk} \int_V x_j t_{kl} n_l dS - \epsilon_{ijk} \int_V t_{kj} dV$$

を得る。この式の第1項がこの領域に加わる応力モーメントである。応力が境界を通して働く力で全て表現すべきであるとする

第2項が0になる必要がある。従って

$$t_{ij} = t_{ji}$$

となる対称テンソルである必要がある。逆に応力テンソルが対称であれば、ある点を指定した応力モーメントは0になる。

## 2 流体

テンソル場の応用として流体を考える。弾性体との違いは構成粒子が流体の場合は小さな力でも変位することである。このため粒子的なラグランジュの方程式ではなく、ベクトル場を記述するオイラーの法則がよく、用いられ、位置  $\mathbf{r}$  と時間  $t$  のベクトル場  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  で表すことが多い。

全ての場所で  $\mathbf{v} = 0$  であれば静止流体とよばれ、後に紹介する流体の応力テンソルは圧力だけで表すことができる。

$$t_{ij} = -p\delta_{ij}$$

流体は連続した流れを持つことが特徴である。ここに力学を考えると、2つの視点が少なくとも必要で1つは連続性が見える巨視的な視点と、もう一つは微小部分に働く力の関係である。これらの視点は流体に限らず、全ての物理的な運動には必要である。これらは異なるスケール間の関係として今後重要になる。

### 2.1 観測視点

古くから流体の記述には2通りの方法があることが知られている。**Lagrange** 形式と **Euler** 形式である。

**Lagrange** 形式は粒子的な視点で時刻  $t$  で位置  $\mathbf{x}$  に依存する微小体積  $\Delta V(\mathbf{x}, t)$  に注目し、その動きを追尾していくものである。この場合時間変化と共に微小体積はその位置を変えて、体積も変化するが微小体積の重さは変化しない。微小体積のもつ物理量  $A$  も時間変化するが、微小体積への流体の流入、流出はないとする立場である。

連続体を微小な領域に分けて、それぞれの領域の運動を考えることで全体の運動をみる場合、構成粒子の位置を

$$\mathbf{r} = (x, y, z)$$

とする。この連続体の密度を  $\rho$ 、体積を  $dV$  とするとニュートンの運動方程式は式 1.1, 1.2 より体積力と境界面からの力を考慮し、

$$\rho dV \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \left( K_i + \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} \right) dV$$

とおける。両辺を  $dV$  で割れば

$$\rho \frac{d^2 x_i}{dt^2} = K_i + \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.1)$$

このような方法が Lagrange 形式である。

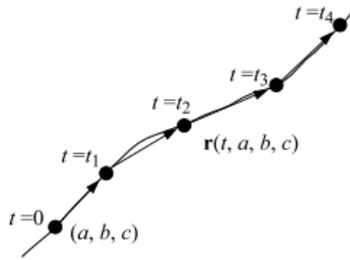


図 2.1: ラグランジュの方法 [60] より

時刻  $t = 0$  での微小体積の位置を  $\mathbf{x}_0$  とすると、時刻  $t$  の時の微小体積の位置は

$$\begin{cases} \mathbf{x} &= \mathbf{x}(\mathbf{x}_0, t) \\ \mathbf{x}_0 &= \mathbf{x}(\mathbf{x}_0, 0) \end{cases}$$

とかけるので任意の物理量  $A$  の時間変化が

$$A = A(\mathbf{x}_0, t)$$

であり、位置  $\mathbf{x}_0$  と  $t$  が独立変数で、位置  $\mathbf{x}$  は従属になっていることが特徴である。

一方 Euler 形式では場の理論からの流れを受け、物理量  $v$  の変化は

$$v = v(\mathbf{r}, t)$$

で表される。この方法では独立変数は  $t, \mathbf{r}$  である。

よってある物理量  $A(\mathbf{x}, t)$  の時間変化を考え、

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{A(t + \delta t, \mathbf{r}) - A(t, \mathbf{r})}{\delta t}$$

のように通常の偏微分に従う微分をオイラー微分という。

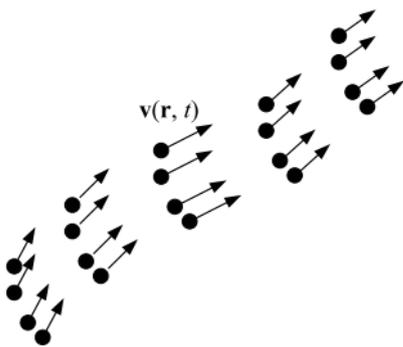


図 2.2: オイラーの方法 [60] より

**Lagrange 形式と Euler 形式**両者の関係を導こう。

まず、時刻  $t$  で位置  $\mathbf{x}$  に微小体積を考え、この物理量を  $A$  とする。Lagrange 形式では  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{x}_0, t)$  で決まる。 $\mathbf{x}_0$  を用いて  $A(\mathbf{x}_0, t)$  とおくとこれが Euler 形式では

$$A(\mathbf{x}_0, t) = A(\mathbf{x}, t) \tag{2.2}$$

となる。 $\Delta t$  秒後の時刻  $t + \Delta t$  において Lagrange 形式ではこの微小体積が

$$\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{x}_0, t + \Delta t)$$

となる位置に移動するので、ここでの物理量は Lagrange 形式と Euler 形式で

$$A(\mathbf{x}_0, t + \Delta t) = A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) \quad (2.3)$$

となる。式 2.2、2.3 から変化量をそれぞれの形式で表すと

$$A(\mathbf{x}_0 + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) - A(\mathbf{x}_0, t) = A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) - A(\mathbf{x}, t)$$

となる。右辺は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) - A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t) + A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t) - A(\mathbf{x}, t) \\ = \left( \frac{\partial A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) \Delta t + \left( \frac{\partial A(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} \right) \Delta \mathbf{x} \end{aligned}$$

となるから、左辺も同様に變形し、

$$\begin{aligned} A(\mathbf{x}_0 + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) - A(\mathbf{x}_0, t) &= \left( \frac{\partial A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) \Delta t + \left( \frac{\partial A(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} \right) \Delta \mathbf{x} \\ \left( \frac{\partial A(\mathbf{x}_0, t)}{\partial t} \right) \Delta t &= \left( \frac{\partial A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) \Delta t + \left( \frac{\partial A(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} \right) \Delta \mathbf{x} \end{aligned}$$

となるので両辺を  $\Delta t$  で割り、左辺の Lagrange 微分を次のように書き換えると  $\Delta t \rightarrow 0$  において

$$\frac{DA(\mathbf{x}_0, t)}{Dt} = \left( \frac{\partial A(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) + \left( \frac{\partial A(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} \right) \frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta t} \quad (2.4)$$

となり、極限において

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta t} = \mathbf{v}$$

が存在し、速度を表す。よって

$$\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } A$$

と微分が定義できる。これをラグランジュ微分という。

つまり、広域的な共通の  $\Delta t$  が存在し、 $\Delta \mathbf{x}$  にもこの共通因子が含まれるように両者の位相は変化している。

例えば簡単に  $A = x$  とするとオイラー微分は

$$\frac{\partial x}{\partial t} = 0$$

となるが、ラグランジュ微分では

$$\frac{Dx}{Dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + v_x \cdot \text{grad } x = v_x$$

となり、速度の  $x$  成分が得られる。

## 2.2 連続の式 [54]

流体では質量というより次の密度の方が本質的な役割を担うことが多い。

$$\rho = \frac{m}{V}$$

しかし、変形を伴い体積  $V$  が変化する場合、流体の質量は複雑になる。この時、エネルギーを考え、その散逸を考慮することがある。微小体積が平曲面を  $S(t)$  として

$$V(S(t), t)$$

と時間の関数である時、質量密度は次を満たす。

$$\frac{d}{dt} \int_{V(S)} \rho(\mathbf{r}, t) dV = 0$$

ここで微小領域がこの式を満たすように時間変化することを考えよう。この時、式 2.4 から今、 $\rho = f$  として

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} f(\mathbf{r}, t) dV = \int_{V(t)} dV \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad} f + f \text{div} \mathbf{v} \right\}$$

が成り立つ。これは一般にヤコビアン  $J$  を

$$J_a \equiv J_a(\mathbf{X}, t) = \det \left( \frac{\partial x_i}{\partial X_i} \right)$$

として運動方程式

$$\mathbf{r} : V(0) \rightarrow V(t), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{X}, t)$$

を考えるとヤコビアンの定義から  $dV = d^3\mathbf{r}$  として

$$\int_{V(t)} d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r}, t) = \int_{V(0)} d^3\mathbf{X} F(\mathbf{X}, t) |J_a(\mathbf{X}, t)|$$

となる関数  $F(\mathbf{X}, t)$  をとることができて

$$\frac{d}{dt} F(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad} f$$

とみなせる。

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r}, t) = \int_{V(0)} d^3\mathbf{X} \left\{ \frac{d}{dt} F(\mathbf{X}, t) |J_a(\mathbf{X}, t)| + F(\mathbf{X}, t) \frac{d}{dt} |J_a(\mathbf{X}, t)| \right\}$$

となる。右辺第 1 項が

$$\begin{aligned} \int_{V(0)} d^3\mathbf{X} |J_a(\mathbf{X}, t)| \frac{d}{dt} F(\mathbf{X}, t) &= \int_{V(0)} d^3\mathbf{X} |J_a(\mathbf{X}, t)| \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad} f \right\} \\ &= \int_{V(t)} d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad} f \right\} \end{aligned}$$

これを連続の式という。

そこで、あらためて、先のラグランジュとオイラーの立場でこの連続の式を見てみる。

はじめにラグランジュの立場では図のように  $t = 0$  で領域  $\nu_0$  に含まれる質量を  $M$  とすると

$$M = \int_{\nu_0} \rho_0 da db dc$$

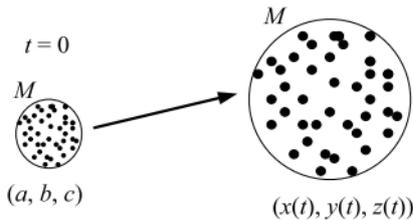


図 2.3: ラグランジュの方法 [60] より

となる。ラグランジュの立場ではこの領域が時間変化して  $\nu$  になったとすると

$$M = \int_{\nu} \rho dx dy dz \quad (2.5)$$

となり、この時の体積変化はヤコビアン

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(a, b, c)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a} & \frac{\partial x}{\partial b} & \frac{\partial x}{\partial c} \\ \frac{\partial y}{\partial a} & \frac{\partial y}{\partial b} & \frac{\partial y}{\partial c} \\ \frac{\partial z}{\partial a} & \frac{\partial z}{\partial b} & \frac{\partial z}{\partial c} \end{vmatrix}$$

となり、

$$\int_{\nu} \rho dx dy dz = \int_{\nu_0} \rho \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(a, b, c)} da db dc = \int_{\nu_0} \rho_0 da db dc$$

従って

$$\rho_0 = \rho \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(a, b, c)}$$

が成り立つことがわかる。

次にオイラーの方法では領域は変化しない。図のように法線ベクトルを  $\mathbf{n}$  として構成粒子の面に向かう速度は

$$-\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$$

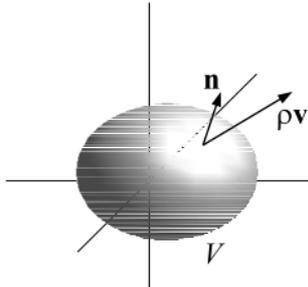


図 2.4: ラグランジュの方法 [60] より

となるので領域内の質量は

$$\delta M = - \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \delta t$$

となるから

$$\frac{dM}{dt} = - \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS$$

また、式 2.5 の両辺を時間で微分して、

$$\frac{dM}{dt} = \int_{\nu} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV$$

を得る。この関係から

$$\int_{\nu} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS$$

ガウスの法則から

$$\int_{\nu} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_{\nu} \text{div}(\rho \mathbf{v}) dV$$

よって次のオイラー連続の式が得られる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

## 2.3 運動量の保存 [54]

オイラーの方法では領域を固定し、内部の物質質量の変化を記述するので次に示すように境界から内部に運動量を持った粒子が流入する。

従って、体積力と面積力が両方働くことになる。

空間に固定した任意の閉曲面を  $S$  とする。微小体積要素を  $dV$  とし、この体積要素の運動量を

$$\rho \mathbf{v} dV$$

とすると、 $S$  で囲まれた領域  $V(S)$  に含まれる全運動量は

$$\mathbf{P} = \int_{V(S)} \rho \mathbf{v} dV$$

この時間変化が領域  $V(S)$  に含まれる連続体が受ける力となり、

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{F}_{tot} \quad (2.6)$$

となる。前節でも考察したようにこの力は体積に比例した体積力と、接触面を通して働く面積力に分けることができる。

### 2.3.1 体積力

物理現象での一般的な重力や電磁気力等は長距離力と呼ばれ、体積や質量に比例することが多いのでこれを体積力といい、 $\mathbf{K}$  を連続体の単位体積当たりの力とすると

$$\rho \mathbf{K} dV$$

となるので連続体の体積  $V(S)$  に働く力は

$$\mathbf{F}_B = \int_{V(S)} \rho \mathbf{K} dV \quad (2.7)$$

となる。例えば重力が働いている場合は  $\mathbf{K}$  は重力加速度  $\mathbf{g}$  となる。電磁気では磁場  $\mathbf{B}$  に対して電場  $\mathbf{E}$  が速度  $\mathbf{v}$  であれば

$$\mathbf{K} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

となる。これに荷  $e$  が作用すれば力が出てくる。つまり  $\mathbf{K}$  は場を表している。

### 2.3.2 面積力

一方連続体は接触面を持ち、内外を区別することができる。これは粒子とみなす場合は考えることができない。面積要素  $ds = dxdy$  とすると  $xy$  平面に平行な  $ds$  に働く力は単位ベクトル  $\mathbf{e}_i$  を用いて

$$\mathbf{F} = dxdy \{ \tau_{zx} \mathbf{e}_x + \tau_{zy} \mathbf{e}_y + \tau_{zz} \mathbf{e}_z \}$$

のように書ける。ここで  $\tau_{ij}$  は応力テンソルで  $i$  が考えている面の法線方向を表し、2番目の添え字  $j$  がこの面に働く力の成分である。よってまとめて  $\tau$  で表すと

$$\mathbf{F} = dxdy \tau \cdot \mathbf{e}_z$$

と表現することもある。また、 $\mathbf{e}_z$  が法線ベクトルであることを考えると、ガウスの法則が使えて微小面積要素を  $dS$ 、その法線ベクトルを  $\mathbf{n}$  とすれば

$$\mathbf{F}_S = \int_S dS \tau \cdot \mathbf{n} = \int_{V(S)} dV \operatorname{div} \tau \quad (2.8)$$

と表すことができる。

### 2.3.3 運動方程式

式 2.7,2.8 より、体積力と面積力の合力が次のようになる。

$$\mathbf{F}_{tot} = \int_{V(S)} dV [\rho \mathbf{K} + \text{div } \boldsymbol{\tau}]$$

一方で 2.6 から運動量の微分が力なので

$$\int_V dV \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \int_V dV [\rho \mathbf{K} + \text{div } \boldsymbol{\tau}] \quad (2.9)$$

であり、微分形では

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{1}{\rho} \text{div } \boldsymbol{\tau} + \mathbf{K} \quad (2.10)$$

となる。この式は式 2.1 と似ているが、この式では構成粒子の位置  $\mathbf{x}$  は独立していたがラグランジュ微分では全て従属している。

$\Delta t$  秒後の時刻  $t + \Delta t$  において Lagrange 形式での微小体積が

$$\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{x}_0, t + \Delta t)$$

となる位置に移動し、Lagrange 形式と Euler 形式で

$$A(\mathbf{x}_0, t + \Delta t) = A(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) \quad (2.11)$$

と表現が異なる。

さらに成分表示では

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ki}}{\partial x_k} + K_i \quad (2.12)$$

が得られる。式 2.9 だけでは流体を記述するのに不十分であり、さらにいくつかの構成方程式が必要になる。

## 2.4 エネルギー保存 [54]

流体を考えると、エネルギー保存則は質点のように簡単ではない。流入と流出の境界面をどうするか、ま、その境界面で囲まれた体積の変化をどうするかなどいくつか明瞭にしておく必要がある。

まず、質量エネルギー密度  $\rho$  と内部エネルギー密度  $\epsilon$  を考えて力学的なエネルギー密度は

$$\int_V \rho \left( \frac{1}{2} |\mathbf{v}|^2 + \epsilon \right) dV$$

とする。一方で体積力と面積力の仕事率が

$$\int_V \rho \mathbf{K} \cdot \mathbf{v} dV + \int_S (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{v} dS$$

とかける。マクロな連続体では全ての自由度を取り込むことが難しい。しかし、少数の自由度を除き、多くは熱流として散逸する。この時の熱流を  $\mathbf{q}$  とし、温度を  $T$ 、熱伝導率を  $\kappa$  とおけば

$$\mathbf{q} = -\kappa \text{grad } T$$

となる。例えば電磁気の場合のジュールの法則が

$$\mathbf{j} = \kappa_e \mathbf{E} = -\kappa_e \text{grad } \Phi$$

ただし、電位  $\Phi$  は

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \Phi$$

であり、電流密度  $\mathbf{j}_e$  として

$$\mathbf{j}_e = \kappa_e \mathbf{E} = -\kappa_e \text{grad } \Phi$$

である。熱流は面を通して流れるので  $\mathbf{q}$  により、増加するエネルギーは出ていく方向を正として

$$\Delta U = - \int_S dS \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}$$

よって

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \left( \frac{1}{2} |\mathbf{v}|^2 + \epsilon \right) dV = \int_V \rho \mathbf{K} \cdot \mathbf{v} dV + \int_S (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{v} dS - - \int_S dS \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}$$

である。ガウスの公式から

$$\frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} v_i v_i + \epsilon \right) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} (\tau_{ij} v_i - q_i) + K_i v_i$$

一方で、式 2.12 に  $v_i$  をかけると

$$\frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} v_i v_i \right) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} v_j + K_i v_i$$

となる。両式の引き算から連続体内部で発熱がない場合の熱流の式として

$$\frac{D}{Dt} \epsilon = \frac{1}{\rho} \left( \tau_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} \right) \quad (2.13)$$

が得られる。この式は弾性体にも流体にも応用することができる。柔軟な式になっている。例えば電磁気を例にすると電磁場では式 2.10 は次のように記述できる。

$$\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{T}_{em} + \rho_e \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}$$

この時の応力テンソルは

$$(T_{em})_{ij} = \epsilon_0 E_i E_j + \frac{1}{\mu_0} B_i B_j - \frac{\delta_{ij}}{2} \left( \epsilon_0 E_k E_k + \frac{1}{\mu_0} B_k B_k \right)$$

となる。興味あることにこれは長距離力である体積力と面積力が混在した形になっている。これは単純に電磁場を連続体に置き換えてはいけないことを示す。

真空中のエネルギー密度  $u_{em}$  は

$$u_{em} = \frac{1}{2} \left( \epsilon_0 E_k E_k + \frac{1}{\mu_0} B_k B_k \right)$$

となる。一方で電磁気学ではポインティングベクトルを用いて

$$\frac{\partial u_{em}}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{S} - \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$$

$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B}$  をポインティングベクトルすると 2.13 は  $\rho \epsilon = u_{em}$  であり、 $\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{S}$  とすると

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} = \nabla \mathbf{q}$$

となる。よってこれから第 2 項がジュール熱による散逸項である。これが熱量の勾配に依存することになるから、ここでもジュール熱が電流がマクロな長距離力を反映した体積力の形であるといえる。

## 2.5 歪み [54]

流体にはマクロな視点が入ってきた。そのために流体の変位が場所に依存する場合も考慮できるようにする。これは歪みを持つことになる。しかし、局所的な勾配から積分して得られるということでは Newton 的な集合体である。ある流体量  $\mathbf{a}$  を考えこれが位置  $\mathbf{x}$  の関数であるとしよう。

$$\Delta \mathbf{a} = \mathbf{a}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}) - \mathbf{a}(\mathbf{x})$$

がこの流体の変化量である。これは成分で書くとベクトル量がベクトル引数を持つから

$$\Delta a_i = \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_j} \right) \Delta x_j$$

そこで  $i, j$  の添え字が 2 つ登場するのでこれを対称、反対称に分けることができる。

$$\Delta a_i = \left( \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_j} + \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_j} - \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \right) \right) \Delta x_j$$

反対称成分については回転で表すことができ

$$\Omega_j = \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_j} - \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \right)$$

として、

$$\Delta a_i = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_j} - \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \right) \Delta x_j = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \Omega_j \Delta x_k$$

となり、ベクトル表示で

$$\begin{aligned} \Omega &= \text{rot } \mathbf{a} \\ \Delta \mathbf{a}_u &= \frac{1}{2} \Omega \times \Delta \mathbf{x} \end{aligned}$$

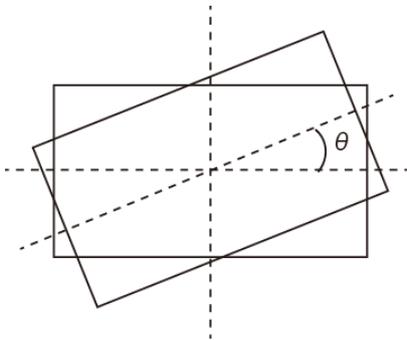


図 2.5: 回転

これは図のような回転を表している。よって流体の体積には関与しない。例えば  $\mathbf{a}(3 \sin(y) - \cos(x), 4 \cos(x) - 2 \sin(y))$  をベクトル場としてその回転  $\text{rot } \mathbf{a}$  は図のようになる。

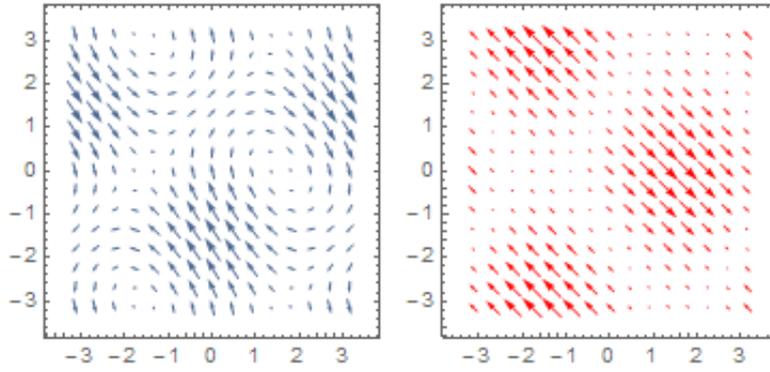


図 2.6: ベクトル場とその反対称成分

そこで歪みは残りの対称部分を用いて歪みテンソルを

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_j} + \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.14)$$

で定義する。流体の微小体積を  $(\Delta x_1 \times \Delta x_2 \times \Delta x_3)$  とし、 $\epsilon_{11}$  は 2 次元のイメージで次の図のようになる。このように  $\epsilon_{11}$  は  $1 = x$  方向の  $\Delta x_1$  当たりの伸びを表し、これが  $\Delta a_1$  になるわけである。このような変化は  $y, z$  方向にも同じであり、これを伸縮歪みという。

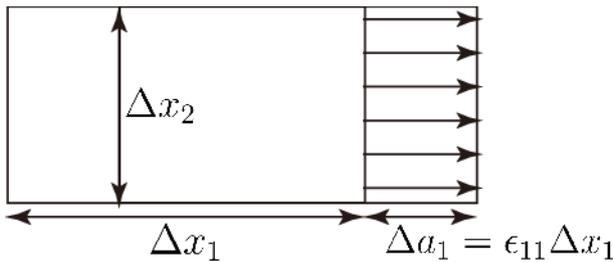


図 2.7: 伸縮歪み

次に  $\epsilon_{12}$  や  $\epsilon_{21}$  のみが 0 でない場合を考える。この時、

$$\Delta a_1 = \epsilon_{12} \Delta x_2, \quad \Delta a_2 = \epsilon_{21} \Delta x_1$$

だけが 0 でない値を持つ。はじめに  $\Delta a_1$  を考えるとこれは下図において微小直方体を平行四辺形  $OAB'C'$  に変形させ、これは  $\Delta x_2$  の長さに比例する  $x$  方向の向きを持つ変形である。

次に  $\Delta a_2$  を考えるとこれは下図において微小直方体を平行四辺形  $OA''B''C$  に変形させ、これは  $\Delta x_1$  の長さに比例する  $y$  方向の向きを持つ変形である。結局両方の変化を合わせると微小直方体は平行四辺形  $OABC$  に変化する。このような変形を剪断歪みという。

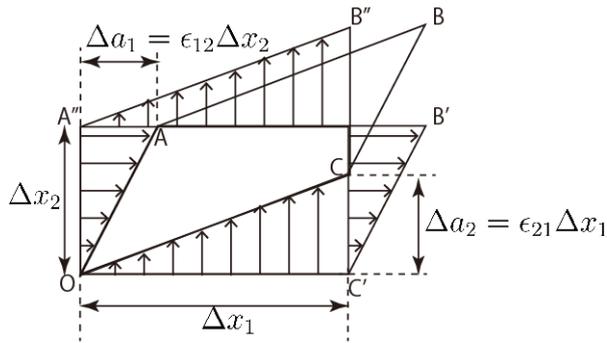


図 2.8: 剪断歪み

この時、角  $\angle A''OA = \theta$  とすれば

$$\tan \theta = \frac{\Delta a_1}{\Delta x_2} = \epsilon_{12}$$

となり、 $\theta$  が小さい時は

$$\tan \theta = \theta = \epsilon_{12} = \epsilon_{21}$$

とみなせるので頂角の変形が  $\epsilon_{12}, \epsilon_{21}$  であることを示す。

また、先と同じように  $\mathbf{a}(3 \sin(y) - \cos(x), 4 \cos(x) - 2 \sin(y))$  をベクトル場としてその反対称成分は次のようになる。

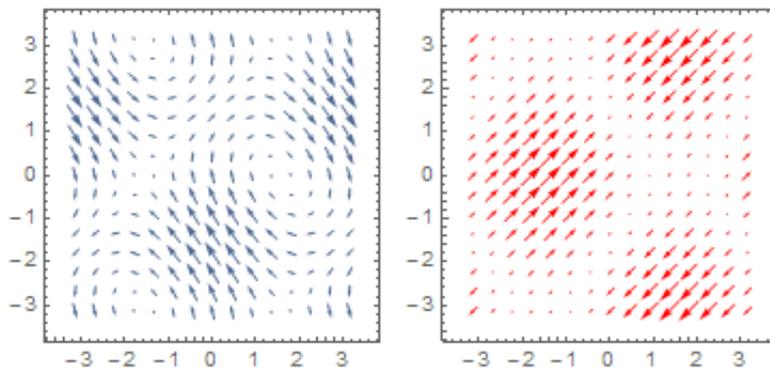


図 2.9: ベクトル場とその対称成分

これから対称成分を用いて

$$\Delta \mathbf{a}_s = \epsilon \Delta \mathbf{x}$$

$$\Delta a_i = \epsilon_{ij} \Delta x_j$$

とかける。

次に歪テンソル  $\epsilon_{ij}$  の対角和を考える。微小と直方体の体積を  $v$  として

$$v = \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3$$

として次のような変形があったとしよう。

$$\Delta x'_1 = \Delta x_1 + \epsilon_{11} \Delta x_1$$

$$\Delta x'_2 = \Delta x_2 + \epsilon_{22} \Delta x_2$$

$$\Delta x'_3 = \Delta x_3 + \epsilon_{33} \Delta x_3$$

この時の体積変化を

$$\Delta v' = \Delta v + \epsilon_{kk} \Delta v$$

となるので

$$\epsilon_{kk} = \frac{\Delta v' - \Delta v}{\Delta v}$$

と表すことができる。これは体積歪を表している。注目すべきはこれが対角和で表されているので、任意の座標系においても体積歪を表すことになり、

$$\epsilon_{kk} = 0$$

ならば体積は不変であることになる。この場合は等積歪という。

一般に 3 次元空間では

$$\mathbf{r} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{r}) = 3\mathbf{r}$$

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{V}) = 0$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$$

よって体積歪と等積歪を分けて、任意の歪テンソルが次のようにかかる。

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{3} \epsilon_{kk} \delta_{ij} + \left( \epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \epsilon_{kk} \delta_{ij} \right) \quad (2.15)$$

第 2 項が等積歪で、対角和は常に 0 である。また、静水中であれば

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{00} = \epsilon_{33} = \epsilon_0, \epsilon_{ij} = 0$$

が成り立つ。

## 2.6 応力テンソル

次の図のように領域 A においてその境界面にある点  $\mathbf{x}$  に外から働く力を  $\mathbf{F}$  とする。この  $\mathbf{x}$  近傍の微小面積要素を  $dS$ 、その単位法線ベクトルを  $\mathbf{n}$  とする。応力  $\mathbf{F}$  は内力になるので  $\mathbf{n}$  に対して、

$$\mathbf{F}(-\mathbf{n}) = -\mathbf{F}(\mathbf{n})$$

のように奇関数の性質を持つ。

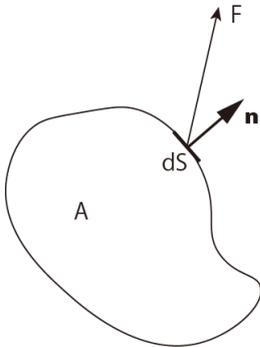


図 2.10: 応力の定義

この  $\mathbf{F}(\mathbf{n})$  の関数形を決めよう。

流体は連続した流れを持つことが特徴である。ここに力学を考えると、2つの視点が少なくとも必要で1つは連続性が見える巨視的な視点と、もう一つは微小部分に働く力の関係である。これらの視点は流体に限らず、全ての物理的な運動には必要である。

流体の微小体積要素  $dV$  に働く力の1つは長い到達距離を持ち、時間  $t$  と位置  $\mathbf{r}$  の関数として次のように表すことができる。

$$\mathbf{f}'(\mathbf{r}, t)dV \quad (2.16)$$

第2は短い到達距離を持ち、運動量を運ぶ。これは各分子運動の相対関係に依存している。そこで、 $x$  面を通過する流れの密度を流線密度として  $\pi_x(\mathbf{r}, t)$  のように表す。微小断面積ベクトルをその面との法線単位ベクトル  $\mathbf{n}$  として位置  $\mathbf{r}$  において

$$d\mathbf{S} = \mathbf{n}dS \quad (2.17)$$

で表す。流線密度で表される運動量の移動はこの  $d\mathbf{S}$  を  $\mathbf{n}$  方向に流れ出る。単位時間当たりの運動量の変化が力だから、この単位面積当たりの力は応力 (stress) と呼ばれ  $\mathbf{f}'$  で表す。これは  $\mathbf{n}$  の関数で  $\mathbf{f}'(\mathbf{n})$  のように書くことができる。また、次のように奇関数の性質を持つ。

$$\mathbf{f}'(-\mathbf{n}) = -\mathbf{f}'(\mathbf{n})$$

次の図のような微小4面体に働く応力の和を考えよう。

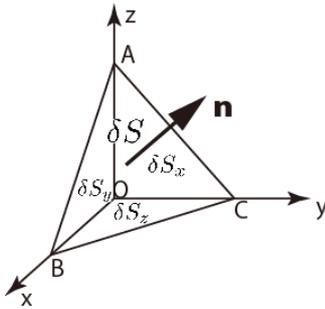


図 2.11: 応力

図の手前の面は  $\delta S$  としてこの面の法線単位ベクトルが  $\mathbf{n}$  である。

各4面に働く力の和は各  $j$  方向の単位ベクトルを  $\mathbf{e}_j$  で表し、4面体を膨張させる方向を正にとると式 2.17 より次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{f}'(\mathbf{n})dS + \mathbf{f}'(-\mathbf{e}_x)dS_x + \mathbf{f}'(-\mathbf{e}_y)dS_y + \mathbf{f}'(-\mathbf{e}_z)dS_z &= \mathbf{f}'(\mathbf{n})dS - \mathbf{f}'(\mathbf{e}_j)\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{n}dS \\ &= (\mathbf{f}'(\mathbf{n}) - \mathbf{f}'(\mathbf{e}_j)n_j) dS \end{aligned} \quad (2.18)$$

結果は面積に比例しているが、この微小体積に働く外力は体積に比例する。

従って正4面体の体積を小さくしていくと外力のほうが早く0になり、

$$\frac{\delta V}{\delta S_i} \rightarrow 0$$

合力は0とみなせるので

$$\mathbf{f}'(\mathbf{n}) - \mathbf{f}'(\mathbf{e}_j)n_j = 0$$

とすると

$$f'_i(\mathbf{n}) = f'_i(\mathbf{e}_j)n_j$$

となる。そこであらたに  $f_i(\mathbf{e}_j)$  を応力テンソル (stress\_tensor)  $\tau_{ij}$  とし定義する。

$$f'_i(\mathbf{n}) = f'_i(\mathbf{e}_j)n_j = \tau_{ij}n_j$$

各面に働く力は

$$f_i = \tau_{ij}dS_j$$

これで各法線方向の応力が定義できた。こを用いると式 2.18 は

$$(\mathbf{f}'(\mathbf{n}) - \mathbf{f}'(\mathbf{e}_j)n_j) dS = \oint_S \tau_{ij}dS_j$$

となる。 $\mathbf{f}'(\mathbf{n})$  の力の合力は結果が示すように面積に比例したもので式 2.16 は体積に比例していた。両者の和を  $\mathbf{f}$  として

$$\begin{aligned} f_i &= \oint_S \tau_{ij}dS_j + \int_V f''_i dV \\ &= \int_V \left( \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + f''_i \right) dV \end{aligned}$$

各面のモーメントの和を  $m_i$  としてストークスの定理から

$$\begin{aligned} m_i &= \oint_S \epsilon_{ijk}x_j\tau_{kl}dS_l + \int_V \epsilon_{ijk}x_jF_kdV \\ &= \int_V \epsilon_{ijk} \frac{\partial(x_j\tau_{kl})}{\partial x_l} dV + \int_V \epsilon_{ijk}x_jF_kdV \\ &= \int_V \epsilon_{ijk}x_j \frac{\partial \tau_{kl}}{\partial x_l} dV + \int_V \epsilon_{ijk}\tau_{kj}dV + \int_V \epsilon_{ijk}x_jF_kdV \end{aligned}$$

となる。もしも応力テンソルの回転成分がないならば

$$\epsilon_{ijk}\tau_{kj} = 0$$

この時、

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

であり、対称テンソルになる。次のように応力テンソル対角和を定義しよう。

$$\tau_{ii} = \tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33}$$

これはスカラーになる。つまり、回転によって不変である。従って座標変換後も

$$\tau_{ii} = \tau'_{11} + \tau'_{22} + \tau'_{33}$$

特別な外力がない場合ストレステンソルは対称になる特徴がある。これを示しておこう。

次の図のような微小直方体を考える。

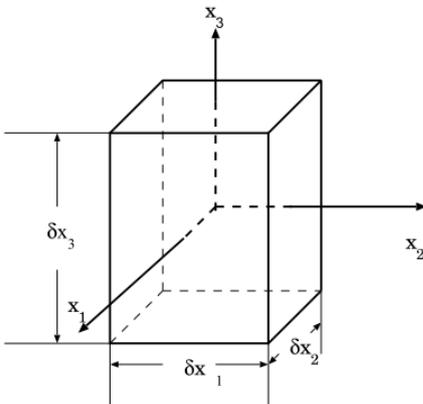


図 2.12: [54] より

中心軸を  $x_3$  軸としてこのまわりの面積力によるこの直方体に働く O 点回りのトルクを  $\mathbf{M}$  とし、その  $z$  軸 ( $x_3$ ) 方向の成分を  $M_3$  とすると

$$\begin{aligned} M_3 &= (\tau_{21}\Delta x_2\Delta x_3) \times \Delta x_1 - (\tau_{12}\Delta x_1\Delta x_3) \times \Delta x_2 \\ &= (\tau_{21} - \tau_{12}) \Delta x_1\Delta x_2\Delta x_3 \end{aligned}$$

となり、微小体積に回転成分は体積に比例する。

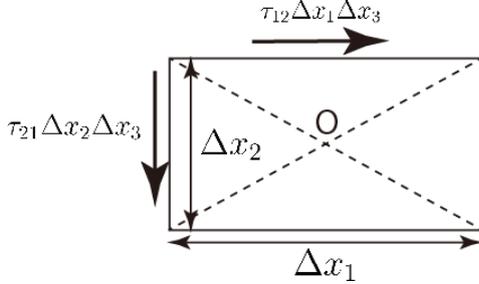


図 2.13: O 点回りのモーメント

一方で体積力によるモーメントは長さの 4 乗に比例するので微小体積が 0 に近づくなら回転成分が 0 になり、応力テンソルは次のように対称テンソルとなる。

$$\tau_{12} = \tau_{21}$$

これは前節のを利用して求めることができる。式から

$$\frac{D}{Dt} \int dV \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) = \int dV \rho \frac{D}{Dt} (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) = \int dV \rho \left( \mathbf{r} \times \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right)$$

Levi-Civita テンソルを用いると

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})_i = \epsilon_{ijk} a_j b_k$$

だから面積力をつくるモーメントが

$$\int dS \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})_l = \int dS \epsilon_{lij} x_i \tau_{kj} n_k$$

よってガウスの法則を用いると  $\partial_k x_i = \delta_{ik}$  だから

$$\begin{aligned} \int dS \epsilon_{lij} x_i \tau_{kj} n_k &= \int dV \epsilon_{lij} \left\{ x_i \frac{\partial \tau_{kj}}{\partial x_k} + \tau_{kj} \frac{\partial x_i}{\partial x_k} \right\} \\ &= \int dV \epsilon_{lij} \left\{ x_i \frac{\partial \tau_{kj}}{\partial x_k} + \tau_{ij} \right\} \end{aligned}$$

よって

$$\int dV \left[ \mathbf{r} \times \left( \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \right) \right] = \int dV \boldsymbol{\tau}^{anti}$$

ここで  $\boldsymbol{\tau}^{anti}$  は応力テンソルの反対称部分で

$$\boldsymbol{\tau}^{anti} \equiv \epsilon_{ijk} \tau_{jk} = 0$$

となる。つまり応力テンソルの反対称部分が残らないことを表す。

しかし、こうしたテンソルの対称性は磁性流体では破られている。例えば磁化  $\mathbf{M}$  が

$$\tau_{23} - \tau_{32} = \rho M_1$$

のようにトルクとバランスをとることができる。この時の非対称部分が

$$\tau_{ij}^{anti} = \frac{\rho}{2} \begin{pmatrix} 0 & M_3 & -M_2 \\ -M_3 & 0 & M_1 \\ M_2 & -M_1 & 0 \end{pmatrix}$$

となり、有限に残る。このような連続体をマイクロポーラー連続体という。従って応力テンソルによって力  $\mathbf{F}$  と方向余弦  $n_i$  の間には

$$\begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}$$

が成り立つ。

静水中において微小立方体を考える。この時の応力テンソルは局所的には対角成分のみで次のようにかける。ただし、これは各面に対し、負方向に働く、3方向に等しいとして

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}\tau_{ii} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\tau_{ii} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3}\tau_{ii} \end{pmatrix}$$

さらに、式 2.15 より

$$\begin{pmatrix} \tau'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tau'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau'_{33} \end{pmatrix}$$

### 2.6.1 ヘルツの接触理論

等方的な弾性体の静力学の基本にヘルツの接触理論がある。 $g_i$  を重力加速度として式 2.12 の静的な場合から流体のバランスの式として

$$\frac{\partial \tau_{ki}}{\partial x_k} + \rho g_i = 0$$

から出発する。ここでは  $g_i$  は任意の体積力、式 2.7 とみなしてもよい。

ストレステンソルは歪テンソルを式 2.14 から  $\epsilon_{ij}$  を用いて

$$\tau_{ij} = \lambda \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \tau_{ij}$$

と表すことができる。ただし、 $\lambda, \mu$  は Lamé の弾性率で Young 率  $Y$ , ポアソン比  $\sigma_{ij}$  を用いて

### 2.7 歪速度

次に流速  $\mathbf{u}$  が空間的に一様ではない場合を考えよう。位置  $\mathbf{x}$  での  $\mathbf{u}$  の値と、位置  $\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}$  での  $\mathbf{u}$  の値の差は対称、反対称成分に分けると

$$\begin{aligned} \Delta u_i &= \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \Delta x_j \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \Delta x_j \\ &= e_{ij} \Delta x_j + \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \omega_j \Delta x_k \end{aligned}$$

と表すことができる。ただし、歪速度テンソルを

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

で表し、渦度ベクトルを

$$\omega_i = \epsilon_{ijk} \frac{\partial u_k}{\partial x_j}$$

$$\boldsymbol{\omega} = \text{rot} \mathbf{u}$$

である。特に  $\boldsymbol{\omega} = 0$  の時は渦無し流と呼ぶ。

これは次の図を用いて次のようにも導くことができる。

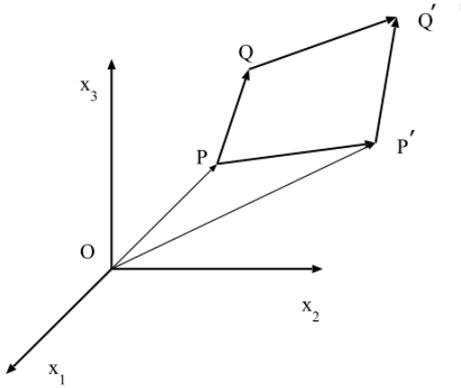


図 2.14: [54] より

$\delta \mathbf{x} = \vec{PQ}$  として点  $P$  を点  $P'$  に写す。

$$x(P) \rightarrow x'_i(P')$$

この時、

$$x_i + \delta x_i \rightarrow x'_i + \delta x'_i$$

のように変化も写るから

$$\mathbf{u} = P\vec{P}'$$

$$u_i = x'_i - x_i$$

とすると変形後の位置は元の関数を用いて

$$x'_i = x'_i(x_1, x_2, x_3)$$

とあらわすことができる。よって微小変化の場合は展開できて

$$\delta u_i = \delta x'_i - \delta x_i \simeq \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \delta x_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_n} + \dots$$

となるから線型近似で

$$\delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \delta x_j = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \delta x_j$$

と変形できる。

そこで

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

がどのような物理的な意味を持つか考えよう。

## 2.8 Orr-Sommerfeld

流れの概念を数学的な扱ったものに Navier-Stoks の方程式がある。速度  $\mathbf{u}$  と圧力  $p$  について

$$\mathbf{u}(t, \mathbf{x}) = (u_1(t, \mathbf{x}), \dots, u_n(t, \mathbf{x})), p(t, \mathbf{x})$$

とすると、無次元 Navier-Stoks の方程式は

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_t + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla p &= \frac{1}{R} \Delta \mathbf{u} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \end{aligned}$$

となる。

## 3 熱統計力学

ここでは熱統計力学そのものより、次の量子論への橋渡しとしてこの分野を改めて学んでおく。

詳しくはキッテル [87] などの熱統計物理学の参考書をみておくといいだろう。

### 3.1 多重度関数 [87]

スピンのように上向き、下向きの 2 値をとる状態は次の図のように碁石の並べ方と考えれば  $2^{10} = 1024$  通りある。



図 1・3 一直線上の定点にある要素磁石で構成されているモデル系、各基本磁石は磁気モーメント  $\pm m$  をもつ。示した数字は座席の番号であり、各座席に磁石が存在する。磁石間の相互作用は存在しない。また外部磁場も作用していない。各磁気モーメントは上向きと下向きと 2 つの方向をとることができるので、図に示した 10 個の磁気モーメントについては  $2^{10}$  個の異なる配列が存在する。配列がまったく任意であるとすれば、系が特定の配列に見いだされる確率は  $1/2^{10}$  である。

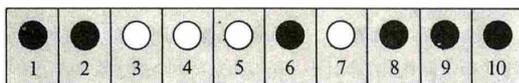


図 1・4 10 個の番号のついた駐車席をもつ駐車場の状態。●は車が占めている席、○は空席を示す。この特別の状態は図 1・3 に示した状態に等価である。

図 3.1: [87] より

しかし、このすべての場合の数のうち、スピンの差のみを気にしてみよう。

スピンを  $s$  とすると  $N = 10$  の場合  $5 + s$  が上向き、 $5 - s$  が下向きとして、スピンの差は  $2s$  となるから  $2s$  が  $-10$  から  $+10$  まであり、次の図のように重複している数がある。

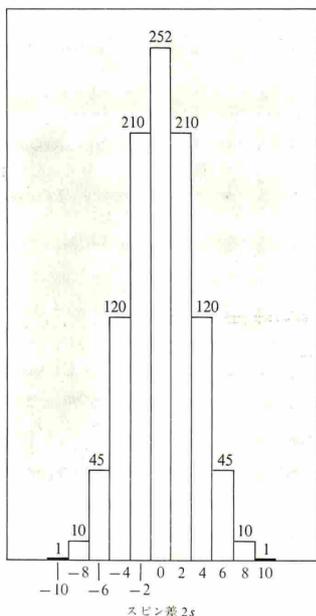


図 3.2: [87] より: スピン差でみた  $2^{10}$  のうちわけ

そこでこの棒グラフの数を表すのを多重関数  $g$  として定義する。この場合は

$$2^{10} = \sum_{s=-5}^5 g(10, s)$$

のように全ての  $s$  で足し合わせれば全体の数になる。実はこの棒グラフの数字は 2 項係数でもある。

$$(x + y)^N = x^N + Nx^{N-1}y + \frac{1}{2}N(N-1)x^{N-2}y^2 + \dots + y^N$$

この場合に合うように、総数の半分を利用するようにすると

$$(\uparrow + \downarrow)^N \equiv \sum_s \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s}$$

のように定義できるので多重関数は次のように定義される。

$$g(N, s) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} = \frac{N!}{(N_{\uparrow})! (N_{\downarrow})!} \quad (3.1)$$

よって

$$(\uparrow + \downarrow)^N \equiv \sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, s) \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s} \quad (3.2)$$

ただし、この時の磁気モーメントは  $2sm$  になることに注意する。

さて、現実の気体等を考えると  $N$  の数は非常に大きいので多重関数を近似で扱うことが多い。式 3.1 の対数をとると

$$\log g(N, s) = \log N! - \log \left(\frac{1}{2}N + s\right)! - \log \left(\frac{1}{2}N - s\right)!$$

$N \gg 1$  としてスターリングの近似 (Stirling approximation) は

$$N! \simeq (2\pi N)^{1/2} N^N \exp[-N]$$

をつかう。

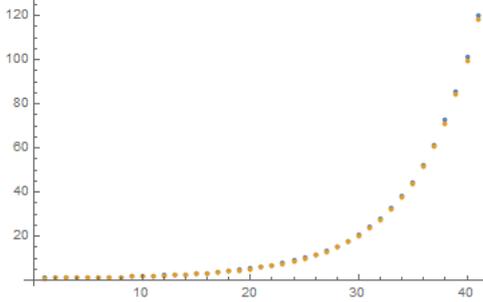


図 3.3:  $N=5$  の場合のスターリングの近似: 近似 (青) の方がやや大きい

これを用いると

$$\log N_{\uparrow}! \simeq \frac{1}{2} \log 2\pi + \left(N_{\uparrow} + \frac{1}{2}\right) \log N_{\uparrow} - N_{\uparrow}$$

$$\log N_{\downarrow}! \simeq \frac{1}{2} \log 2\pi + \left(N_{\downarrow} + \frac{1}{2}\right) \log N_{\downarrow} - N_{\downarrow}$$

さらに  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$  であるから

$$\log N! \simeq \frac{1}{2} \log\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \left(N_{\uparrow} + \frac{1}{2} + N_{\downarrow} + \frac{1}{2}\right) \log N - (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$$

これから上 2 式を引くと多重度関数の対数は次のようになる。

$$\log g \simeq \frac{1}{2} \log\left(\frac{1}{2\pi N}\right) - \left(N_{\uparrow} + \frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{N_{\uparrow}}{N}\right) - \left(N_{\downarrow} + \frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{N_{\downarrow}}{N}\right) \quad (3.3)$$

さらに  $x \ll 1$  の時、

$$\log(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

を用い得ると、 $N_{\uparrow} = \frac{1}{2}(N + 2s)$  だから

$$\log\left(\frac{N_{\uparrow}}{N}\right) = \log\left(\frac{1}{2}\left(1 + \frac{2s}{N}\right)\right) = -\log 2 + \log\left(1 + \frac{2s}{N}\right) \simeq -\log 2 + \frac{2s}{N} - \frac{2s^2}{N^2}$$

同様に、 $N_{\downarrow} = \frac{1}{2}(N - 2s)$  だから

$$\log\left(\frac{N_{\downarrow}}{N}\right) = \log\left(\frac{1}{2}\left(1 - \frac{2s}{N}\right)\right) = -\log 2 + \log\left(1 - \frac{2s}{N}\right) \simeq -\log 2 - \frac{2s}{N} - \frac{2s^2}{N^2}$$

となるので、これを式 3.3 に代入し、 $N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s$  を用いて

$$\begin{aligned} \log g &\simeq \frac{1}{2} \log\left(\frac{1}{2\pi N}\right) + \left(\log 2 + \frac{2s^2}{N^2}\right) - (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \frac{2s}{N^2} + N \log 2 - \frac{2s^2}{N} \\ &= \frac{1}{2} \log\left(\frac{2}{\pi N}\right) + N \log 2 - \frac{2s^2}{N} \end{aligned}$$

よって指数をとると次の有用公式を得る。

$$g(N, s) \simeq g(N, 0) \exp\left(-\frac{2s^2}{N}\right)$$

ただし、 $s$  に依存しない

$$g(N, 0) \simeq \left( \frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} 2^N$$

である。

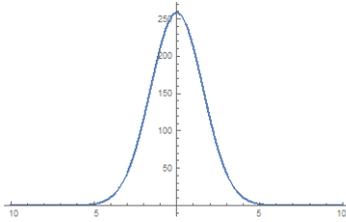


図 3.4: 多重度関数  $N = 10$  の場合

### 3.2 熱力学恒等式

高校で学習したようにボルツマン定数を  $k_B$  とすると等分配の法則は 1 つの自由度に  $\frac{1}{2}k_B T$  のエネルギーが振られた。これから指数の肩に次のような無次元の量をつくることができる。

$$e^{-E/k_B T}$$

同じように量子力学の波動関数は

$$e^{-iEt/\hbar}$$

が用いられる。これから

$$\frac{it}{\hbar} \rightarrow \frac{1}{k_B T}$$

の対応が考えられる。量子力学の確率解釈には未だ疑問点が多くあるが、統計力学ではその処方箋ははっきりしている。

巨視的な量を扱うのでミクロ、マクロの対応から確率的な考え方がマクロ側にたてば必要である。

次の図のように今系  $S$  が状態  $s$  にある時、全系の可能な状態の数がエネルギー  $U_0 - \epsilon_s$  を持つ熱だめ  $R$  の可能な状態の数と考えられる。

この状態数を前節の多重度関数  $g$  を用いて表わすと  $g_R(U_0 - \epsilon_s)$  である。

この時、熱浴  $R$  を持つ系の  $S$  の状態がエネルギー  $\epsilon_1$  を持つ状態 1 と、エネルギー  $\epsilon_2$  を持つ状態 2 にある確率の比を考える。

これは状態数の比になると考え、

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{g_R(U_0 - \epsilon_1)}{g_R(U_0 - \epsilon_2)}$$

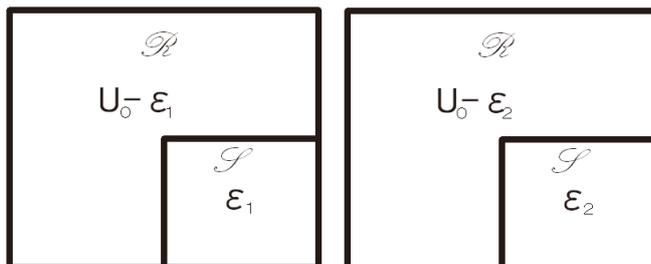


図 3.5: 同じ熱浴内の状態の区切り方

もし、熱浴が非常に大きいと、状態数も非常に大きくなる。この時、エントロピーを  $S$  として多重度関数は前節の結果から

$$S = k_B \log g_R$$

を満たした。非常に個数が多い場合に、次のようなエントロピー  $S$  の変化をとる指数関数で表すことができたから

$$\begin{aligned} \frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} &= \frac{g_R(U_0 - \epsilon_1)}{g_R(U_0 - \epsilon_2)} = \frac{\exp(S(U_0 - \epsilon_1))}{\exp(S(U_0 - \epsilon_2))} \\ &= \exp(S(U_0 - \epsilon_1) - S(U_0 - \epsilon_2)) \\ &= \exp(\Delta S) \end{aligned} \quad (3.4)$$

$\epsilon_i$  は個々のミクロナエネルギーであるが、系という大局的な考え方をとり、そこに共通のスカラーとして温度  $\tau$  をもってくるのである。

そこでエントロピーを  $\epsilon$  で展開すると体積  $V$ 、個数  $N$  を固定して

$$S(U_0 - \epsilon) = S(U_0) - \epsilon \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} + \frac{1}{2!} \epsilon^2 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} - \dots$$

ここでミクロとマクロを結ぶ重要で単純な考え方を利用する。

引数になっている  $\Delta S$  は 2 次以降を無視すれば、広義の温度  $\tau$  の定義

$$\tau = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (3.5)$$

から

$$\Delta S = -(\epsilon_1 - \epsilon_2) / \tau$$

である。(後に  $\tau = k_B T$  とする)

これからボルツマン因子 (Boltzmann\_factor)

$$\exp(-\epsilon_s / \tau) \quad (3.6)$$

を用いて、

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{\exp(-\epsilon_1 / \tau)}{\exp(-\epsilon_2 / \tau)}$$

と確率の比が表される。またこれから分配関数 (partition\_function) として次の関数を定義できる。

$$Z(\tau) = \sum_s \exp(-\epsilon_s / \tau)$$

もともと多重度関数の  $N \rightarrow \infty$  としたことに加えて、分配関数はさらに状態での足し合わせがあることに注意する。

したがって、式 3.4 から

$$\sum_s P(\epsilon_s) = \frac{\exp(-\epsilon_1 / \tau) + \exp(-\epsilon_2 / \tau) + \dots}{\sum_s \exp(-\epsilon_s / \tau)} = Z / Z = 1$$

の確率則を満たす。これから次の有用な関係式

$$P(\epsilon_s) = \frac{\exp(-\epsilon_s / \tau)}{Z}$$

であり、系の平均エネルギーが

$$\begin{aligned}\langle \epsilon \rangle &= \sum_s \epsilon_s P(\epsilon_s/\tau) \\ &= \frac{\sum_s \epsilon_s \exp(-\epsilon_s/\tau)}{Z} = \tau^2 \left( \frac{\partial \log Z}{\partial \tau} \right)\end{aligned}$$

のように分配関数のみで表現できる。これが初等的な内部エネルギーと考えてよい

$$U = \langle \epsilon \rangle$$

ただし、高校で学習したような運動エネルギーの和としてではなく、各エネルギーの期待値の和になっていることに注意する。

$$U \neq \sum_s \epsilon_s$$

つまり確率要素を考慮しているところが exp 関数の登場する所以である。さらに定積の場合の熱容量 (heat\_capacity) は

$$C_V = \tau \left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_V$$

で定義され、熱力学の恒等式 (thermodynamic\_identity)

$$\tau dS = dU + p dV$$

を用いると

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{\partial U}{\partial \tau}$$

と書くこともできるので  $\tau = k_B T$  から  $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$  で書き直し、

$$C_V = \epsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{1}{\exp(\epsilon/\tau) + 1} = k_B \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\epsilon/k_B T)}{(\exp(\epsilon/k_B T) + 1)^2}$$

となるので量子状態を考えた時、高温では

$$\frac{\exp(\epsilon/\tau)}{(\exp(\epsilon/\tau) + 1)^2} \sim \frac{1}{4}$$

とできるので

$$C_V \sim \left( \frac{\epsilon}{2\tau} \right)^2$$

逆に低温  $\tau \ll \epsilon$  の時、

$$\frac{\exp(\epsilon/\tau)}{(\exp(\epsilon/\tau) + 1)^2} \sim \exp(-\epsilon/\tau)$$

となるので

$$C_V \sim \left( \frac{\epsilon}{\tau} \right)^2 \exp(-\epsilon/\tau)$$

となり、熱容量は温度に依存する。次の図に見るように状態数が小さい時ほど温度依存性が高く、解くに  $C_V$  は極大値がある。しかし、状態数が増えると図右のように高温側ではフラットになり、内部エネルギーは直線になる。

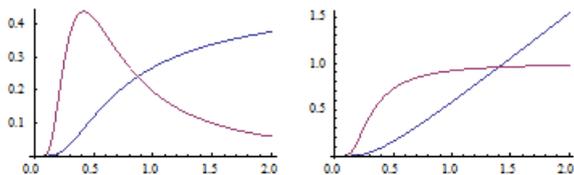


図 3.6: 2 状態 (左)、100 状態 (右) の  $Cv$ (red),  $U$ (blue)

熱力学の恒等式は第一法則をもちいずに次のように示すことができる。  
 粒子数を一定とするとエントロピー  $S$  は  $U, V$  だけの関数とみなせるので、その微分が

$$dS(U, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \quad (3.7)$$

と表すことができる。エントロピーの変化がないような変化を  $\delta V, \delta U$  とした時、

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \delta V$$

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{S=Const} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right) = - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

ここで圧力と温度の定義から圧縮する時の加える圧力を正として

$$\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{S=Const} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \tau$$

を用いると

$$p = \tau \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

よって 3.7 は

$$dS = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV$$

となるので次の熱力学の恒等式が導けた。

$$\tau dS = dU + p dV$$

### 3.3 自由エネルギー

高校で平衡状態の決定に状態数が最大に、エネルギーが最小になることが決まると学習した人も多いだろう。この決定を担うのはヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz\_free\_energy) と呼ばれる示量変数  $F$  である。

$$F \equiv U - \tau S \quad (3.8)$$

熱浴  $R$  と接している系の体積に変化がないならばこの  $F$  は最小値をとるように平衡状態が決まる。準静的等温変化は可逆であったから

$$dF_s = dU - \tau dS_s$$

ところが温度の定義式から

$$\frac{1}{\tau} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

だったので体積が一定なら  $dU = \tau dS$  だから明らかに  $dF_s = 0$  である。さらにエントロピーを考えるとこの極値は極小値になるはずである。また、一般には

$$dF = dU - \tau dS - S d\tau$$

であるから熱力学の恒等式から

$$dF = -S d\tau - p dV$$

と書き直すことができるので  $F(\tau, V)$  とすると

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V, \quad -p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau \quad (3.9)$$

と書ける。後者は等温変化において圧力の別定義

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau + \tau \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_\tau$$

を与える。これは多くの固体においては  $-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau$  の項が優勢であり、気体や弾性高分子では状態数の変化が大きいので  $\tau \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\tau$  の項が優勢であることをしめし、エントロピーの役割を具現している。

1つの熱浴の中で一定体積であればヘルムホルツの自由エネルギーが最小値をとるところで平衡温度が決まった。温度  $\tau$ , エントロピー  $S$  として  $F = U - \tau S$  から等積では  $S = -(\partial F / \partial \tau)_V$  として

$$F = U + \tau \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V \quad (3.10)$$

という微分方程式が得られる。この解をある正值関数  $Z$  を用いて

$$F = -\tau \log Z \quad (3.11)$$

とすると

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right) = \frac{-\tau}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau} - \log Z \quad (3.12)$$

だから

$$F = U - \tau \left( \log Z + \frac{\tau}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau} \right) \quad (3.13)$$

$$U = -\frac{\tau^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau}$$

が導ける。 $Z$  を分配関数とみなした時、

$$Z(\tau) = \sum_s \exp(-\epsilon_s / \tau)$$

$$P(\epsilon_s) = \frac{\exp(-\epsilon_s / \tau)}{Z}$$

で確率を与えることができたから系の平均エネルギーが

$$\langle \epsilon \rangle = \sum \epsilon_s P(\epsilon_s) = U$$

であり、

$$U = \sum \frac{\epsilon_s \exp(-\epsilon_s / \tau)}{Z}$$

また、式 3.12 から  $F/\tau$  の商を考えると  $F/\tau = -\log Z$  と 1 変数になるので式 3.13 から

$$\left(\frac{\partial(F/\tau)}{\partial\tau}\right)_V = -\frac{\partial\log Z}{\partial\tau} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\tau} = -U/\tau^2 \quad (3.14)$$

$$U = -\tau^2\frac{\partial(F/\tau)}{\partial\tau}$$

となる。

ここで式 3.11 以外で微分方程式を満足するものとして、ゲージ変換でやったように

$$F = -\tau\log Z + \alpha\tau$$

としても式 3.10 を満足する。しかし、温度が低く、 $g_0$  個の最低エネルギーのみが占拠されている場合

$$S = \log g_0 \quad (3.15)$$

となる必要がある。これは  $\alpha = 0$  の時、

$$\log Z = \log g_0 - \epsilon_0/\tau$$

とすると

$$S = -\frac{\partial F}{\partial\tau} \rightarrow \frac{\partial(\tau\log Z + \alpha\tau)}{\partial\tau} = \frac{\partial(\tau\log g_0 - \epsilon_0 + \alpha\tau)}{\partial\tau}$$

これは  $\alpha = 0$  の時のみ

$$S = \log g_0$$

が満たされる。したがって自由エネルギーはよく知られた  $F = U - TS$  よりも  $F = -\tau\log Z$  が本質的である。

ただし、分配関数の式  $Z(\tau) = \sum_s \exp(-\epsilon_s/\tau)$  を用いると

$$F = -\tau\log Z = -\tau\log\left(\sum_s \exp(\epsilon_s/\tau)\right)$$

となる。この時の  $\log$  が  $\sum$  の外にあることが極めて重要だということがわかる。これが内側にある時は

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_s$$

を表し、重みが全くかからない。単純にこのエネルギーを数列とすると

$$E_s = 1 + 2 + \cdots + s = \frac{1}{2}s(s+1)$$

これは 2 次関数である。

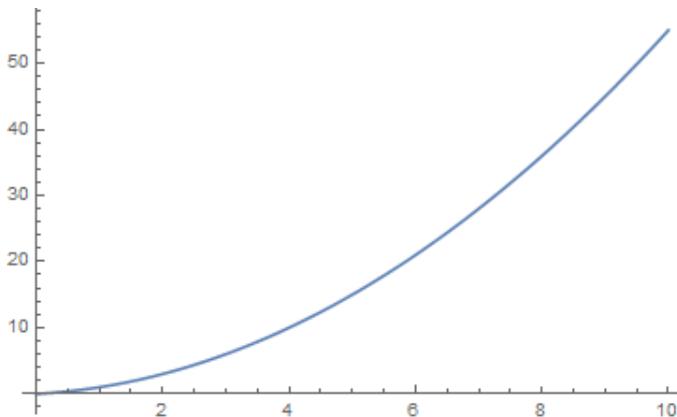


図 3.7:  $y = \sum_{i=1}^s i$

$\log$  が  $\sum$  の外にある場合は

$$\log(\exp(1) + \cdots + \exp(s)) = \log\left(\frac{e(e^s - 1)}{e - 1}\right)$$

となるのでグラフにすると下図のようになる。

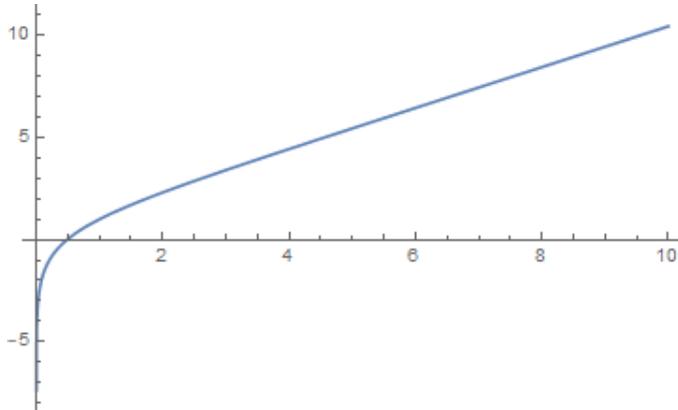


図 3.8:  $y = \log\left(\frac{e(e^s - 1)}{e - 1}\right)$  のグラフ

つまり微視的領域のエネルギーは個々に足せない。

後に粗視化を扱うが平衡温度  $\tau = k_B T$  で見る場合は統計的な扱いを先にする必要がある。

次に平均エネルギーを  $U \equiv \langle \epsilon \rangle$  として 2 乗平均との差

$$\langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$$

を考えると  $\beta = 1/\tau$  として

$$d\beta = -\left(\frac{1}{\tau^2}\right) d\tau$$

となるので式 3.13 から分配関数を  $\beta$  で微分するとエネルギーの和 (符号は負) が出てくることを利用するとエネルギーの平均と、2 乗平均が次の関係を満たすことがわかる。

$$\langle \epsilon \rangle = \left(\frac{-1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V$$

$$\langle \epsilon^2 \rangle = \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\right)_V$$

となるので

$$\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = -\frac{\partial U}{\partial \beta}$$

であり定積変化において極めて有用な関係式

$$\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = \left(-\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V = \tau^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V$$

が得られる。

固体のように体積変化が無視できる場合は自由エネルギーでも Gibbs の自由エネルギーとよばれる

$$G \equiv U - TS + PV$$

を定義しておくとう便利である。

$$dU = TdS - PdV$$

であったから、これを代入し、

$$\begin{aligned}dG &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP \\ &= VdP - SdT\end{aligned}$$

となるのでヘルムホルツ自由エネルギー  $F$  が  $(V, T)$  の特性関数だったのに対し、 $G$  は  $(P, T)$  を特性関数に持つ。よって

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

と表すことができる。

### 3.4 簡単な例

分配関数が決まれば熱力学的な諸量は同じ処方箋から簡単に得られる。これは極めて強力な方法である。いくつかの重要な例を紹介しておこう。

- 理想気体

理想気体では相互作用を無視するので  $N$  個の粒子は全て同種であると考え、区別できる場合の分配関数  $Z_1$  に対して

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

とかけることから  $N$  が大きい時の近似  $\log N! = N \log N - N$  を用いて

$$\begin{aligned}F &= -\tau \log Z_N = -\tau N \log Z_1 + \tau \log N! \\ &= -\tau N \log Z_1 + \tau N \log N - \tau N\end{aligned}\tag{3.16}$$

問題は  $Z_1$  の中身であるが理想気体の場合ある濃度を表す温度の関数  $n_Q$  を用いて

$$Z_1 = n_Q V$$

とおく、つまり  $Z_1$  の大きさが単位粒子数を表すと考える。次節で  $n_Q$  については詳しく求める。これから自由エネルギーが

$$F = -\tau N \log(n_Q V) + \tau N \log N - \tau N$$

である。従って  $\log(kx)$  の微分が  $k$  に依存しないことを利用して圧力が

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau = \frac{\tau N}{V}$$

と求まる。

これは理想気体の状態方程式である。

- 2 状態 (0,  $\epsilon$ )

はじめにエネルギーが 0 と  $\epsilon$  の 2 状態の分配関数  $Z$  と自由エネルギー  $F$  を求めてみよう。

$$Z = \exp(-0/\tau) + \exp(-\epsilon/\tau) = 1 + \exp(-\epsilon/\tau)$$

となるので自由エネルギーは

$$F = -\tau \log Z = -\tau \log (1 + \exp(-\epsilon/\tau))$$

である。さらに内部エネルギー  $U$  は

$$\begin{aligned} U &= \sum \frac{0 \times \exp(-0/\tau) + \epsilon \times \exp(-\epsilon/\tau)}{\exp(-0/\tau) + \exp(-\epsilon/\tau)} \\ &= \epsilon \frac{\exp(-\epsilon/\tau)}{1 + \exp(-\epsilon/\tau)} \end{aligned}$$

さらにエントロピー  $S$  は

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \tau \log(1 + \exp(-\epsilon/\tau)) \\ &= \log(1 + \exp(-\epsilon/\tau)) + \frac{\epsilon}{\tau} \frac{\exp(-\epsilon/\tau)}{1 + \exp(-\epsilon/\tau)} \\ &= \frac{-F + U}{\tau} \end{aligned}$$

となる。

• 2 状態  $(-mB, +mB)$

次に 1 次元で磁化モーメント  $m, -m$  が磁場  $B$  中にあるような場合を考えよう。これを分極モーメントとして物質の中の全モーメントを足し合わせればその物質の磁荷  $M$  が決まる。

分配関数は

$$Z = \exp(-mB/\tau) + \exp(mB/\tau) = 2 \cosh(mB/\tau)$$

よって磁化モーメントの熱平均が

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \frac{m \times \exp(-mB/\tau) - m \times \exp(mB/\tau)}{\exp(-mB/\tau) + \exp(mB/\tau)} \\ &= \frac{2m \sinh(mB/\tau)}{2 \cosh(mB/\tau)} = m \tanh(mB/\tau) \end{aligned}$$

よって分極数  $n$  とすれば

$$M = mn \tanh(mB/\tau)$$

また磁気感受率  $\chi$  は

$$\chi = \frac{dM}{dB} = \frac{nm^2}{\tau} \sec^2 h^2(mB/\tau)$$

と求めることができる。さらに自由エネルギーは

$$F = -\tau \log Z = -\tau \log(2 \cosh(mB/\tau))$$

ここでパラメタ  $x \equiv M/nm$  を定義すると

$$\begin{aligned} \sec^2 h^2 x &= 1 - \tanh^2 x \\ \cosh x &= \sqrt{\frac{1}{1 - \tanh^2 x}} \end{aligned}$$

を用いると自由エネルギーは簡単になり

$$F = -\tau \log \left( 2 \sqrt{\frac{1}{1 - \tanh^2(mB/\tau)}} \right) = -\frac{\tau}{2} \log \left( \frac{4}{1 - (M/nm)^2} \right) = \frac{\tau}{2} \left( \frac{1 - x^2}{4} \right)$$

また、高温域で  $mB \ll \tau$  であれば  $\sec^2 h^2 x \rightarrow 1$  だから

$$\chi = \frac{nm^2}{\tau}$$

であるが

$$F = -\tau \log \left( 2 \sqrt{\frac{1}{1 - \tanh^2(mB/\tau)}} \right)$$

は特に  $mB \sim \tau$  付近で繊細な取扱いになる。

$B$  を固定して、 $m = 1, 2$  の場合の  $Z, F, \chi$  の温度変化の様子を簡単にグラフにすると次のようになる。青が  $m = 1$ 、橙が  $m = 2$

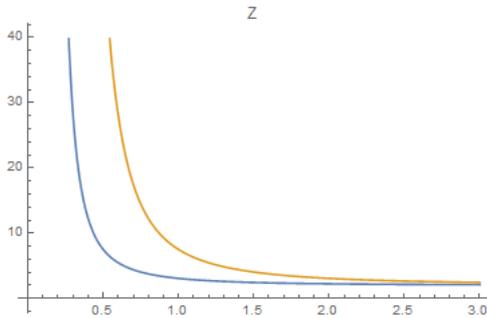


図 3.9: 分配関数の温度変化

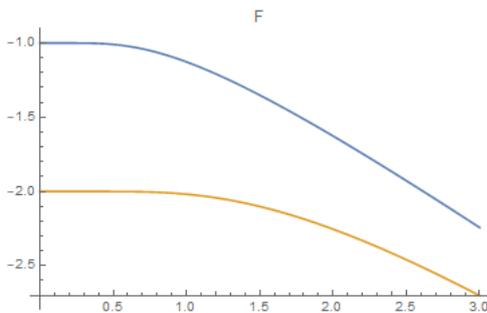


図 3.10: 自由エネルギーの温度変化

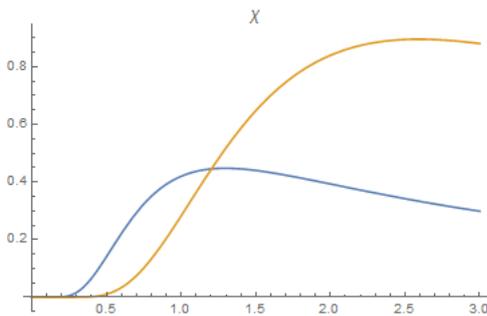


図 3.11: 感受率の温度変化

- 1次元調和振動子 ( $s\hbar\omega$ )

最低エネルギーは  $s = 0$  で  $\epsilon_s = s\hbar\omega$  で与えられる 1次元の系を考えよう。この時の分配関数は無限等比級数になれば簡単に求まり、

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s\hbar\omega) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)}$$

したがって自由エネルギーは

$$F = -\tau \log Z = \tau \log (1 - \exp(-\hbar\omega/\tau))$$

よってエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial \tau} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \tau} (\tau \log (1 - \exp(-\hbar\omega/\tau))) \\ &= \tau \left( -\frac{\hbar\omega \exp(-\hbar\omega/\tau) \exp(\hbar\omega/\tau)}{\tau^2 (1 - \exp(\hbar\omega/\tau))} \right) - \log (1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)) \\ &= \frac{\hbar\omega/\tau}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} - \log (1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)) \end{aligned}$$

### 3.5 量子濃度

ここで区別できる場合の分配関数  $Z_1$  を求める課題を考えよう。

量子論による理想気体の立方体箱モデルから考えてみよう。

質量  $M$  の 1 自由粒子の波動方程式を

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \phi = \epsilon \phi$$

とすると、境界条件から  $\phi_x(L) = \phi_y(L) = \phi_z(L) = 0$  を満たすから

$$\phi = A \sin(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L)$$

とおけた。よってエネルギー固有値は

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

よってスピンの構造を無視すると

$$Z_1 = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp(-\hbar^2 \pi^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) / 2ML^2 \cdot \tau) \quad (3.17)$$

隣接するエネルギーが連続とみなせるとして積分で置き換えると式 3.6 から無次元の量をつくると

$$\alpha^2 = \hbar^2 \pi^2 / (2ML^2 \cdot \tau)$$

として、等方性を利用して、 $x = \alpha n_x$  で変数変換するとガウス積分になるので

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \exp(-\alpha(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)) \\ &= \left( \int_0^\infty dn_x \exp(-\alpha^2 n_x^2) \right)^3 = \frac{1}{\alpha^3} \left( \int_0^\infty dx \exp(-x^2) \right)^3 \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{8\alpha^3} \end{aligned}$$

と分配関数が求まる。これを濃度  $n = 1/V$  を用いて表わすと

$$Z_1 = \frac{V}{(2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}} \equiv n_Q V = n_Q/n \quad (3.18)$$

ただし、

$$n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} \quad (3.19)$$

は量子濃度 (quantum concentration) と呼ばれる。

1 辺の長さがド・ブROI波長の熱平均に等しい長さの立方体の中に原子 1 個が存在する濃度になる。量子濃度が古典的な理論に登場する。

これは位相空間の基本単位に相当する。これは次節の位相空間の疎視化と関係している。

また、量子論では可干渉性の問題にもなり、後章の観測の問題に関係する。

具体的に量子濃度は室温程度のヘリウムで  $n_Q \sim 0.8 \times 10^{23} m^{-3}$  程度である。

熱的な平均をとれば

$$M \langle v \rangle^2 \sim \tau = k_B T$$

であり、等分配則が成り立つ。

$$\frac{n}{n_Q} \ll 1$$

が成り立てばこの気体は十分に希薄で相互作用のない古典的な理想気体と考えることができる。しかし

$$\frac{n}{n_Q} \geq 1$$

の時は粒子間の相互作用は無視できないと考える。

箱の中の熱平均エネルギーは式 3.14 から

$$U = \frac{\sum_n \epsilon_n \exp(-\epsilon_n/\tau)}{Z_1} = \tau^2 \frac{\partial \log Z_1}{\partial \tau} \quad (3.20)$$

である。式 3.18 から

$$\log Z_1 = -\frac{3}{2} \log \left( \frac{1}{\tau} \right) + C$$

となる。単原子理想気体では  $\tau$  に関係ない  $C$  を落として式 3.20 から

$$U = \frac{3}{2} \tau$$

となり、原子 1 個あたりの内部エネルギーが出てくる。

自由粒子の軌道を占める占有率の熱平均からは

$$Z_1^{-1} \exp(-\epsilon_n \tau) < Z_1^{-1} = n/n_Q$$

という不等式が得られるからヘリウム原子の場合占有率が

$$\frac{n}{n_Q} = 4 \times 10^{-6}$$

が上限である。古典領域であるためには占有率は  $\ll 1$  でないといけない。

この  $Z_1$  には量子概念  $n_Q$  が含まれているが古典的にはエネルギー等分配の法則により運動量積分から求められる。

式 3.17 に対応して、

$$Z_1 \propto \iiint \exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2M\tau] dp_x dp_y dp_z$$

であり、次の関係で結ばれている、

$$p_x = \hbar (n_x \pi/L) \equiv \hbar k$$

これは  $\lambda = 2\pi k$  として境界条件

$$n\lambda = 2L$$

である。また、さらに高温になってハミルトニアンが並進以外のエネルギーを持てれば分配関数は変化していく。これは次のように古典的な実験で定積比熱の温度変化とし実験的に知られている。

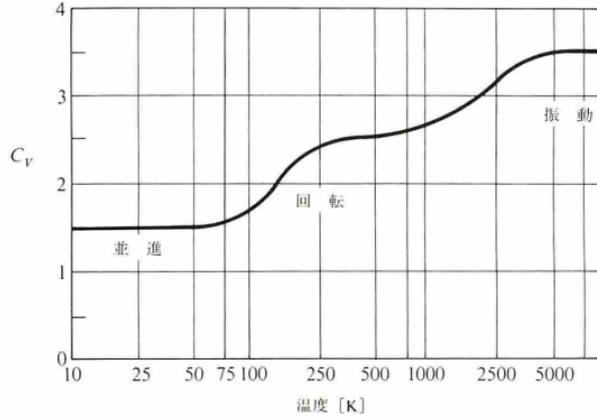


図 3.12: 単原子 He の定積比熱の温度変化

### 3.6 分配関数の粗視化

ここでは疎視化された分配関数を  $F$ 、粗視化されていない分配関数を  $f$  で表すことにする。疎視化される位相体積を  $\delta\Gamma$  とする。すると

$$F = \frac{1}{A_{\delta F}} \int_{\delta F} f d\Gamma$$

例えば位相空間を運動量・位置の体積で考えると  $p_j \leq p \leq p_{j+1}, x_i \leq x \leq x_{i+1}$  として

$$F(p, x) = \frac{1}{\Delta p \Delta x} \int_{p_j}^{p_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(\bar{p}, \bar{x}) d\bar{p} d\bar{x}$$

この時、粗視化された分布関数に対してエントロピー  $S(F)$  が

$$S(F) = -k_B \int F \log F dp dx$$

で与えられる。同じように厳密な分布関数  $f$  について

$$S(f) = -k_B \int f \log f dp dx$$

となり、時間変化は

$$\begin{aligned} \frac{dS(f)}{dt} &= -k_B \int \left( \dot{f} \log f + f \frac{1}{f} \dot{f} \right) dp dx \\ &= -k_B \int (\log f + 1) \dot{f} dp dx \end{aligned}$$

となるがリウビル方程式が成り立つので

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial f}{\partial p} \dot{p} = 0$$

これを代入すると

$$\begin{aligned} \frac{dS(f)}{dt} &= -k_B \int (\log f + 1) \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial f}{\partial p} \dot{p} \right) dp dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

である。リュービルの方程式が成り立つ時、エントロピー増大の法則は成立しない。

リュービルの方程式が成り立たない時、粒子間の相互作用としては2粒子の衝突を考えるのみとし、 $d\Omega$ は衝突の微分断面積とすると、速度分布関数  $f$  は  $t, r, v$  の関数だから

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = \iint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (v_1 - v_2) d\Omega dv_1 \quad (3.21)$$

となりこれがボルツマン方程式である。

$$H(t) = \iiint f \log f dp dx$$

とし、2つの系がある場合を考える。両辺に  $\log f$  をかけ、時間微分すると、 $dp'_1 dp'_2 = (p_1 - p_2) d\Omega$  として

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \iiint \iiint (\log(f'_1 f'_2) - \log(f_1 f_2)) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (p_1 - p_2) d\Omega dp_1 dp_2 dx$$

とかけると被積分関数

$$(\log(f'_1 f'_2) - \log(f_1 f_2)) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \geq 0$$

とおけるので

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

であることを意味し、これをボルツマンの **H 定理** という。

### 3.7 化学ポテンシャル

化学ポテンシャルは熱的に接している系にエネルギーのみではなく、粒子の交換が起きる場合に登場する。このような接触を拡散的接触 (**diffusive contact**) という。

温度が熱の流れを表現できたように粒子のながれを表現するのが化学ポテンシャル (**chemical potential**)  $\mu$  である。

例えば蓄電池の端点における電子の化学ポテンシャルは他の端点より高く、電子は高い化学ポテンシャルから低い化学ポテンシャルに流れる。ここで全粒子数

$$N = N_1 + N_2 \quad (3.22)$$

が保存される系を考える。全自由エネルギーは

$$F = F_1 + F_2 = U_1 + U_2 - \tau(S_1 + S_2)$$

である。温度が一定であれば全体について体積が一定であれば平衡になる条件は1つの熱浴において下図のような粒子の流れを決めると

$$dF = \left( \frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_\tau dN_1 + \left( \frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_\tau dN_2 = 0$$

となることである。ところが3.22があるので  $dN_1 = -dN_2$  である。よって

$$dF = \left( \left( \frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_\tau - \left( \frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_\tau \right) dN_1 = 0$$

が成り立つ。これは粒子数に流れがあり  $dN_1 \neq 0$  であっても

$$\left( \frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_\tau = \left( \frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_\tau$$

が満たされれば平衡の条件となる。そこで化学ポテンシャルとして次を定義する。

$$\mu(\tau, V, N) \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V}$$

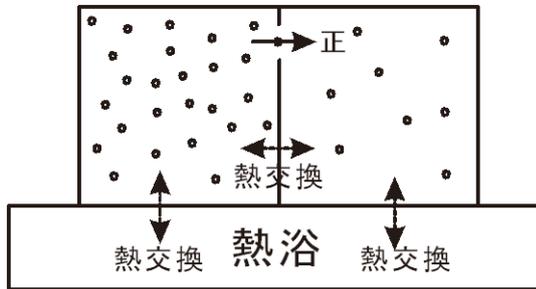


図 3.13: 単一熱浴と熱交換しながら粒子数が変化する

したがって  $\mu_1 > \mu_2$  ならば  $dN_1$  が負の時 ( $dN_2$  は正) に  $dF$  が負になり粒子が右から左に移動する時に相当する。 $\mu_1 = \mu_2$  の時が拡散的平衡である。

留意すべきは粒子数を扱うので厳密には微分の定義ではなく次の差分で定義しないといけない。

$$\mu(\tau, V, N) \equiv F(\tau, V, N) - F(\tau, V, N - 1)$$

温度と化学ポテンシャルが等しければ熱的平衡と拡散的平衡が同時に起きる。

$$\mu_1 = \mu_2, \quad \tau_1 = \tau_2$$

粒子数が十分大きい通常の実験では化学ポテンシャルは前節で自由エネルギーを微分して得ることができる。この時、その粒子  $N_j$  で微分するときは  $j$  以外の粒子は一定に保つということにしないといけない。粒子数が保存されない場合はエントロピーが変化するのでその関係をここで明らかにしておく。エントロピー  $S$  が  $U, V, N$  の関数とした時

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} dN$$

と一般的にかける。ここでは体積は一定  $dV = 0$ 、さらにうまく調整して等温変化

$$d\tau = 0$$

となるように  $dS, dU$  と  $dN$  との比を決めればこの  $d\tau = 0$  を一定にすることができるのでこのような変化を  $\delta$  で表すと

$$\left( \frac{\delta S}{\delta N} \right)_{\tau} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N} \frac{\delta U}{\delta N} + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U} \left( \frac{\delta N}{\delta N} \right)_{\tau}$$

体積も一定であるとすれば  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) = 1/\tau$  なので両辺に  $\tau$  をかけると

$$\tau \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\tau, V} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\tau, V} + \tau \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}$$

化学ポテンシャルの定義から

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\tau, V} - \tau \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\tau, V}$$

であったので上の式と比較することで

$$\mu = -\tau (\partial S / \partial N)_{U, V} \tag{3.23}$$

であり、単位粒子にどれだけの熱量が運ばれるかを表している。

化学ポテンシャルは濃度が増すと大きくなり、大きい方から小さい方に自然に流れる。

これは熱と同じように扱うことができるが熱量とは独立している。通常では  $n/n_Q \ll 1$  であり、この古典的な濃度において  $\mu$  は負であることに注意する。

### 3.7.1 内部化学ポテンシャル

半導体の  $p-n$  接合のようにポテンシャルに飛びがある場合の電子の流れは化学ポテンシャルが重要な役目をする。今、系  $S_1, S_2$  が同じ温度にあり、粒子は交換するがまだ、拡散的平衡には達していないとする。初期条件として

$$\mu_2 > \mu_1$$

であり、初期の非平衡化学ポテンシャルの差を

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$$

とする。

ここで系  $S_1$  の各粒子が丁度  $\Delta\mu$  だけポテンシャルエネルギーが上がるように新たにエネルギーの差を当てる。例えば電荷  $q$  の荷電粒子であれば電位差  $\Delta V$  を与えて

$$q\Delta V = q(V_2 - V_1) = \Delta\mu$$

となるようにすればいい。また、質量  $m$  をもっていれば

$$mgh = \Delta\mu$$

となる高さの差  $h$  を与えればよい。ここでは図のように電位差を与えて飛びをつくるとしよう。

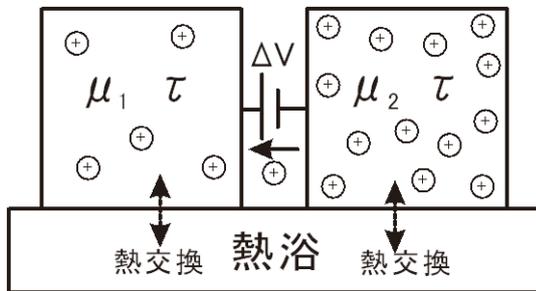


図 3.14: 熱浴を共有した化学ポテンシャルの異なる系

これにより、系  $S_1$  の自由エネルギーは初期値よりも  $N_1\Delta\mu = N_1q\Delta V$  だけ上がる。

したがって最終的に系  $S_1$  の化学ポテンシャルは系  $S_2$  の化学ポテンシャルに等しくなる。

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{final}) &= \mu_1(\text{initial}) + \Delta\mu \\ &= \mu_1(\text{initial}) + \mu_2(\text{initial}) - \mu_1(\text{initial}) \\ &= \mu_2(\text{initial}) = \mu_2(\text{final}) \end{aligned} \tag{3.24}$$

この経過をポテンシャル障壁  $q\Delta V$  が 2 つの系  $S_1, S_2$  を拡散的平衡に導いたという。

逆に化学ポテンシャルの差は 2 つの系を拡散的平衡に導くポテンシャル障壁に等しい。

化学ポテンシャルは相対的でその差が意味を持つことにも留意がいる。例えば理想気体の場合は運動エネルギーが 0 になるところを化学ポテンシャルの基準に選ぶ。外部ポテンシャルの飛びがある場合に内部と外部を

分けて全化学ポテンシャルを考える。これは力学、電磁気等のポテンシャル差になる。この時全化学ポテンシャル  $\mu$  は

$$\mu = \mu_{ext} + \mu_{ini}$$

となっている時には拡散的平衡が実現すると  $\Delta\mu = 0$  となるので

$$\Delta\mu_{ext} = -\Delta\mu_{ini}$$

が成り立つ。

### 3.7.2 理想気体の場合

先の式 3.16 から

$$F = -\tau (N \log Z_1 - \log N!)$$

よって化学ポテンシャルの定義から

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} = -\tau \left( \log Z_1 - \frac{d}{dN} \log N! \right)$$

しかし、本来差分であるべきだったから

$$\begin{aligned} \mu &= F(N) - F(N-1) \\ &= -\tau (N \log Z_1 - \log N!) + \tau ((N-1) \log Z_1 - \log(N-1)!) \\ &= \tau (\log N - \log Z_1) \\ &= \tau \log (N/Z_1) = \tau \log (N/(n_Q V)) = \tau \log (n/n_Q) \end{aligned}$$

となる。したがって温度を係数に持つ濃度の対数関数である。1つの熱浴内であれば運動エネルギー  $\epsilon$  が増えれば、その状態数をとる数は  $e^{-\epsilon/\tau}$  に比例するので指数関数的に減少する。

ところが粒子数が増える化学ポテンシャル  $\mu$  を加えるとこれに歯止めがかかり次節で導く結果、 $e^{-(\epsilon-\mu)/\tau}$  に状態数の数は依存するようになる。運動エネルギーと反対に、化学ポテンシャルが大きいと濃度は大きく、状態の数も大きくなる。

### 3.7.3 高度差と大気圧

簡単な外部ポテンシャルの飛びのある例として高度差による大気圧を考えてみよう。ただし、温度は一定とする。ポテンシャルエネルギーの0点を決める必要があり、これを地表にとる。

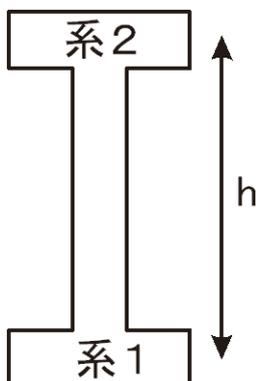


図 3.15: 等温で熱浴は1つ、ポテンシャルにより拡散的平衡も保たれる

$m$  を粒子の質量、 $h$  を高さとして、全化学ポテンシャルは式 3.24 から

$$\mu(\text{initial}) = \tau \log(n/n_Q) + mgh = \text{Const}$$

とおける。最終的に平衡状態になれば全化学ポテンシャルは高さに依存しなくなるので

$$\tau \log(n(h)/n_Q) + mgh = \tau \log(n(0)/n_Q)$$

$$\tau \log\left(\frac{n(h)}{n(0)}\right) = -mgh$$

となり、

$$n(h) = n(0) \exp(-mgh/\tau) \quad (3.25)$$

と求まる。理想気体の場合、濃度と圧力は比例関係にあるので

$$p(h) = p(0) \exp(-mgh/\tau) = p(0) \exp(-h/h_C)$$

とおき、これを大気圧方程式 (barometric pressure equation) という。

ただし、

$$h_C = \tau/Mg$$

で大気圧は地表の  $e$  分の 1(0.37 倍) になる特性高度を表す。

これから分子量の大きな重い気体ほど特性高度が低くなることがわかる。

### 3.7.4 磁性体の懸濁現象

次の例として磁気モーメント  $m$  を持つ  $N$  個の同種粒子を考える。簡単のため上向き  $\uparrow$ 、下向き  $\downarrow$  の 2 種類のみを考え、ポテンシャルエネルギーはそれぞれ  $-mB$ ,  $+mB$  の 2 種類しかないとする。

これを 2 種類の同種粒子として理想気体モデルで近似しよう。

内部化学ポテンシャルは式 3.24 から

$$\mu_{init}(\uparrow) = \tau \log(n_{\uparrow}/n_Q)$$

$$\mu_{init}(\downarrow) = \tau \log(n_{\downarrow}/n_Q)$$

$$\mu_{tot}(\uparrow) = \tau \log(n_{\uparrow}/n_Q) - mB$$

$$\mu_{tot}(\downarrow) = \tau \log(n_{\downarrow}/n_Q) + mB \quad (3.26)$$

となり、全化学ポテンシャルは系内の磁場  $B$  が変化すれば、濃度  $n_{\uparrow}$  が場所によって変化することがわかる。もし、拡散的平衡になれば

$$\mu_{tot}(\uparrow) = \text{Const} = \mu_{ini}(\downarrow)$$

となり、この時、式 3.26 から 3.25 と同様にして

$$n_{\uparrow}(B) = \frac{1}{2}n(0) \exp(mB/\tau)$$

$$n_{\downarrow}(B) = \frac{1}{2}n(0) \exp(-mB/\tau)$$

ただし、 $n(0)$  は磁場  $B = 0$  における全濃度

$$n(0) = n_{\downarrow} + n_{\uparrow}$$

である。よって全濃度が

$$\begin{aligned} n(B) &= n_{\uparrow}(B) + n_{\downarrow}(B) = \frac{1}{2}n(0) (\exp(mB/\tau) + \exp(-mB/\tau)) \\ &= n(0) \cosh(mB/\tau) \\ &\sim n(0) \left(1 + \frac{m^2 B^2}{2\tau^2} + \dots\right) \end{aligned}$$

この結果は磁気モーメントをもつ粒子が磁場の大きいところに集まりやすい傾向があることを表す。これを懸濁現象 (suspention) という。このように理想気体に限らず、粒子が相互作用を行わない系であれば微視的から巨視的までこの関係は利用できる。ただし量子濃度より、希薄か濃いかは定数の値に影響する。

$$\mu_{ini} = \tau \log n + Const \quad (3.27)$$

$$Const = -\tau \log n_Q$$

### 3.8 ギブス因子とボルツマン因子

前節でボルツマン因子により温度  $\tau$  の 1 つの熱浴と接している系に対し、系のエネルギーが  $\epsilon_1, \epsilon_2$  となる確率が

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{\exp(-\epsilon_1/\tau)}{\exp(-\epsilon_2/\tau)}$$

となることを見た。

そこでさらに拡散現象がある場合のモデルに拡大することを考えよう。

図のように非常に大きな熱浴  $R$  と、系  $S$  を絶縁層の中に考える。

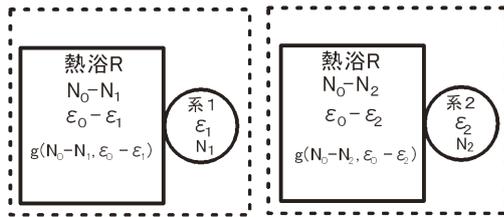


図 3.16: 系が左図では系  $S$  が量子状態 1 にあり、熱浴の許される状態の数が  $g(N_0 - N_1, \epsilon_0 - \epsilon_1)$  で決まる。右図では系  $S$  が量子状態 2 にあるので熱浴のゆるされる状態の数が  $g(N_0 - N_2, \epsilon_0 - \epsilon_2)$  になる。

この時、系の温度は熱浴の温度と等しく、系の化学ポテンシャルも熱浴の化学ポテンシャルと等しい。

系が  $N$  個の粒子を持ち、状態  $s$  にある時の確率を  $P(N, \epsilon_s)$  と書くことにする。この系  $s$  の状態を指定すると、熱浴の許される状態数が全体  $(R + S)$  の許される状態数に等しい。つまり

$$g(R + S) = g(R) \times 1$$

この時、系の確率は熱浴の状態数に比例するから

$$P(N, \epsilon_s) \propto g(N_0 - N, \epsilon_0 - \epsilon_s)$$

となる。このとき  $g$  は熱浴をみるだけで求まることに留意する。従って上図のように  $s_1, s_2$  の状態を考えると、エントロピーの定義から

$$\begin{aligned}\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} &= \frac{g(N_0 - N_1, \epsilon_0 - \epsilon_1)}{g(N_0 - N_2, \epsilon_0 - \epsilon_2)} = \frac{\exp(S(N_0 - N_1, \epsilon_0 - \epsilon_1))}{\exp(S(N_0 - N_2, \epsilon_0 - \epsilon_2))} \\ &= \exp(\Delta S)\end{aligned}$$

となり、エントロピーの差  $\Delta S$  で書ける。ここで級数展開を用いて 1 次までとると

$$S(N_0 - N, \epsilon_0 - \epsilon) = S(N_0, \epsilon_0) - N \left( \frac{\partial S}{\partial N_0} \right)_{\epsilon_0} - \epsilon \left( \frac{\partial S}{\partial \epsilon_0} \right)_{N_0}$$

となるから

$$\Delta S = -(N_1 - N_2) \left( \frac{\partial S}{\partial N_0} \right)_{\epsilon_0} - (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left( \frac{\partial S}{\partial \epsilon_0} \right)_{N_0}$$

ところが化学ポテンシャルの定義 3.23, 温度の定義 3.5 から

$$\begin{aligned}\mu &= -\tau \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_U, \quad \tau = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_N \\ \left( \frac{\partial S}{\partial N_0} \right)_{\epsilon_0} &= -\frac{\mu}{\tau}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial \epsilon_0} \right) = \frac{1}{\tau}\end{aligned}$$

とかけるから

$$\Delta S = \frac{(N_1 - N_2)\mu}{\tau} - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\tau}$$

が導ける。よって

$$\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} = \frac{\exp((N_1\mu - \epsilon_1)/\tau)}{\exp((N_2\mu - \epsilon_2)/\tau)}$$

となりこれをギブス因子 (**Gibbs factor**) という。

さらにこの因子を用いて作られる分配関数はグランド分配関数 (grand partition function) とよばれ

$$\begin{aligned}Z_G(\mu, \tau) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s \exp[(N\mu - \epsilon_s)/\tau] \\ &\equiv \sum_{ASM} \exp[(N\mu - \epsilon_s)/\tau]\end{aligned}$$

で表される。記号  $ASM$  は全ての粒子についての状態和 (All States of the system for all Numbers of particles) を表す。この  $Z_G$  を用いて状態のとり確率が

$$P(N_1, \epsilon_1) = \frac{\exp(N_1\mu - \epsilon_1)/\tau}{Z_G}$$

であり、次の確率則を満たしている。

$$\sum_{ASM} P(N, \epsilon_s) = 1$$

これによって、熱浴と熱的、拡散的に接触している系の物理諸量の平均値を知ることができるようになる。例えば  $N$  個の粒子からなる、量子状態  $s$  の  $X$  の値が  $X(N, s)$  とすると、この熱平均値は

$$\langle X \rangle = \sum_{ASM} X(N, s) P(N, \epsilon_s) = \frac{\sum_{ASN} X(N, s) \exp[(N\mu - \epsilon_s)/\tau]}{Z_G}$$

である。また、拡散的に接している系ので粒子数の熱平均は

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{ASN} N \exp[(N\mu - \epsilon_s)/\tau]}{Z_G}$$

であるが、これは微分を用いて

$$\langle N \rangle = \frac{\tau}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial \log Z_G}{\partial \mu}$$

とかける。今後のためにも次の絶対活動度 (absolute activity) を定義すると便利である。

$$\lambda = \exp(\mu/\tau)$$

これを用いるとギブス和は

$$Z_G = \sum_{ASN} \lambda^N \exp(-\epsilon_s/\tau)$$

と表すことができる。また粒子数も

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log Z_G$$

であり、系のエネルギーの平均も  $\beta = 1/\tau$  を用いて

$$U \equiv \langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{ASN} \epsilon_s \exp[(N\mu - \epsilon_s)/\tau]}{Z_G}$$

と書くとこれも  $\lambda$  を用いて

$$\langle N\mu - \epsilon \rangle = \langle N \rangle \mu - U = \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_G$$

となるから

$$U = \left( \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log Z_G = \left( \tau \mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \right) \log Z_G$$

である。

### 3.9 半古典同種粒子モデル

$N$  個の異なる箱に 1 つの原子を入れるモデルを考えよう。全分配関数  $Z_N$  は 1 個の分配関数  $Z_1$  の積とみなせるから

$$Z_N(1)Z_1(2) \cdots Z_1(N)$$

それぞれの軌道を  $\alpha, \beta, \gamma \cdots$  として系の全エネルギーは

$$\epsilon_\alpha(1) + \epsilon_\beta(2) + \cdots + \epsilon_\zeta(N)$$

である。ここで 1 個の箱の中に異なる  $N$  個の相互作用しない原子を考えて

$$Z_N = Z_\alpha(1)Z_\beta(2) \cdots Z_\zeta(N)$$

とおける。もし、全て質量が等しい原子であれば

$$Z_N = Z_1^N$$

とかけるが同種粒子の場合は区別ができないので次のように補正する。

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} (n_Q V)^N$$

この因子  $1/N!$  は希薄な理想気体近似で実験的に確認されている。

理想気体の内部エネルギーは式から原子 1 個について

$$U = \tau^2 \left( \frac{\partial \log Z_N}{\partial \tau} \right) = \frac{3}{2} \tau$$

となった。ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = -\tau \log Z_N = -\tau \log Z_1^N + \tau \log N!$$

ここで十分  $N$  が大きいとしてスターリングの公式から

$$\log N! \sim N \log N - N$$

よって式 3.19 を使うと

$$\begin{aligned} F &= -\tau \log Z_1^N + \tau N \log N - \tau N \\ &= -\tau N \log[(M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} V] + \tau N \log N - \tau N \end{aligned} \quad (3.28)$$

が得られる。これから圧力は

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau = N\tau/V$$

が得られこれは理想気体の状態方程式

$$pV = N\tau$$

である。さらにエントロピー  $S$  は

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V = N \log[(M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} V] + \frac{3}{2} N - N \log N + N$$

となり濃度  $n \equiv N/V$  の関数であらわせば

$$S = N[\log(n_Q/n) + \frac{5}{2}] \quad (3.29)$$

が得られ、これはよく実験と一致し、サックル・テトロド方程式 (**Sackur-Tetrode equation**) と呼ばれる。

興味あることにこの式には古典的な理想気体であっても  $\hbar$  を含む量子概念になっている。

### 3.10 混合粒子モデル

ボーズ粒子とフェルミ粒子が共に存在する混合系があると、ボーズ粒子についてはギブス和は軌道占有数  $N$  の全ての整数について和をとらないといけないし、フェルミ粒子については  $N = 0, N = 1$  のみの和をとることになる。

占有率の全ての熱平均に対して異なる量子分布関数を  $f(\epsilon, \tau, \mu)$  で区別する。もし  $f \ll 1$  であれば占有数  $N = 2, 3, \dots$  を和から除いたとしても大きく影響しない。

つまり、ボーズ粒子とか、フェルミ粒子とかの区別の必要がないと考えられる。このような領域を古典領域 (**classical regime**) と呼ぶ。つまり、古典領域はそれぞれの統計の極限として実現されるだろう。そこでまず、フェルミ・ディラックの分布関数を考える。

### 3.10.1 フェルミ・ディラックの分布関数

この時の分配関数はエネルギーが 0 か、 $\epsilon$  かであるから、前節でみたように

$$Z_f = 1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau) \quad (3.30)$$

である。占有率の熱平均を  $\langle N(\epsilon) \rangle$  とすると

$$\langle N(\epsilon) \rangle = \frac{0 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau)}{1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\epsilon/\tau) + 1} \quad (3.31)$$

となる。

そこで最も単純に 1 つの軌道しかもたない、1 個のフェルミ粒子と熱浴との系を考えよう。

図の右ではフェルミ粒子が 1 つの軌道を占めているので熱浴側は 1 個の粒子が減少している。

この時のエントロピーは  $\mu$  を化学ポテンシャルとして  $\mu \equiv -\tau \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_U$  から

$$\begin{aligned} S(U_0 - 1, N_0 - \epsilon) &= \log(g(U_0 - 1, N_0 - \epsilon)) \\ &= S(N_0, U_0) - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_U \times 1 - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_N \times \epsilon \\ &= S(N_0, U_0) + \frac{\mu}{\tau} - \frac{\epsilon}{\tau} \end{aligned}$$

のようにエントロピーの変化が求まる。

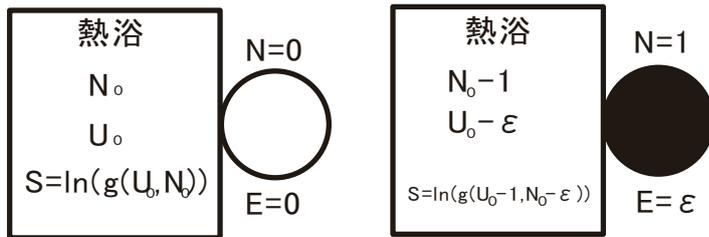


図 3.17: フェルミ粒子と熱浴の系

さらに占有率の熱平均をエネルギー  $\epsilon$  を持つ粒子の熱平均に置き換え、

$$f(\epsilon) \equiv \langle N(\epsilon) \rangle$$

とおくと、前節から

$$\lambda = \exp(\mu/\tau)$$

とおけたので化学ポテンシャルを含めた分布関数が求まり

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] + 1}$$

となり、エネルギー  $\epsilon$  の 1 個の軌道になるフェルミ粒子の平均数を表す。これをフェルミ-ディラック分布関数という。

複数  $n$  個の軌道が存在する 1 粒子系の場合について考えてみよう。相互作用しない系が熱浴と単に接しているのなら図左のように系の全エネルギーは複数の軌道エネルギーの和であるから

$$\epsilon_{tot} = \sum_n N_n \epsilon_n$$

ただし、フェルミ粒子については  $N_n$  は 1 or 0 の値しかとらない。

これに対し、図右のように1つの軌道を系として考え、複数の粒子があるモデルに置き換えると軌道  $n$  に対してフェルミ粒子を考えると形にある粒子数が0で、エネルギーが0か、粒子数が1でエネルギーが  $\epsilon_n$  の2つの状態しかない。よって状態和は

$$Z = 1 + \lambda \exp(-\epsilon_n/\tau)$$

であり、式 3.30 がいえる。この  $\lambda$  を決めるのが化学ポテンシャルで、絶対零度の時、

$$\mu_{\tau=0} \equiv \epsilon_F$$

で定義され、フェルミエネルギー (**Fermi energy**) という。

ただし、フェルミ準位  $\mu(\tau)$  と異なり、温度には依存しないので注意する。

絶対零度ではフェルミエネルギーより上のエネルギーを持つ粒子は0個でそれより下のエネルギーを持つ粒子は全て1個で占められていることになる。

従って有限温度、例えば正確に化学ポテンシャルと等しいエネルギーを持つ軌道  $\mu = \epsilon$  があれば、その軌道は熱平均の意味で正確に半分が占められていることになる。

$$Z(\epsilon = \mu) = 1 + \exp(-(\epsilon - \mu)/\tau) = 2$$

また、この時、 $\mu$  より高いエネルギーの軌道は半分より少なく、低い方は半分より多い。

### 3.10.2 ボーズ・アインシュタインの分布関数

前部でも見たようにフェルミ粒子が物質の構成として役割を担い、ボース粒子は場を伝える媒介として役割を担う粒子であり、その統計もことなったものになる。古くから  ${}^3\text{He}$  はフェルミ粒子として  ${}^4\text{He}$  はボース粒子として、極低温 ( $T < 2.17\text{K}$ ) での超流動の現象が観測されてきた。

熱浴と拡散的に接している相互作用しないボーズ粒子の系を考えよう。ボーズ粒子は全て同種粒子と考える。1個の軌道が1個の粒子に占有されたエネルギーを  $\epsilon$  という。いくつでも同じ軌道に入れるからここに  $N$  個入ればエネルギーは  $\epsilon N$  である。

1個の軌道を系としてあつかい、それ以外を熱浴とみなせば状態和は

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \exp(-N\epsilon/\tau) = \sum_{N=0}^{\infty} (\lambda \exp(-N\epsilon/\tau))^N$$

$x = \lambda \exp(-N\epsilon/\tau)$  として熱浴を無限に大きくしたとして考えれば

$$Z_b = \sum_{N=0}^{\infty} x^N = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - \lambda \exp(-\epsilon/\tau)}$$

軌道を占有している粒子数の熱平均はこれから

$$f(\epsilon) = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log Z_B = -x \frac{d}{dx} \log(1-x) = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\epsilon/\tau) - 1}$$

よって  $\lambda = \exp(\mu/\tau)$  だったから

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/\tau) - 1}$$

となる。これをボーズ・アインシュタインの分布関数 (Bose-Einstein distribution function) という。

### 3.11 古典極限

前節の2つの統計は量子論を用いて説明されているが占有率の熱平均  $f(\epsilon)$  は次のように2つの統計を含めて表現できる。

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp((\epsilon - \mu)/\tau) \pm 1}$$

1 見るとこの中に  $\hbar$  はないように見える。従って分母の  $\pm 1$  が無視できるくらいに  $\exp((\epsilon - \mu)/\tau)$  が大きな極限ではボーズ粒子もフェルミ粒子も区別がつかないということになり、これが古典極限とみなされる。

この時、

$$\epsilon - \mu \gg \tau = k_B T$$

であり、

$$f(\epsilon) = \exp(-(\epsilon - \mu)/\tau) \tag{3.32}$$

である。しかし、 $k_B T$  が大きければ図のように  $\epsilon - \mu$  が小さく並べ方による違いが出てくる。逆であれば  $\epsilon - \mu$  は個性が持てない。

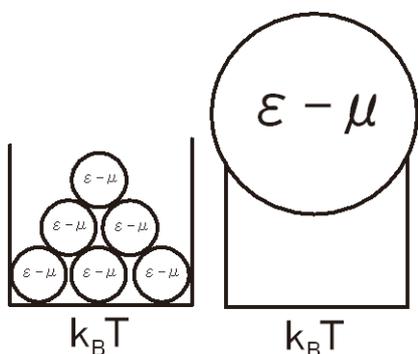


図 3.18:  $k_B T$  が十分大きい場合は箱の中に並べ方が生じる。

### 3.12 基本量

占有率の熱平均を関数  $f(\epsilon)$  で求めることができると、これから熱力学の諸量が極めて明快に決まる。個性を無視した統計的な扱いは興味あることに量子論と古典論とを同じように扱うことができる。この様子を見ていこう。

#### 3.12.1 化学ポテンシャル

前節において実際には  $\mu$  が  $\hbar$  を含む。系内の原子の総数  $N$  は式 3.32 から

$$N = \langle N \rangle = \sum_s f(\epsilon_s) = \lambda \sum_s \exp(-\epsilon_s/\tau)$$

つまり全ての軌道  $s$  に対する分布関数の和をとると粒子数に等しいとすると化学ポテンシャルが得られる。自由粒子の軌道は1つの粒子の分配関数  $Z_1$  に等しかった。よって

$$N = \lambda Z_1$$

とかける。式 3.18 から

$$N = \lambda Z_1 = \lambda n_Q V$$

よって

$$\lambda = \frac{N}{V} / n_Q = n/n_Q \quad (3.33)$$

であり、 $\lambda$  は量子濃度  $n_Q$  を単位とした粒子数である。

また量子体積を

$$V_Q \equiv 1/n_Q$$

とすれば  $\lambda$  は量子体積  $V_Q$  中の原子の数に等しい。よって  $n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$  として

$$\lambda \equiv \exp(\mu/\tau) = n/n_Q$$

古典的領域になる場合は  $n/n_Q \ll 1$  のように希薄な場合である。

ここでは原子間の相互作用は無視している。しかし、希薄であるとしても多粒子系である。

ドブロイ波長程度に粒子が存在するという器と物とのスケール感覚が重要である。

波動関数の重なりを統計ではスカラー的に処理している。

干渉性ということではこの領域についてはさらに考察がいる。

この式から、理想気体の化学ポテンシャルは  $n_Q$  と式 3.33 から

$$\begin{aligned} \mu &= \tau \log(n/n_Q) \\ &= \tau \left( \log N - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log(2\pi\hbar^2/M) \right) \end{aligned}$$

であり、量子論的な効果が和として最終項についている。

### 3.12.2 自由エネルギー

化学ポテンシャルは、自由エネルギーからも次のようにして求めることができた。

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

よって

$$\begin{aligned} F(N, \tau, V) &= \int_0^N dN \mu(N, \tau, V) \\ &= \tau \int_0^N dN \left( \log N - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log(2\pi\hbar^2/M) \right) \end{aligned}$$

ここで公式

$$\int dx \log x = x \log x - x$$

を用いると

$$\begin{aligned} F &= N\tau \left( \log N - 1 - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log(2\pi\hbar^2/M) \right) \\ &= N\tau (\log(n/n_Q) - 1) \end{aligned} \quad (3.34)$$

と、改めて書き直すことができる。自由エネルギーは濃度、温度が増加すると、増加することがわかる。

### 3.12.3 圧力

自由エネルギーが与えられると圧力は

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N}$$

のように求まる。したがって式 3.34 を用いれば

$$p = N\tau/V$$

でありこれは理想気体の状態方程式である。

### 3.12.4 内部エネルギー

関係式

$$F = U - TS$$

を用いれば

$$\begin{aligned} U = F + \tau S &= F - \tau \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} \\ &= -\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{F}{\tau} \right)_{V, N} \end{aligned}$$

したがって式 3.34 を用いれば

$$F = N\tau \left( \log N - 1 - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log(2\pi\hbar^2/M) \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{F}{\tau} \right)_{V, N} = -\frac{3}{2} \frac{N}{\tau}$$

だから

$$U = \frac{3}{2} N\tau$$

となり、理想気体の内部エネルギーの式が得られた。

### 3.12.5 エントロピー

エントロピーも自由エネルギーとの関係式から

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N}$$

したがって式 3.34 を用いれば

$$F = N\tau \left( \log N - 1 - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log(2\pi\hbar^2/M) \right)$$

$$S = N [\log(n/n_Q) + 5/2] \tag{3.35}$$

であり、これは式 3.29 のサックル・テトロードの式である。  
濃度が一定であればエントロピーは単純に粒子数に比例している。

### 3.12.6 熱容量・気体定数

一定体積であればエントロピーと温度のみで

$$C_V \equiv \tau \left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_V \quad (3.36)$$

とかけた。そこで式 3.35 より結局、温度の 2 階導関数だから

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{3}{2} N \log \tau + \dots \right) = \frac{3N}{2\tau}$$

これから粒子数が 1 モルであれば  $R$  を気体定数として

$$C_V = \frac{3}{2} N = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R$$

のように単原子理想気体の定積モル比熱が求まる。

また、定積であれば

$$\tau dS = dU$$

であったから

$$C_V = \tau \left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial \tau} \right) \quad (3.37)$$

である。

同様に定圧の場合も

$$C_p \equiv \tau \left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_p$$

であるが熱力学恒等式

$$\tau dS = dU + p dV$$

を用いると理想気体の状態方程式  $pV = N\tau$  を用いて

$$\begin{aligned} C_p &= \tau \left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right) = \left( \frac{\partial U}{\partial \tau} \right) + p \left( \frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p \\ &= C_V + N = \frac{5}{2} N \end{aligned}$$

1 モル単位を使えば次のマイヤーの関係式になる。

$$C_P = C_V + R$$

## 4 物性論基礎

はじめて高校の授業で分散の説明を聞いたときにとっても不思議な感覚になった。

高校時代、読み始めた相対論の入門書にある相対論の光速一定の原理を信じていたところに、物質中では光の速さは振動数に応じておそくなると教えられたわけである。それは光が原子などと相互作用するのでエネルギーを失い、運動エネルギーが減少するので速度がおそくなると説明をうけた。

これは当時、疑問の嵐になった。もともと光に質量はない。どうやって速度を失うのか。

$$p = \hbar k \simeq mv$$

のようにふるまうのか。その疑問を解決していくには、分散がどうして生じるかを知る必要がある。

ここでは、まず、光子ではなくて、音響子（フォノン）と原子との相互作用が分散をつくる過程を学ぶ。

これらは定常波が物質内に生じ、これから群速度が生まれる。これは質量のないところに質量があるような振る舞いをつくる。前章では空洞内の電磁波について見てきたが、ここでは物質中での光がどのようにふるまうのかを考察する。

## 4.1 固体物理基礎

### 4.1.1 量子化

自由電子モデルから固体物性の簡単な復習をする。ポテンシャルをゼロとするとハミルトニアンは

$$H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$$

とし、スピンの波動関数を  $\phi_\sigma$  とすると電子の固有関数は波数  $\mathbf{k}$  とスピン  $\sigma$  で決まるので

$$\psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \phi_\sigma$$

とかく。固有エネルギーはスピンには無関係で

$$E_{\mathbf{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

となる。一辺が  $L$  の体積を考え、この中に  $N$  個の電子があるとすると量子化は境界条件を課すことでおこなわれる。高校で学習した波の干渉条件と同じく

$$k_i = 2\pi n_i / L \quad (4.1)$$

とかける。これは  $\lambda = 2\pi/k$  だから境界の長さが波長の整数倍

$$L = n\lambda$$

と同じである。つまり量子力学の基礎は空間の連続性と一様性の下で波数が量子化されることにある。逆に時空間の連続性がこの量子化と関係している。我々がある物理量を観測するということは状態ベクトルの固有値を得るということであり、この状態ベクトルは位相をもって広がっているわけであるが固有値と同時にこの位相を観測することができない。つまり、観測値を得ること、連続性を保つことのためには数をつくる量子化が必要になる。

### 4.1.2 量子閉じ込め効果

フーリエ変換で結ばれる波数空間と距離空間の対応が物性論を考える重要な視点になる。

量子論では1つの状態空間を波数で代表させ、体積1つの状態の体積を

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (4.2)$$

として波数空間の体積

$$(dk)^3$$

に対して状態数が

$$\frac{(dk)^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V dk^3}{(2\pi)^3} \quad (4.3)$$

で与えられる。式4.2はホモロジー  $\mathcal{H}$  で記述されるべきもので後に考察する。

この係数が数として与えられれることで量子力学は単純になり、 $k$  空間の量子化と距離空間のエネルギー固有値が対応される。

$$E = \hbar^2 \frac{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}{2m}$$

が量子化される。例えば電子が体積  $L^3$  の中のどこかにあるとする。この箱の1辺  $z$  方向を非常に短くすると式4.1から

$$k_z = 2\pi n_i / L_z$$

と整数  $n$  で表されることになる。しかし、これは  $k_z$  の値が  $L_z$  が小さいと非常に大きくなることを表している。これは取りうる運動エネルギーの固有値間隔が非常に広がることになる。もし、 $L_z$  がちょうど原子1枚の厚さであると電子は  $z$  方向に動くことができない。よって基底状態では

$$E_{z,0} = 0$$

の固有値のみで占められ、他に遷移できないことになる。このように資料サイズが非常に小さいとエネルギーの固有値の量子化が表れる現象を量子閉じ込め効果 (quantum confinement) という。

この効果でとびとびに生じた固有状態をサブバンド (subband) と呼ぶ。

ただし、この量子化には不確定性原理が本質的に働いていることを考慮しないとけない。

場所を特定することで位置の揺らぎを小さくし、運動量が固定できなくなる。これは波数が広がりを持つことと同じである。

### 4.1.3 フェルミ準位

もし、絶対温度であればパウリの排他律から電子はきれいに低い準位から順番に軌道を埋めることになる。この時、波数  $k$  は先にみたようにエネルギーの最大値に対応して最大値が存在する。

この最大値がフェルミ波数  $k_F$  (Fermi\_wave\_number) ということになる。

電子数が  $N$  であれば、スピン自由度を2として式 4.3 より、波数をカウントすると

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \theta(k_F - k) = 2 \int \frac{V d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \theta(k_F - k) \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk = V \frac{k_F^3}{3\pi^3} \end{aligned} \quad (4.4)$$

この計算に際しヘヴィサイドのステップ関数を用いた。  $k_F > k$  で足し合わせるためである。

電子密度を

$$n = \frac{N}{V}$$

として式 4.4 は

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

となる。また、フェルミ速度、フェルミエネルギーは

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

で定義できる。波数空間では占有状態が半径  $k_F$  の球であると考え、これをフェルミ球 (Fermi sphere)、その表面をフェルミ面 (Fermi surface) という。

Fermi 準位以下の全エネルギーの和  $U$  は

$$U = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \theta(k_F - k) = 2 \int \frac{V d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \theta(k_F - k) = \frac{3}{5} N E_F$$

つまり電子の平均自由エネルギーはフェルミエネルギーの 60% ほどである。

しかし、有限温度では電子は熱的に励起され、平衡状態になる。この時電子は前節のフェルミ-ディラック統計に従う。

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}, \quad \left( \beta = \frac{1}{k_B T} \right)$$

従って有限温度では下図のようになめらかな曲線に遷移する。

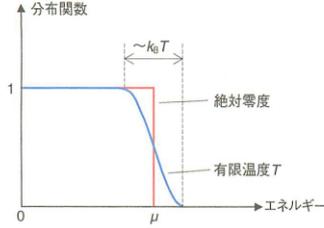


図 3.1 | フェルミ-ディラック分布関数  $f(E, T)$  の振舞い  
絶対零度 (0K) と有限温度  $T$  について示した。有限温度では分布関数が  $k_B T$  程度の幅  
の間で 1 から 0 まで変化するため、これがフェルミ面の「ぼけ」を生じさせる。

図 4.1: トポロジカル絶縁体入門 安藤陽一 2014

誤解がないようにしたいがこの化学ポテンシャルをフェルミ準位 (Fermi\_level) という。

絶対零度でフェルミ準位とフェルミエネルギーは一致するが、有限温度ではフェルミ準位は化学ポテンシャルの統計に従うので異なるのが普通である。

#### 4.1.4 状態密度

エネルギー幅  $dE$  の中に単位体積あたり何個 ( $N$ ) の固有状態が含まれるかは状態密度を  $\rho(E)$  として、

$$N = \rho(E)dE$$

で表される。これから状態密度が

$$\rho(E) = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{N}{V} \right) = \frac{\partial n}{\partial E}$$

で定義される。よって 3 次元であれば式 4.4 から  $k_F = \sqrt{2mE_F}/\hbar$  として

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2mE_F)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}$$

だから

$$\rho(E) = \frac{\partial n}{\partial E} = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}$$

であり、2 次元であれば  $N = \frac{S}{2\pi} k_F^2$

$$n_{2D} = \frac{mE}{\pi\hbar^2}$$

だから

$$\rho_{2D}(E) = \frac{\partial n_{2D}}{\partial E} = \frac{m}{\pi\hbar^2}$$

であり、1 次元の場合は  $N = \frac{L}{\pi} k_F$  だから

$$n_{1D} = \frac{\sqrt{2mE}}{\pi\hbar}$$

$$\rho_{1D}(E) = \frac{\partial n_{1D}}{\partial E} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}$$

#### 4.1.5 逆格子

結晶の中には周期的なポテンシャルが存在する。従って

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$$

を満たす  $\mathbf{R}$  が存在する。このような  $\{\mathbf{R}\}$  を結晶のブラベー格子 (Bravais\_lattice) という。この場合、1 周期内の物性を考えれば他は繰り返しになる。これを単位胞とよぶことがある。結晶の次元により、正方格子、斜格子、六方格子など覆うの対称性があり、結晶の分類がなされている。

どの場合もブラベー格子  $\{\mathbf{R}\}$  があたえられると次のような逆格子ベクトル (reciprocal\_lattice\_vector)  $\mathbf{G}$  の集合  $\{\mathbf{G}\}$  が一意に決まることが知られている。

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$$

これはフーリエ変換ができることを表し、次のような展開が可能である。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

となる。単位胞において 3 次元のブラベー格子は  $n$  個の基本並進ベクトルで表され、

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{r}_1 + n_2\mathbf{r}_2 + n_3\mathbf{r}_3$$

の形にかけると、この時、対応する逆格子ベクトルこの基本並進ベクトル  $\mathbf{g}_i$  は動標高のように

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3}{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3}, \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{r}_3 \times \mathbf{r}_1}{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3}, \quad \mathbf{g}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3}$$

この時、

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

が成り立つ。これによりフーリエ変換で  $\mathbf{r}, \mathbf{g}$  が結ばれる。逆格子ベクトルは

$$\mathbf{G} = j_1\mathbf{g}_1 + j_2\mathbf{g}_2 + j_3\mathbf{g}_3 \quad j_1, j_2, j_3 \text{ as integer}$$

この時、次のように内積をとれば基底がスカラーに変換され

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(j_1n_1 + j_2n_2 + j_3n_3)$$

となるので必ず、 $2\pi$  の整数倍になる。逆格子ベクトルが逆格子空間における格子点を与える。

この空間の単位胞が第一ブリルアンゾーンになるわけである。つまり、原点とその周りの格子点を結ぶ線分の垂直 2 等分面で囲まれた領域である。

## 4.2 ブロッチ空間

結晶中であれば周期的な境界条件が成り立つ。しかし、結晶中でなくとも、この条件は本質的な側面を持ち、重要であるので復習をしておく。

まず、シュレディンガー方程式を

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

と置く、前節でのブラベー格子ベクトルを  $\mathbf{R}$  として、

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \tau_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

ここで規格化の条件から

$$\tau_{\mathbf{R}} = e^{i\theta_{\mathbf{R}}}$$

となる必要がある。つまり、指数の肩にブラーベクトルが関与するので

$$\tau_{\mathbf{R}_1} \tau_{\mathbf{R}_2} = \tau_{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2}$$

位相は回転を表すから

$$\theta_{\mathbf{R}_1} + \theta_{\mathbf{R}_2} = \theta_{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2}$$

これから  $\theta$  は次のようにはかけないといけない。

$$\theta_{\mathbf{R}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$$

よって

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$$

が成り立つことになり、これをブロッホの定理 (Bloch's theorem) という。またこれを満たす、周期  $\mathbf{R}$  の関数を  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  とすると

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

とおけるので

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \end{aligned}$$

となるから  $\mathbf{r} + \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{r}$  だから

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

である。これをブロッホ関数という。右辺の関数  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  があるのでこれを  $r_i$  で足し合わせれば  $\mathbf{k}$  空間の関数が得られる、フーリエ変換になる。

#### 4.2.1 エネルギースペクトル

実際にブロッホ関数を逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  を用いて次のように展開する。

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

これはフーリエ展開である。シュレディンガー方程式は波動方程式なので、これを用いて解くことが可能になる。式 4.5 より

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} - E \right) \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} = 0$$

と変形できる。 $\mathbf{G}$  に関する総和は  $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G} - \mathbf{G}'$  としても変わらないから

$$\sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{G} - \mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

となるので結局  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$  は2階微分とかかり、共通因子として落とせることになる。

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E\right) u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = 0$$

いわばこれは波の定常波解であり、多くの波動の重ね合わせである。そこで、この式を満たす解の集合が  $\{u_{n,\mathbf{G}}(\mathbf{k})\}$  で与えられる。この固有関数と対応する固有値が  $E_n(\mathbf{k})$  である。この整数  $n$  をバンドインデックス (band\_index) という。

さらに  $\mathbf{G} - \mathbf{G}' = \mathbf{G}''$  とおくと

$$\sum_{\mathbf{G}''} \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right) \delta_{\mathbf{G}''\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}''} \right] u_{\mathbf{G}''}(\mathbf{k}) = 0$$

と変形できるので

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right) \delta_{\mathbf{G}''\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}''} = 0$$

である。これは行列成分を持つのでこれからエネルギースペクトルの集合を  $\{E_n(\mathbf{k})\}$  を考えることができる。また、この式は適当な逆格子ベクトルを  $\mathbf{K}$  として  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K} + \mathbf{k}$  と置き換えると

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K} + \mathbf{G})^2 - E \right) \delta_{\mathbf{G}''\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}''} = 0$$

となるが置き換え、 $\mathbf{G}' = \mathbf{K} + \mathbf{G}$ ,  $\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{G}''$  でさらに置き換えれば

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - E \right) \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) + V_{\mathbf{G}'-\mathbf{K}'} = 0$$

であり、最初の形に戻る。つまり、周期性があり、エネルギースペクトルは第一ブリルアンゾーンで考えればよいことになる。

#### 4.2.2 絶縁体と金属

量子的に閉じ込められた物質は離散的な固有エネルギーを持つことになる。これは現実には非常におおきなポテンシャルエネルギーがあり、電子が束縛されているということである。しかし、現実の金属中では原子は無数個の固有エネルギー状態があり、さらにこれらが多くの重ね合わせによりバンドが作られる。これらは順に  $n$  でインデックスされ、全体がエネルギースペクトルをつくる。これをバンドインデックス (band\_index) という。原子が電場中におかれると、電子がエネルギーを得て遷移しようとする。しかし、準位の低いところはパウリの排他律により動くことができない。価電子のバンドにいる準位に運動量の変化が伝わることになる。しかし、上の状態に遷移しようとしてもバンド間にギャップがあると遷移ができず、結局運動量に変化がおきない。この状態が絶縁体である (バンド絶縁体 (band\_insulator))

これに対し、金属はフェルミ準位がバンド内にあり、励起されれば次の準位に遷移が可能になる。一方で電子がスピンをもっていて、1つの準位に2つ占有することを許すのでおおざっぱには単位ゾーンあたりに電子が奇数個であれば金属になる。

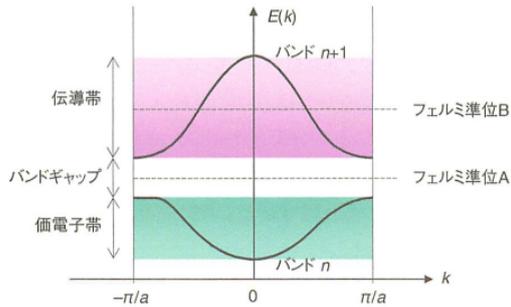


図 3.3 | 絶縁体と金属の概念図

フェルミ準位がバンドギャップの中にあれば絶縁体、バンドの中にあれば金属である。

図 4.2: トポロジカル絶縁体入門 安藤陽一 2014

### 4.2.3 強束縛近似

金属結合では例えばアルカリ金属では各原子が 1 個の電子を出し合って結合し、伝導電子が非局在して広がる。結晶格子の格子点に陽イオンが存在し、周期的なポテンシャルをつくると考えられる。

そこで単純に陽イオンの深い井戸型ポテンシャルに電子が束縛された状態を考え、ヒュッケル近似 (Huckel\_approximate) という手法を以下で紹介する。

この近似では 2 個の原子が単一の  $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  のみで考える。系のハミルトニアンを  $H$  とし、

$$|\psi\rangle = a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle$$

と状態を表すと、エネルギー固有値は

$$\langle 1|H|1\rangle = \epsilon_1, \quad \langle 2|H|2\rangle = \epsilon_2$$

とする。また、電子が 2 つの原子を飛び交う場合はトンネル行列要素 (tunnel matrix element) といい

$$\langle 1|H|2\rangle = t, \quad \langle 2|H|1\rangle = t^*$$

とおく。また、

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

とすればハミルトニアンの行列表示は

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & t \\ t^* & \epsilon_2 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

となる。2 つの状態は重なりがなく、

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$$

また、

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$$

も成り立つ。ここでシュレディンガー方程式

$$(H - E)|\psi\rangle = 0$$

を用いると式 4.6 から

$$\begin{aligned} (\epsilon_1 - E)a_1 + t^*a_2 &= 0 \\ t a_1 + (\epsilon_2 - E)a_2 &= 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

これを  $a_1, a_2$  の連立方程式とみなし、解が存在するために行列式をとると

$$E^2 - E(\epsilon_1 + \epsilon_2) + \epsilon_1\epsilon_2 - |t|^2 = 0$$

よって

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2}\right)^2 + |t|^2}$$

が得られ、 $E_+$  を結合状態 (bonding state) といひ、 $E_-$  を反結合状態 (antibonding state) という。これらが図のように電子の束縛状態を表す基本パターンとなる。

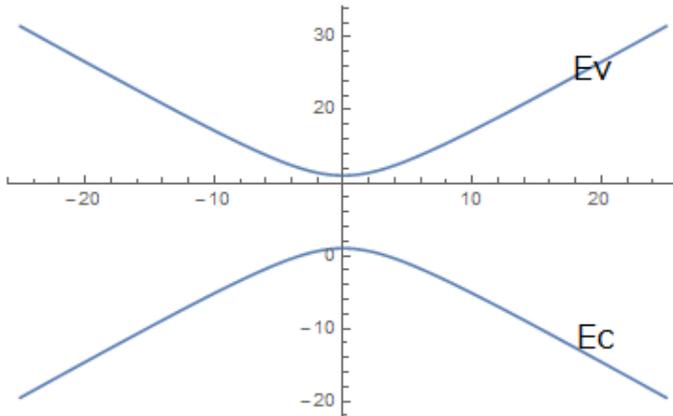


図 4.3: エネルギー差が 0 だと原点でバンドが交差する。

これは双曲線のグループで、もし  $t^2$  の前の符号を負に変えれば次のように閉じた曲線になる。

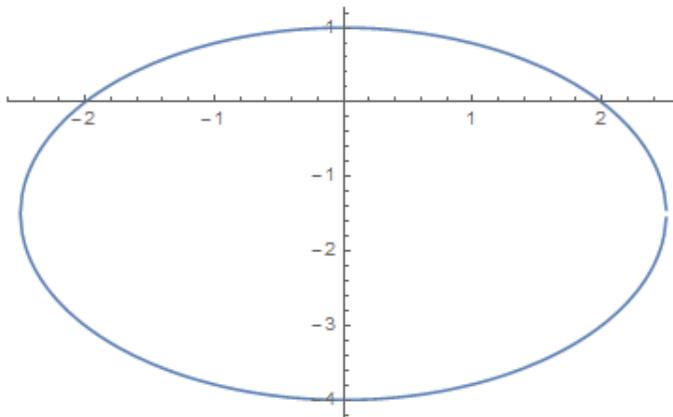


図 4.4:

次に、このヒュッケル近似を  $N$  個のモデルに拡大する。

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N a_j |j\rangle$$

とする。簡単にするためには原子間の相互作用は隣のみ考えることにする。すると行列表示は次のようにかける。

$$\langle j|H|j\rangle = \epsilon_j, \quad \langle j+1|H|j\rangle = t_j, \quad \langle j|H|j+1\rangle = t_j^*$$

ここでチェーンの端に周期的境界条件を考え、次の同一視をおこなう。

$$N + 1 \rightarrow 1, 0 \rightarrow N$$

すると式 4.7 は

$$(\epsilon_j - E)a_j + t_{j-1}a_{j-1} + t^*a_{j+1} = 0$$

ここで結晶が全て同一原子からなるとすると

$$\epsilon_j = \epsilon, t_j = t$$

とする。さらに、 $a_j$  について

$$a_j = Ac^j$$

とすれば、この式は

$$\epsilon - E + \frac{t}{c} + t^*c = 0$$

となる。さらに  $|\psi|^2$  が発散しないためには  $|c| = 1$  とすると

$$c = e^{i\theta}$$

とかけないといけない。 $t$  は実数とすると

$$\begin{aligned} \epsilon - E + t(e^{i\theta} + e^{-i\theta}) &= 0 \\ 2t \cos \theta &= E - \epsilon \end{aligned} \quad (4.8)$$

周期的境界条件  $a_{N+1} = a_1$  が成り立つとすると

$$e^{iN\theta} = 1$$

これから

$$\theta = \frac{2\pi n}{N}, \quad (n = 0, 1, \dots, N-1)$$

逆格子空間では

$$k_n = \frac{2\pi n}{Na}$$

に対応するから式 4.8 は

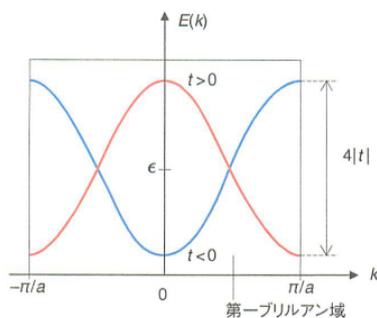
$$E_n(k) = \epsilon + 2t \cos(k_n a) \quad (4.9)$$

となり、特に

$$k_n = \frac{n\pi}{a}$$

で分散が最大になる。

これが複数の原子の影響であることに留意する。1つの原子では1つの状態しかとれなくても複数周期的に存在すると固有状態の重ね合わせができるよになり、図のように  $4|t|$  の広がりをもつことになる。



強束縛近似の解として得られた式 (3.67) のエネルギー分散

図 4.5: トポロジカル絶縁体入門 安藤陽一 2014

速度が

$$v = \frac{\partial E}{\partial k}$$

であることを考えればこれは分散を持つことになる。このような広がりを持った固有状態がエネルギーバンド (energy\_band) である。

#### 4.2.4 有効質量

特にバンドの端において電子がどのような運動をするかを考えることが多い。この時、有効質量という考えが有効になる。ここでは簡単に1次元チェーンモデルで考える。遷移要素  $t < 0$  の場合を考える。バンドの底が  $k = 0$  の状態だから、この付近では式 4.9 から

$$E \sim \epsilon - 2|t| + |t|a^2k^2$$

と近似できる。ここで天下りの的に

$$E_0 \equiv \epsilon - 2|t|, \quad m^* \equiv \frac{\hbar^2}{2|t|a^2}$$

とすれば

$$E \sim E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

と書くことができる。これは自由電子のモデルと同じである。 $k = 0$  のバンド曲率を計算すると

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d^2 E}{dk^2} \right]_{k=0} &= \left[ \frac{d^2}{dk^2} \{ \epsilon + 2t \cos(ka) \} \right]_{k=0} \\ &= \left[ -2ta^2 \cos(ka) \right]_{k=0} \\ &= -2ta^2 \end{aligned}$$

つまりこれは先の有効質量に反比例している。逆にバンド曲率の逆数が有効質量 (effective\_mass) と呼び、曲率が大きいほど、いいかえると有効質量が小さいほどこの電子は動きやすいことになる。

負の質量は考えないように正で定義するのが普通である。また  $t > 0$  の時は正孔を表す。

$$\text{hole} : m^* = \hbar^2 \left\{ - \left[ \frac{d^2 E}{dk^2} \right]_{k=0} \right\}^{-1} \quad (t > 0)$$

$$\text{electron} : m^* = \hbar^2 \left\{ \left[ \frac{d^2 E}{dk^2} \right]_{k=0} \right\}^{-1} \quad (t < 0)$$

#### 4.2.5 ブロツホ電子

$n$  番目のバンド電子がブロツホ関数  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  を用いて記述され固有値  $E_n(\mathbf{k})$  のエネルギーを持つ。

このような電子がブロツホ電子 (Bloch\_electron) である。ブロツホ電子は結晶運動量 (crystal momentum)  $\hbar\mathbf{k}$  を持つ。

ただし、第一ブリルアンゾーンで考えることにする。

この時単純にローレンツ力を受けて、電子が運動したとして古典的な運動方程式は

$$\frac{d}{dt}(\hbar\mathbf{k}) = -e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n \times \mathbf{B} \right) \quad (4.10)$$

であり、この時の群速度は位相速度  $\omega/k$ 、ではなく、 $\partial\omega/\partial k$  であるから

$$\mathbf{v}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$$

である。

ここでフェルミエネルギーが伝導体の底  $E_C$  の近くにあるような縮退のある半導体モデルを考える。エネルギー固有値  $E_c$  の波数は  $\mathbf{k}^0$  とかく、この付近でエネルギーの分散を

$$\begin{aligned} E_n(\mathbf{k}) &= E_C + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (k_i - k_i^0)(k_j - k_j^0) \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j} + \dots \\ &= E_C + \frac{\hbar^2}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}^0) \cdot \frac{1}{M_e^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}^0) + \dots \end{aligned}$$

のように展開する。ただし、有効質量テンソルの逆テンソルとして

$$\left( \frac{1}{M_e^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E_n$$

とする。この時、

$$\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \simeq 2 \cdot \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{M_e^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}^0)$$

となるので

$$\mathbf{v}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \simeq \frac{\hbar}{M_e^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}^0)$$

この近似でこの系の運動量が

$$M_e^* \cdot \mathbf{v}_n \sim \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}^0)$$

となる。よって運動方程式が

$$M_e^* \cdot \frac{d\mathbf{v}_n}{dt} \simeq -e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n \times \mathbf{B} \right)$$

となる。これが伝導帯の底にあるプロットホ電子の運動を表すと考えられる。

次にフェルミエネルギーが価電子帯の上端  $E_V$  の近くにある場合を考える。図 4.3 のように  $E_c$  に対して、2次導関数の符号が変わるので

$$\left( \frac{1}{M_e^*} \right)_{ij} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E_n$$

となり、以下行列  $\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_i \partial k_j}$  の固有値は全て負になる。よって運動方程式は

$$M_e^* \cdot \frac{d\mathbf{v}_n}{dt} \simeq +e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n \times \mathbf{B} \right)$$

となり、これは正の電荷を持つ正孔 (hole) のが自由電子としてふるまっていることを表す。

#### 4.2.6 ランダウ量子化

一般に金属薄膜のようにある方向、例えば  $z$  方向を非常に小さくすると、2次元電子系がつくられ、 $z$  方向には量子化される。

ここで2次元の自由粒子が  $L_x \times L_y$  の矩形の中に取り込み、面に垂直に磁場をかけることを考えよう。この時のハミルトニアンは次のように自由粒子から運動量を置き換えることで求められ、

$$H(p_x, p_y) = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2$$

とあける。磁場が  $z$  方向にかかっているのでベクトルポテンシャルは

$$\mathbf{A} = (0, B_x, 0)$$

を選ぶと次のように  $z$  成分を含まない形になる。

$$H(p_x, p_y) = \frac{1}{2m} \left( p_x + \left( p_y - \frac{e}{c} Bx \right)^2 \right)$$

また、この形は位置  $y$  座標を持たないので  $p_y$  は  $H$  と可換である。すなわち  $y$  方向の運動量は保存される。よって  $y$  方向は次のような平面波解が得られる。

$$\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} e^{ik_y y} \phi_{k_y} \quad (4.11)$$

$H$  を演算子で表すと

$$\begin{aligned} H(p_x, \hbar k_y) &= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{e^2 B^2}{2mc^2} \left( \frac{\hbar c k_y}{eB} - x \right)^2 \\ &= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{m\omega_c^2}{2} (x - X)^2 \end{aligned}$$

という、古典的な単振動モデルに書き表わされる。ただし、

$$\begin{aligned} \omega_c &= \frac{eB}{mc} \\ X &= \frac{\hbar c k_y}{eB} = l_B^2 k_y, \quad \left( l_B = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}} \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

である。

よって波動関数は 1 次元調和振動子の一般解を利用することができて、一般にエルミート関数で定義される。

$$\phi_n(x) = \left( \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi} l_B} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}(x/l_B)^2} H_n \left( \frac{x}{l_B} \right)$$

従って 2 次元系では式 4.11 から下図のような

$$\psi_{n,X}(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} e^{i(X/l_B^2)y} \phi_n(x - X)$$

が得られる。

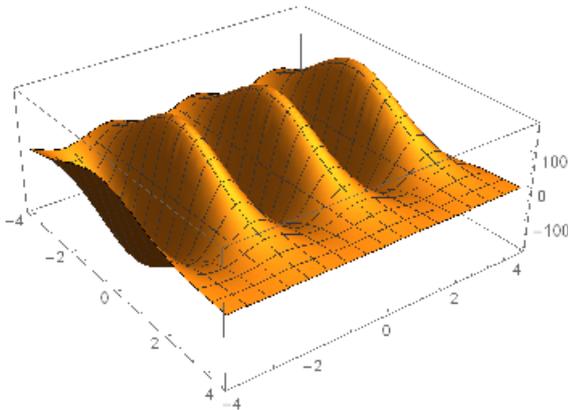


図 4.6: 重ね合わされた波動関数

また、エネルギー固有値も調和振動子と同じになり

$$E_n = \hbar\omega_C \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

という離散的な値になる。これをランダウ量子化 (Landau quantization) という。

この値は調和振動子の原点  $X$  に依存せず、いかえれば、 $X$  の数だけ縮退しているといえる。この縮退度は次のように求めることができる。図のように  $y$  方向に量子化されているので

$$k_y = \frac{2\pi m_y}{L_y}, \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

ただし、振動数する  $x$  は

$$0 < x < L_x$$

に制限されているから、同じように  $X$  も制限される。よって式 4.12 から

$$l_B^2 \frac{2\pi m_{max}}{L_y} = X_{max} = L_x$$

で関係する。書き換えれば

$$m_{max} = \frac{L_x L_y}{2\pi l_B^2}$$

が縮退度である。これは 2 次元角運動量の位相体積中に含まれる基本体積 ( $\pi l_B^2$ ) の半分である。したがって 2 次元電子の総数を  $N_e$  とすると充填率 (filling\_factor) が

$$\nu \equiv \frac{N_e}{m_{max}} = 2\pi l_B^2 \frac{N_e}{L_x L_y} = 2\pi l_B^2 n_{2D}$$

ただし 2 次元電子密度を

$$n_{2D} \equiv \frac{N_e}{L_x L_y}$$

で定義した。

### 4.3 フォノン

結晶中の粒子は真空中にはない相互作用をする。この力はあたかも新しい質量を生じたような働きをして、真空中では一定であった波の速さに違いを生む。これを都合よく説明する考えかたとして結晶内の格子振動を粒子のようにあつかうフォノンの考え方が登場した。

実際に仮想的な質量を持ち、結晶内の粒子と相互作用する。これは結晶内の対称性の影響を受け、波動として境界条件を満たす要請を受ける。量子論では真空中の自由粒子でも同じように波動として境界条件の影響を受ける。逆に真空中の粒子の存在は目に見えない格子を実現させている関連が示唆され、量子論を深める上で今や古典的になったこのフォノンの考えは学ぶ必要のある分野である。

#### 4.3.1 ブリルアンゾーン

はじめに基本格子が 1 個の原子を含む単結晶を考える。

この時、格子振動は横成分 2、縦成分 1 の 3 つのモードがあり、線型的な弾性応答をすると考える。

この振動のエネルギーは他に伝播する。そこで様々な相互作用をするわけであるが、その担い手は次ようなものがある。

- 電子：→ 電磁場
- フォトン：↔ 光子場、電磁場
- フォノン：↔ 弾性場
- プラズモン：電子の集団的な波動：電場
- マグノン：磁化の波動：磁場、電場

- ポーラロン：電子+弾性変形合成場
- 素励起：分極場

$s$  番目の変位を  $u_s$  で表し、原子 1 個に対応する力定数を  $C$  とすると 1 次元的に働く力  $F$  は弾性体と考えれば力の向きが変わることに注意して

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (4.13)$$

である。ただし、力定数は縦、横成分で異なるので注意する。  
原子の質量を  $M$  として運動方程式は

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(u_{s+1} - u_s - (u_s - u_{s-1})) \\ &= C(\Delta u_s - \Delta u_{s-1}) \\ &= C(\Delta s)^2 \left( \frac{\Delta^2 u_s}{(\Delta s)^2} \right) \end{aligned}$$

ここで、角振動数が  $\omega$  のものを考えると上式は波動方程式である。時間依存だけが分離できるとして、

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s$$

を満たす。この式の段階では  $u_s$  は単振動であり、1 つの振動で分散は見えない。  
ところが差分方程式として式 4.13 の解を求めると

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} - u_s - (u_s - u_{s-1})) \quad (4.14)$$

となる。これは隣接した粒子を考えているので 1 つの速度だけであったのが崩れ始める。  
ここで重要点は波数ベクトル（今後は波動ベクトルとも呼ぶ）を考えることである。  
これは波長を  $\lambda$  として波数に向きを持たせたベクトル量で

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{e}$$

で定義される。これにより量子論的には  $\hbar\mathbf{K}$  の運動量を波動に持たせることができる。  
これにより格子間隔  $a$ 、波動ベクトル  $K$  として上式の進行波解として周期的条件を課すことができるようになる。

つまり、格子間隔  $a$  での周期性がこの  $\hbar\mathbf{K}$  の運動量を作り出すことに重要な役割を担っているのである。  
これにより、次の具体的な解をつくることができる。

$$\begin{aligned} u_{s\pm 1} &= u \exp(iKa(s \pm 1)) \\ &= u \exp(isKa) \exp(\pm iKa) \end{aligned}$$

このときは隣接方向の波を仮定していることに留意する。  
これを式 4.14 に代入すると

$$\begin{aligned} -\omega^2 M u \exp(isKa) &= C u \{ \exp[i(s+1)Ka] + \exp[i(s-1)Ka] - 2 \exp(isKa) \} \\ \omega^2 M &= -C \{ \exp[iKa] + \exp[-iKa] - 2 \} \end{aligned} \quad (4.15)$$

となる。ここで正負の進行波の干渉に置き換わることに留意する。

$2 \cos Ka = \exp(iKa) + \exp(-iKa)$  を用いて

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \left(\frac{2C}{M}\right) (1 - \cos Ka) \\ &= \left(\frac{4C}{M}\right) (\sin^2(Ka/2)) \end{aligned} \quad (4.16)$$

という分散関係が得られる。これが分散を生み出す理論になる。

これから次の図のように第一ブリルアンゾーンが境界は  $K = \pm\pi/a$  にあることがわかる。

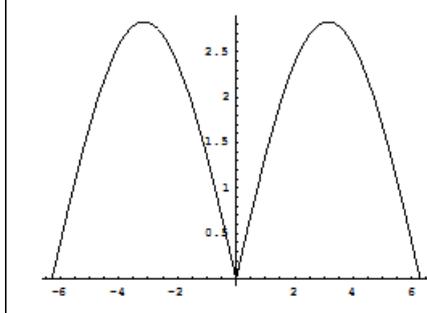


図 4.7:  $-\pi$  から  $\pi$  ままでが第一ブリルアンゾーンである。

ここで次の比をとると隣り合う原子面の比が  $s$  に無関係であることがわかる。

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{u \exp[i(s+1)Ka]}{u \exp(isKa)} = \exp(iKa)$$

周期関数であるから第一ブリルアンゾーンが

$$-\frac{\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$$

で決まる。さて、弾性連続体近似では

$$K_{max} \rightarrow \pm\infty (a \rightarrow \infty)$$

となった。しかし、ここでは第一ブリルアンゾーンの外側で無限になることはなく周期的に繰り返されるだけである。

逆格子ベクトルが

$$G = \frac{2\pi n}{a}$$

でおけたから変位の比は第一ブリルアンゾーンの外側でも次のように

$$K' = K - G$$

を考えれば

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \exp(iKa) = \exp(i2n\pi) \exp[i(Ka - 2n\pi)] = \exp(iK'a)$$

で表すことができる。また、 $K_{max} = \pm\pi/a$  のブリルアンゾーンの境界では  $u_s = u \exp(isKa)$  は進行波ではない。

散乱波と干渉し、定在波となるので

$$u_s = u \exp(\pm is\pi) = (-1)^s u$$

つまり各原子は反対位相で連動して運動する。波動は動けない。

これはブラッグ反射と同じ現象である。つまりブラッグの干渉条件を格子定数を  $d$  として

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

において  $\lambda = 2\pi/K$ ,  $\theta = \pi/2$ ,  $d = a$ ,  $n = 1$  の場合である。

### 4.3.2 分散関係

調和振動の場合  $C = M\omega^2$  とおけたのに対して、フォノンではここに分散関係が生じる。群速度が

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} \quad (4.17)$$

で表されたから式 4.16 から

$$\begin{aligned} v_g &= \frac{d}{dK} \left( \left( \frac{2C}{M} \right) (1 - \cos Ka) \right)^{1/2} \\ &= \left( \frac{Ca^2}{M} \right)^{1/2} \cos(Ka/2) \end{aligned}$$

であり、 $v_g$  は  $K = n\pi/a$  で確かに 0 になる。

つまりここではエネルギーの移動がないか、収支は 0 である。また、非常に長波長であって  $Ka \ll 1$  であれば

$$\omega^2 \sim \left( \frac{2C}{M} \right) \left( \frac{K^2 a^2}{2} \right) = \frac{CK^2 a^2}{M}$$

であり、音速が周波数に依存しない。これは

$$K = 2n\pi/a$$

でも同じようにいえる。原子の周期的な並びによりエネルギーのやりとりに不連続性ができてくる。アナロジーとして光速  $c$  を考えると面白い。

真空中では光速に分散が出ないのは媒質の長波長極限であってこの時、波数  $k$  について

$$c = \omega/k$$

である。格子振動ではこの時の  $\omega$  が

$$\omega^2 = \frac{C}{M}$$

である。

光子場ではこれに相当する格子が連続的に場にあることになるが通常の観測で  $C, M$  をみつけない

このしくみ仕組みがあるはずである。フォトン質量を運べない。

つまり周期的な格子点に沿って光子がいる時のみを我々は見ているわけである。

さらに式 4.17 は分散の微分関係でしか速度 (群速度) は決まらないことを示す。

この変換にフーリエ変換が必要で、原理的に不確定要因を含む。これは量子論の基本にも関係している。

### 4.3.3 力定数の決定

実際の金属モデルにもどり力定数  $C$  をいかに決定するかを考えよう。伝導電子が多くある金属ではこの力は 20 枚も離れた他の原子面にまで影響することがわかっている。式 4.16 からこの力の有効距離を見積もることができる。  $p$  を隣合う原子面の枚数としよう。すると力定数はその面内の和になると考えれば

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos(pKa))$$

と書き直すことができる。フーリエ変換のように両辺に  $\cos(rKa)$  を乗じて積分すると

$$\begin{aligned} M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK \omega_K^2 \cos(rKa) &= 2 \sum_{p>0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK (1 - \cos(pKa)) \cos(rKa) \\ &= -2\pi C_{p=r}/a \end{aligned}$$

となり、 $p = r$  の時のみ 0 ではない値をとる。よって次のように単原子格子構造において距離  $pa$  だけ離れた原子面に作用する力定数は

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK \omega_K^2 \cos(pKa)$$

となる。

#### 4.3.4 複数の原子を含む場合

基本格子ないに NaCl のように 2 つの原子を持つような場合には原子同士が相互作用するので複数のモードが生じる。分散関係に差ができて音響的、光学的分岐と呼ばれるモードがあり、さらに縦音響的 (LA)、横音響的 (TA) と縦光学的 (LO)、横光学的 (TO) の 4 種類が基本モードとしてある。

基本格子が  $p$  個の原子からできている時、各空間次元に沿って  $3p$  個のフォノン分岐がある。

この中身は  $3p - 3$  個の光学的分岐と 3 個の音響的分岐である。例えば基本格子に 2 個の炭素原子を含む Ge と KBr の分岐は 6 個で 1 つの LA と LO、2 個ずつの TA と TO がある。

これから自由度の数を数えると基本光子が  $N$  個あり、それぞれ  $p$  個の原子を含んでいれば全部で  $pN$  個の原子がある。これに空間自由度 3 をかけて  $3pN$  となる。

各々の分岐に許される  $K$  の値は 1 個のブリルアンゾーンに  $N$  個あるので音響モードでは LA と 2 つの TA の分岐には  $3N$  個のモードがあるので全部で  $3N$  の自由度が出る。残りの  $(3p - 3)N$  個が光学分岐の自由度になるはずである。

音響的分散関係と光学的分散関係の  $K$  空間の相グラフは下図のようになる。

これは第 2 部の Green 関数で周期的ポテンシャルでクローニツヒペニーのモデルを扱った時の分岐のしかたと同じで、極小、極大がモードで入れ替わっている。

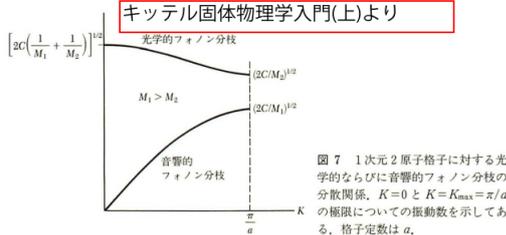


図 4.8: 光学フォノンと音響フォノンの分散関係

ここでは下図のように質量の異なる原子が等間隔にあり、力定数  $C$  で結ばれている場合を考える。ここでは原子面  $[111]$  方向や  $[100]$  方向のような対称的な方向のみを考え、最隣接面だけの相互作用を考えることにする。つまり、連続体の 1 次元近似で運動方程式は  $M_1(u_s)$ ,  $M_2(v_s)$  と位置変数を区別すると 2 種類の粒子について添え字のずれに注意し、

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + v_s - 2v_s) \quad (4.18)$$

である。

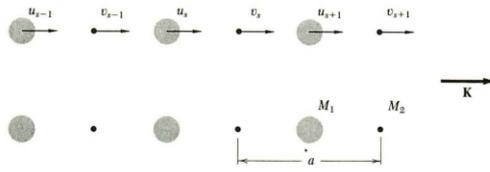


図 9 質量  $M_1$  および  $M_2$  の 2 原子結晶構造,  $M_1$  と  $M_2$  は隣接格子面間の力定数  $C$  で結ばれている.  $M_1$  の原子面の変位を  $u_{s-1}, u_s, u_{s+1}, \dots$  とし,  $M_2$  の方を  $v_{s-1}, v_s, v_{s+1}, \dots$  とする. 波動ベクトル  $K$  の方向の周期を  $a$  とする. 図中には原子を変位前の位置に示してある.

図 4.9: 隣接格子の波動

前節と同じように時間項を角振動数  $\omega$  で分離できる場合を考えると

$$u_s = u \exp(isKa) \exp(-i\omega t), \quad v_s = v \exp(isKa) \exp(-i\omega t) \quad (4.19)$$

は式 4.18 を満たすとして代入すると式次の連立 4.15 と同様にして方程式が得られる。

$$-\omega^2 M_1 u = Cv [1 + \exp(-iKa)] - 2Cu$$

$$-\omega^2 M_2 v = Cu [1 + \exp(iKa)] - 2Cv$$

これは  $u, v$  が 0 ではない解を持つためには次の行列式が 0 になる必要があるから

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C [1 + \exp(-iKa)] \\ C [1 + \exp(iKa)] & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

であり  $\omega^2$  について次の 2 次方程式

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad (4.20)$$

この式は  $M_1, M_2$  の入れ変えについて対称である。

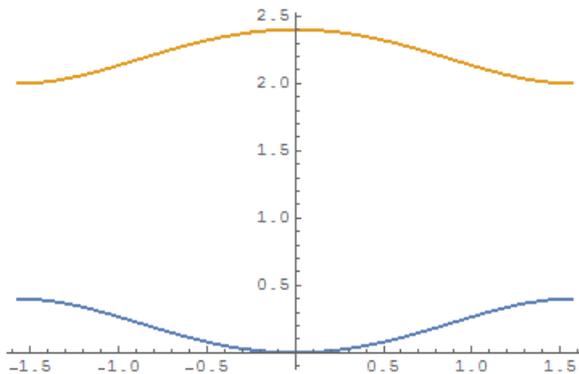


図 4.10:  $M_1 = 5, M_2 = 1$  の場合の式 4.20 の解中央は  $K = 0$  端点は  $K = \pm\pi/a$  である。

特に  $Ka \ll 1$  として  $\cos Ka$  について 2 次までの近似をとると

$$\begin{aligned} \omega^2 &\sim 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \\ \omega^2 &\sim \frac{C/2}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \end{aligned}$$

の解が得られ、前者を光学的分岐 (optical\_branchi)、後者を音響的分岐 (acoustical\_branchi) という。この時は  $K = \pm\pi/a$  の時、

$$\omega^2 = 2C/M_1(u), \quad \omega^2 = 2C/M_2(v)$$

と単純に質量で決まる。つまり  $K$  空間の場所では単純な単振動である。

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$$

となる。これは各原子が互いに振動しても運動量の和が保存されるので重心に変化がおきない。

このような振動は 1 次元モデルでは 2 種類しかなく、次の図のように光学モードでは  $\pm$  が逆位相で、音響モードでは  $\pm$  が同位相で連続的に振動しているイメージになる。反対符号の電荷を持つ光学モードは奇妙に思えるかもしれないが、光子の放出により電場に偏りができると考える。

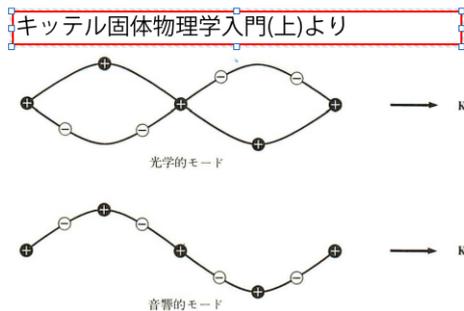


図 10 1次元2原子格子の横光学的および横音響波の様子を同じ波長に対する粒子の変位で示した図。

図 4.11: 光学モードと音響モード

これらはどちらも横波のモードである。これ以外の定常的なモードが存在できない。できたとしても複素数になり、実空間では減衰し、定常的に見ることはできない。こうして多原子結晶には

$$K_{max} = \pm\pi/a$$

で周波数にギャップを見ることができる。

#### 4.3.5 散乱

ここでフォトンの類推からフォノンの量子化を考えよう。角振動数  $\omega$  として、 $n$  個のフォノンがある時、量子数  $n$  の励起状態として考えれば調和振動子として考えれば

$$\epsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

である。この半分が運動エネルギーの平均であるとしよう。

波数  $K$  を用いて次の振幅をとる定在波を考える。

$$u = u_0 \cos Kx \cos \omega t$$

運動エネルギー密度を

$$\frac{1}{2}\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 = \frac{1}{2}\rho (\omega u_0 \cos Kx \sin \omega t)^2$$

体積  $V$  の結晶とし、体積積分すると

$$\frac{1}{4}\rho V \omega^2 u_0^2 \sin^2 \omega t$$

となり、時間平均すると

$$\frac{1}{8}\rho V\omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

であり振幅の2乗が

$$u_0^2 = 4\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar/\rho V\omega$$

となる。もし、フォノンのエネルギーが正しかたならならこの $\omega$ は正である。しかし、結晶が不安定で力定数 $C$ が温度依存を示すような場合は式4.20から $\omega^2$ が負で $\omega$ がこの虚数をとる場合がある。この時の結晶構造は不安定で自発的安定構造に転移する相転移がおきる。

また、 $K \neq 0$ となる距離が原子間距離程度であるからフォノンは結晶内の原子間距離程度で運動量を持つ。この時 $\hbar k$ を持ち相互作用をおこなうことができるが、物理的な運動量が運べない。一方で $K = 0$ の位置が

$$r_G = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$$

の重心に対応していて全運動量

$$p = M \frac{d \sum_s u_s}{dt}$$

を運ぶことができる。次の級数の公式を用いると

$$\sum_{s=0}^{N-1} x^s = \frac{1 - x^N}{1 - x}$$

フォノン $K$ を結晶が運ぶ場合は原子数を $N$ として式4.19から

$$p = M \frac{du}{dt} \sum_s \exp(isKa) = M \frac{du}{dt} \frac{1 - \exp(iNKa)}{1 - \exp(iKa)}$$

を得る。しかし、 $K$ は結晶中では各格子間が1波長を基本とするとして

$$NaK = \pm 2\pi n$$

が境界条件になる。これから明らかに

$$p = 0$$

であり、運動量は運べない。

ところが一様モードとして $K = 0$ の時、あらゆる $u_s$ は $u$ に等しい。この時は

$$p = M \frac{du}{dt}$$

となり、運動量を運ぶ。

フォノンの分散関係は、非弾性的な中性子の散乱から決定されることがわかっている。

さらに散乱された中性子線のビーム角度幅がフォノンの寿命の情報を得ることができる。

中性子は原子核内において格子振動を感知している。中性子線の波動ベクトルは逆格子ベクトルを $\mathbf{G}$ 、散乱後の中性子線の波動ベクトルを $\mathbf{k}$ 、さらに過去において生成、消滅したフォノンの波動ベクトルを $\pm \mathbf{K}$ とする。 $\mathbf{K}$ が第一ブリルアンゾーンに入るように逆格子ベクトルを選ぶと

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K}$$

さらにエネルギー保存則として生成されたフォノンのエネルギー $\hbar\omega$ として

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} \pm \hbar\omega$$

が得られる。しかし、この2式だけでは分散関係は得られない。もう一つ情報として中性子のエネルギー損失を $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ 方向の関数として表すことを実験でおこない、分散関係を決める。

### 4.3.6 比熱

前節の熱力学の基礎から定積比熱は

$$C_v \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

となった。フォトンの場合には格子比熱を考え  $C_{lat}$  で表す。粒子数が変化するには化学ポテンシャルを導入したが、ここではさらに自由度を担う分極指数  $p$  を導入する。従ってフォノンのエネルギーは全分極指数  $p$  と全波数  $K$  で和をとり次のようになる。

$$U = \sum_{K,p} \langle n_{K,p} \rangle \hbar \omega_{K,p}$$

$\langle n_{K,p} \rangle$  は占有率でありプランク分布関数により決定されるのでこの分布関数を求めてみよう。

前節のボルツマン因子から  $n$  番目の量子状態にある粒子数の比は

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = \exp(-\hbar \omega / \tau)$$

であった。従って  $n$  番目の量子状態にある振動子全体に対する割合は

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{\exp(-n\hbar \omega / \tau)}{\sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s\hbar \omega / \tau)}$$

また、励起した振動子の量子数の平均は

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s \exp(-s\hbar \omega / \tau)}{\sum_s \exp(-s\hbar \omega / \tau)}$$

であるが  $x < 1$  の時の無限和の次の公式を使う

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}, \quad \sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (4.21)$$

$x = \exp(\hbar \omega / \tau)$  としてプランク分布関数として

$$\langle n \rangle = \frac{1-x}{1} \frac{x}{(1-x)^2} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / \tau) - 1} \quad (4.22)$$

が得られる。よって、角振動数が  $\omega_{K,p}$  の振動子が熱平衡にあれば

$$U = \sum_{K,p} \langle n \rangle \hbar \omega_{K,p} = \sum_{K,p} \frac{\hbar \omega_{K,p}}{\exp(\hbar \omega_{K,p} / \tau) - 1} \quad (4.23)$$

となるが波数は連続近似して和を積分に置き換える。そのためにモード数密度  $D_i(\omega)$  を考え、結晶の  $i$  番目の分極が角振動数  $\omega \sim \omega + d\omega$  の間に

$$D_i(\omega) d\omega$$

だけあることになるので

$$U = \sum_i \int d\omega D_i(\omega) \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / \tau) - 1}$$

となるのでフォノンの比熱として

$$C_{lat} = \frac{\partial U}{\partial T} = \sum_i \int d\omega D_i(\omega) \frac{(\hbar \omega / \tau)^2 \exp(\hbar \omega / \tau)}{(\exp(\hbar \omega / \tau) - 1)^2} \quad (4.24)$$

が得られる。

### 4.3.7 周期的境界条件

前節の Green 関数ではクローニツヒペニーのモデルを扱い周期的境界条件に触れた。これは格子振動を基礎にするフォノンにもあてはまる。はじめに 1 次元の場合を考える。

下図のように長さ  $L$  で  $a$  の間隔を持つ  $N+1$  個の粒子からなる 1 次元の線を考える。両端の粒子  $s=0, s=N$  は固定されているとする。

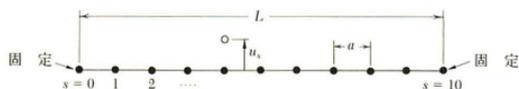


図 2  $N+1$  個の原子の弾性的 1 次元格子。図は  $N=10$  の場合で、境界条件として両端の原子  $s=0, s=10$  は固定されている。標準モードにおける粒子の変位の縦および横方向の形は  $u_s \propto \sin sKa$  で表される。この形は、 $s=0$  の原子のところでは自動的に 0 であり、他端  $s=10$  のところで変位が 0 となるように  $K$  を選ぶ。



図 3  $s=10$  に対する  $\sin sKa=0$  という境界条件は、 $K=\pi/10a, 2\pi/10a, \dots, 9\pi/10a$  とすることによって満たされる。ここに  $10a$  は、1 次元格子の長さ  $L$  である。上図は  $K$  空間での図である。黒丸は原子ではなく、 $K$  の許される値を表している。 $N+1$  個の粒子が 1 次元格子にある場合には、 $N-1$  個だけが動くことができるので、最も一般的な運動でも  $N-1$  個の  $K$  の値を用いて記述することができる。この  $K$  の値に対する量子化は、量子力学によるものではなく、古典的に、両端の原子が固定されているという条件から得られるものである。

図 4.12: キittel 固体物理 (上) より

各々の分極  $p$  の基準モード (nomal\_mode) は定在波

$$u_s = u(0) \exp(-i\omega_{K,p}t) \sin(sKa)$$

のように時間振動と空間振動を分離できるとする。これまで見たように  $K$  と  $\omega$  は独立しているわけではない。分散関係で結ばれ、空間的な進行と時間的な進行のマッチング、つまり波の速さが決定される。端点が固定されているこの条件では  $K$  は次の条件を満たすことになる。端点で 0 になることから

$$u_s = C \sin(s\pi a/L)$$

から

$$K = \frac{\pi}{L}, \dots, \frac{(N-1)\pi}{L} \quad (4.25)$$

である。特に  $K = N\pi/L = \pi/a = K_{max}$  の時は

$$u_s = C \sin(s\pi) = 0$$

であり、いかえると原子はこの時、運動することができない。式 4.25 から自由に動ける粒子は  $N-1$  個あることになる。これは端点を固定するという要請からおきる。 $K$  の許される値に対して定常波が対応しているわけである。1 次元モデルでは格子定数  $a$  とすると

$$\Delta K = \pi/L$$

毎に 1 つのモードが存在し、 $K \leq \pi/a$  の範囲に対して単位長さあたりのモード数が  $L/\pi$  である。

$K > \pi/a$  の時はモードが存在しない。これは次の図のように  $N$  個の粒子が円環上に束縛されている場合と同じになる。

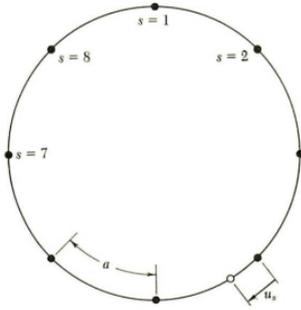


図 4 N 個の粒子が円環の上に拘束されているものを考える。各粒子は弾性的なばねで結ばれているので振動することができる。規準振動においては s 番目の原子の変位  $u_s$  は  $\sin sKa$  または  $\cos sKa$  の形をとる。これらは独立なモードである。円環の幾何学的な周期性により、境界条件はすべての  $s$  に対して、 $u_{N+s} = u_s$  であり、したがって  $NKa$  は  $2\pi$  の整数倍でなければならない。  $N=8$  に対して  $K$  の許される値は  $0, 2\pi/8a, 4\pi/8a, 6\pi/8a, 8\pi/8a$  である。  $K=0$  は、余弦の形式のときだけ意味をもつ。つまり、 $\sin 0a = 0$  であるから、値  $8\pi/8a$  も、ただ余弦形式のときだけ意味をもつ。なぜならば、 $\sin(8\pi/8a) = \sin \pi = 0$  であるから、残りの 3 個の  $K$  の値は正弦および余弦の両方のモードに許され、全体として、8 つのモードが、8 個の粒子に対して得られる。こうして、周期的境界条件は 1 個の粒子に対して 1 個のモードを与え、正確に、両端を固定した境界条件図 3 と同じ状態数を与える。モードを複素表現で  $\exp(isKa)$  ととれば、8 個の許されるモードは、(4) のように  $K=0, \pm 2\pi/Na, \pm 4\pi/Na, \pm 6\pi/Na$  および  $8\pi/Na$  である。

図 4.13: キittel 固体物理学入門より

後に光の量子論で

$$|\theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{s+1}} \sum_{n=0}^s e^{in\theta} |n\rangle \quad (4.26)$$

のような位相演算子を学ぶ。下図のように  $s$  で 1 周するのではなく、 $s+1$  等分するところが重要である。

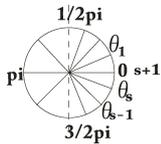


図 4.14: 複素平面上的位相演算子

この位相演算子が粒子数の状態ベクトルの回転の和の形で表されている。これは

$$\theta_m = \theta_0 + \frac{2\pi m}{s+1}$$

の時に

$$\begin{aligned}
\langle \theta_m | \theta_0 \rangle &= \frac{1}{s+1} \sum_{n,m=0}^s e^{in\theta_0 - im\theta_m} \langle m | n \rangle \\
&= \frac{1}{s+1} \sum_{n,m=0}^s e^{in\theta_0 - im(\theta_0 + \frac{2\pi m}{s+1})} \langle m | n \rangle \\
&= \frac{1}{s+1} \sum_{n,m=0}^s e^{i(n-m)\theta_0} \text{Exp} \left[ \frac{-2\pi im}{s+1} \right] \delta_n^m \\
&= \frac{1}{s+1} \sum_{m=0}^s \text{Exp} \left[ \frac{-2\pi im}{s+1} \right] \\
&= 0
\end{aligned}$$

で直交関係にある。

結晶中の話にもどすと各  $K$  には 3 個の分極  $p$  がある。

2 個が横波、1 個が縦波である。3 次元に拡張してもある特別の方向を選ぶと同じ条件になる。周期的な境界条件があると

$$u(sa) = u(sa + L) \quad (4.27)$$

が常に成立する。進行波の解  $u_s = u(0) \exp(i(sKa - \omega_K t))$  に対して許される  $K$  の値が

$$K = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2n\pi}{L} \quad 2n = N \quad (4.28)$$

である。先に登場した状態数密度関数を使いモードの数を求めると

$$D(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega/dK}$$

とかけるので群速度  $d\omega/dK = 0$  となる位置では  $D(\omega)$  は常に特異点になる。つまり粒子が静止している位置ではフォノンのモードに意味がない。量子力学では群速度が粒子の位置を表すことになる。この  $D(\omega)$  は多くの分野で重要な働きを持ち、量子論へのつながりを考える上で重要な物性である。次の節で具体的に考える。

#### 4.3.8 3次元の状態密度

高温超電導物質がつくられていく過程で次元の働きは相転移にからんで重要な内容であり、さらに現代物理で次元不変なトポロジー構造が問題になっている。その基礎として次に基本格子を 3 次元に拡張し、状態密度を考察する。そこで、ここからは波動ベクトルは 3 次元  $\mathbf{K}(K_x, K_y, K_z)$  であるとする。

一辺  $L$  の立方体が  $N^3$  個の基本格子を持つとし、ここに先の周期的な境界条件を適用する。

$$\exp[i(K_x x + K_y y + K_z z)] = \exp[i(K_x(x+L) + K_y(y+L) + K_z(z+L))]$$

となるので式 4.28 に変わる条件として

$$K_x, K_y, K_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2n\pi}{L} \quad 2n = N$$

よって  $K$  空間での基本体積として

$$V_0 = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3$$

を考えればこの体積は 1 組の  $\mathbf{K}$  で決められるために、この体積当たり 1 つの  $\mathbf{K}$  が入ると考えてよい。もちろん  $K$  空間であるからこの体積の単位は通常空間の単位の逆数になる。結晶の体積を  $V$

とすると  $V = L^3$  だから

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3}$$

である。波動ベクトルが  $K$  以下のモード総数はこれから半径  $K$  の球の体積を  $V_K$  として各分極ごとに

$$N = \frac{V_K}{V_0} = \frac{4}{3}\pi K^3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \quad (4.29)$$

であり、状態数密度が

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = 4\pi K^2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{dK}{d\omega} = \frac{VK^2}{2\pi^2} \frac{dK}{d\omega} \quad (4.30)$$

となる。

#### 4.3.9 デバイモデル

結晶内フォトンを経典的な連続弾性体のように扱い、各分極において音速を一定と考えるのがデバイ近似である。この近似を考えると分散関係は

$$\omega = vK$$

となあるので状態密度関数は 4.30 から簡単に  $K$  が消えて、

$$D(\omega) = V\omega^2/2\pi^2v^3$$

となる。N 個の基本格子があるとする音響モードのフォノン数も N 個になったから、式 4.29 から  $N = \frac{V}{6\pi^2}K^3$  とかけるので分散関係を代入すると

$$\omega_D^3 = 6\pi^2v^3N/V$$

が得られてこれを切断周波数という。切断波動ベクトルは

$$K_D = \omega_D/v = (6\pi^2v^3N/V)^{1/3}$$

となり、これ以上の波動ベクトルは許容されない。つまり、 $K \leq K_D$  のモード数全体が単原子格子の自由度の全てである。

これから熱平衡になったときの熱エネルギーが求められる。

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle d\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}\right)$$

簡単のためにフォノンの速度が振動数の分極の種類に無関係とすると空間自由度の 3 をかけて

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^4T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

ただしデバイ温度 (Debye temperature) を  $T_\theta$  として

$$x = \hbar\omega/\tau, \quad x_D \equiv \hbar\omega_D/k_B T = \frac{T_\theta}{T}$$

からデバイ温度  $T_\theta$  は

$$T_\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{1/3}$$

であり、2つの微小な物理定数  $\hbar$  と  $k_B$  で表される。これから内部エネルギーが

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_\theta}\right)^3 \int dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.31)$$

が得られる。 $N$  は結晶内の全原子数と考えてよい。積分が適当な条件のもとで実行されれば定数がかかる。さらに比熱はこれを温度で微分すればよかった。式 4.24 を利用して  $x_D = T_\theta/T$  として

$$\begin{aligned} C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T} \int_0^\omega d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} \\ &= 9Nk_B \left( \frac{T}{T_\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned}$$

である。下図が Kittel 固体物理にあるシリコンとゲルマニウムの比熱の測定結果である。高温  $T \gg \theta$  であれば古典的な結果  $3Nk_B$  に漸近する。

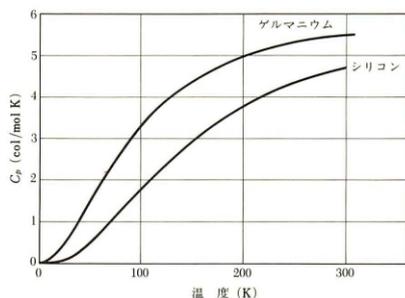


図 8 シリコンとゲルマニウムの比熱。低温で減小することに注目。cal/mol K のときの値を J/mol K の値とするには 4.186 倍すればよい。

図 4.15: [Kittel 熱物理学より]  $T^3$  に低温では近づく

ここで低温での振る舞いについて注目する。次の積分は無限遠領域であれば次のように収束する。無限級数の公式を逆に用いて

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} &= \int_0^\infty dx x^3 \sum_{s=1}^\infty \exp(-sx) \\ &= \left[ \frac{x^4}{4} \sum_{s=1}^\infty \exp(-sx) \right]_0^\infty + \int_0^\infty dx \sum_{s=1}^\infty s \frac{x^4}{4} \exp(-sx) \\ &= \left[ \frac{x^4}{4} \frac{4!}{(sx)^4} \right] + 0 \\ &= 6 \sum_{s=1}^\infty \frac{1}{s^4} \\ &= \frac{\pi^4}{15} \end{aligned}$$

よって式 4.31 から

$$\begin{aligned} U &= 9Nk_B T \left( \frac{T}{T_\theta} \right)^3 \int dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= \frac{3}{5} \pi^4 Nk_B \left( \frac{T^4}{T_\theta^3} \right) \end{aligned}$$

となるから比熱は

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left( \frac{T}{T_\theta} \right)^3$$

が得られる。これは Kittel に紹介されている次のグラフに見るように実験結果とよくあっている。

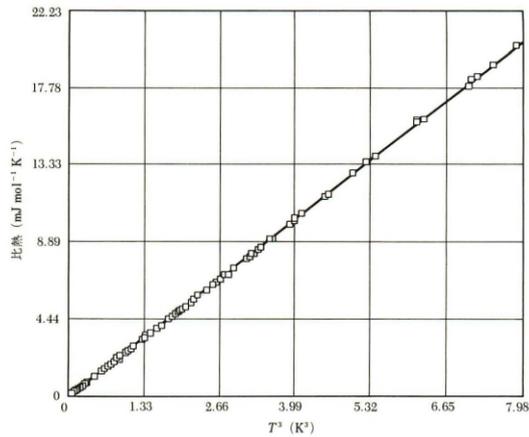


図 9 固体アルゴンの低温の比熱対  $T^3$ . この温度領域では実験値は、 $\theta_0=92.0$  K としたデバイの  $T^3$  の法則ときわめてよく一致する。(L. Finegold と N. E. Phillips の好意による.)

図 4.16: [ Kittel 固体物理上より ]  $Ar$  の低温での比熱変化

これは低温において温度変化が長波長の音響モードしか励起されていないことによる。 $\hbar\omega > k_B T$  の場合、低波長の高エネルギーのモードは温度が低いいため励起されない。

しかし、 $\hbar\omega < k_B T$  の場合、温度が高くなると高エネルギーのモードが励起されはじめる。

さらに他のモードの影響も入り、自由度が増えてくるために単純にはいかない。

この領域では古典的なモデルに近くなる。特に次の図のように  $k_B T \sim \hbar\omega$  の場合に式 4.24 から比熱は一定で古典的なモデルになると考えることができる。

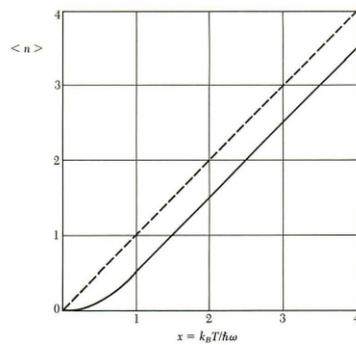


図 1 プランク分布関数を図示したもの。高温において、状態の占有率は温度に対して比例関係にあることに注意。関数  $\langle n \rangle + \frac{1}{2}$  は示していないが高温では破線の漸近線に近づく。破線は古典的近似を示す。

図 4.17: [ Kittel 固体物理上より ] 占有率の古典論とプランク分布

$T^3$  の領域に限って考えれば  $\hbar\omega < k_B T$  の条件を満たす格子モードが励起される。

この時、 $K$  空間で考えると、励起されるモードによって占有される  $K$  空間の体積は

$$V_R \sim \left( \frac{\omega_T}{\omega_D} \right)^3 \sim \left( \frac{K_T}{K_D} \right)^3$$

ただし、 $K_T$  は温度  $T$  で分配されるエネルギーを

$$\hbar\omega_D = \hbar v K_T = k_B T$$

として得られる。3乗であることを次の図のように球の外殻と内殻の体積比になっている。

$$\left( \frac{K_T}{K_D} \right)^3 = \left( \frac{T}{T_\theta} \right)^3$$

この時エネルギーは

$$U \simeq k_B T \cdot 3N \left( \frac{T}{T_\theta} \right)^3$$

となるから、比熱が

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \simeq 12Nk_B \left( \frac{T}{T_\theta} \right)^3$$

となる。

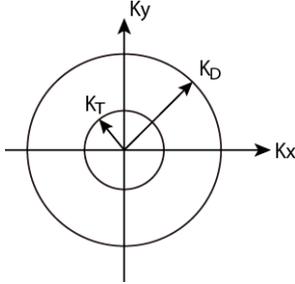


図 4.18:  $T^3$  則と球殻の体積比

#### 4.3.10 アインシュタインモデル

低温領域では  $T^3$  則がよくあてはまり、音響モードが励起された。

では光学モードが励起される場合はどう考えたらいいか。これをうまく説明したのがアインシュタインである。

同一周波数  $\omega_0$  をもつ  $N$  個の 1 次元振動子を考える。この時アインシュタインの状態密度は

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$$

の  $\omega_0$  を中心として広がるデルタ関数で表される。この時系のエネルギーは式 4.22 より

$$\begin{aligned} U &= N \langle n \rangle \hbar\omega \\ &= \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \end{aligned}$$

となる。よって比熱は

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2}$$

となる。3 次元の場合は自由度を  $3N$  になる。明らかに高温側では

$$C_V \sim 3Nk_B$$

であり、実験をよく表す。しかし低温側では

$$C_V \sim \exp(-\hbar\omega/\tau)$$

でデバイの  $T^3$  則からずれる。アインシュタインのモデルはフォノンの光学モードをよく説明している。

#### 4.3.11 一般式

フォノンの低温側、高温側をカバーする理論ができたが、そのつなぎをうまく説明するために状態密度関数をつかう。フォノンの周波数が  $\omega$  と  $\omega + d\omega$  の間にある  $\mathbf{K}$  の数は幅  $d\mathbf{K}_\perp$  の殻を考えて、この体積を数えると

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{shell} d^3\mathbf{K} \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dS_\omega d\mathbf{K}_\perp \end{aligned}$$

ここで直交性を使い

$$|\nabla_{\mathbf{K}\omega}|d\mathbf{K}_\perp = d\omega$$

ところが  $v_g = |\nabla_{\mathbf{K}\omega}|$  は群速度の定義だから

$$dS_\omega d\mathbf{K}_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_{\mathbf{K}\omega}|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g}$$

となるので状態密度は

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g}$$

となる。

#### 4.4 自由電子気体

金属の古典的な自由電子モデルは Ohm's law を導いたが伝導電子の比熱と磁化率の説明にいたり困難に出会う。

これは自由電子モデルそのものというより、Maxwell の分布則が破綻したことによる。

古典論では考えられないが金属の伝導電子は原子間距離の  $10^8$  倍 (1cm) もの間、他の電子殻に衝突することなく、直進することが実験的に確かめられた。

このように伝導電子にとって金属内が透明に見える原因として

- 伝導電子は周期的な格子上のイオン殻で散乱されない。
- 伝導電子はパウリの排他原理により、他の電子に散乱されるだけである。

を考え、これを自由電子フェルミ気体 (free electron\_Fermi\_gas) という。

簡単のために 1 次元の場合を考える。

これは図のように長さ  $L$  の弦のモードに等しくシュレディンガー方程式は

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \epsilon_n\psi_n$$

となる。

### 5 非平衡統計熱力学 [91]

はじめに歴史的にボルツマン方程式の導出がいかになされていったかを見ることは教育的であろう。

## 5.1 平均自由行程

クラジウスは衝突間に粒子が進む平均距離として平均自由行程を考えた。  
これを古典的に粒子が完全剛体として考える。  
他の粒子と衝突するまでは粒子は自由粒子として等速  $\mathbf{v}$  で運動し、衝突した瞬間に撃力を受ける。  
下図のように粒子  $A$  の直径  $d$  内に入れば衝突がおこる。

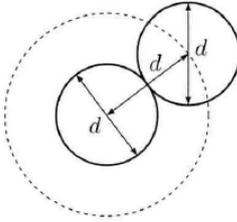


図 5.1: [91] より：衝突半径

希薄気体中で 2 体衝突は個々の粒子の存在確率に比例する。また、単位時間あたりに相対的に動く距離と衝突断面積にも比例することになる。そこで 2 乗平均速度を

$$\langle v \rangle = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} \quad (5.1)$$

で表す。粒子数密度を  $n$ 、平均自由行程を  $l$ 、 $\Omega_A$  を粒子  $A$  の平均衝突頻度とすると

$$l = \frac{\langle v \rangle}{\Omega_A}$$

である。熱平衡状態では希薄気体の相対速度の平均  $\langle v_r \rangle$  は速度分布関数  $f(\mathbf{v})$  から決まる。  
よって、2 つの粒子密度  $n$  に差がない場合、2 つの分布関数  $f(\mathbf{v}_A), f(\mathbf{v}_B)$  を用いて

$$n = \int d\mathbf{v}_B f(\mathbf{v}_B) = \int d\mathbf{v}_A f(\mathbf{v}_A)$$

となる。よって相互作用の無視できる希薄気体の相対速度の期待値は

$$\begin{aligned} n^2 \langle v_r \rangle &= \int d\mathbf{v}_A \int d\mathbf{v}_B f(\mathbf{v}_A) f(\mathbf{v}_B) |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B| \\ &\simeq \int d\mathbf{v}_A \int d\mathbf{v}_B f_{MB}(\mathbf{v}_A) f_{MB}(\mathbf{v}_B) |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B| \end{aligned}$$

となる。

ただし、 $f_{MB}$  はマクスウエル・ボルツマン分布である。

粒子  $A, B$  の質量を  $m$  として換算質量を

$$\mu = \frac{m}{2}$$

とし、全質量を

$$M = 2m$$

とすれば、この衝突系が相対速度と重心速度の系の和になることが利用できる。

重心速度は

$$\mathbf{V}_G = \frac{\mathbf{v}_A + \mathbf{v}_B}{2}, \quad d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B = d\mathbf{V}_G d\mathbf{v}_r$$

に注意すれば

$$f_{MB}(\mathbf{V}_{\mathbf{G}A})f_{MB}(\mathbf{v}_r) = n^2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{1}{2kT}(M\mathbf{V}_{\mathbf{G}}^2 + \mu\mathbf{v}_r^2)\right]$$

が成り立つ。よって  $|\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B| = v_r$ 、 $M = 4\mu$  また、速度空間の体積が次のようになる。

$$\begin{aligned} d\mathbf{V}_{\mathbf{G}} &= dV_X dV_Y dV_Z \\ \mathbf{V}_{\mathbf{G}}^2 &= V_X^2 + V_Y^2 + V_Z^2 \end{aligned}$$

さらに相対速度  $v_r$  については

$$d\mathbf{v}_r = dv_x dv_y dv_z = 4\pi v_r^2 dv_r$$

とすればガウス積分が利用できて、

$$\begin{aligned} \langle v_r \rangle &= \frac{1}{n^2} \int d\mathbf{V}_{\mathbf{G}} f_{MB}(\mathbf{V}_{\mathbf{G}}) \int d\mathbf{v}_r v_r f_{MB}(\mathbf{v}_r) \\ &= \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\mathbf{V}_{\mathbf{G}} \exp\left[-\frac{1}{2kT}M\mathbf{V}_{\mathbf{G}}^2\right] \int_0^\infty d\mathbf{v}_r v_r \exp\left[-\frac{1}{2kT}\mu\mathbf{v}_r^2\right] \\ &= 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv_r v_r^3 \exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right) \\ &= 2\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 \\ &= 2 \left(\frac{2kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = 4 \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \end{aligned}$$

となる。このような剛体モデルでは図の点線内に入った球が互いに衝突をする。これから衝突断面積  $\sigma$  は

$$\sigma = \pi d^2$$

であり、衝突頻度を  $\nu$  とすると、粒子  $A$  のみの衝突を数えると、半分になり、粒子数密度が2回かかるから

$$\nu = \frac{1}{2}\sigma n^2 \langle v_r \rangle = \frac{1}{2}\pi d^2 n^2 \langle v_r \rangle = 2d^2 n^2 \left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}$$

である。1つの粒子に注目した場合の衝突頻度は

$$\nu_1 = \sigma n \langle v_r \rangle = \pi d^2 n^2 \langle v_r \rangle = d^2 n \left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}$$

となる。マクスウエル・ボルツマン分布は次のようになる。

$$f_{MB}(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$$

また、この時の根2乗平均速度は

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3\bar{v}^2$$

であり、微小速度体積空間は負方向を考慮し、2倍すると

$$d\mathbf{v} = 2\bar{v}^2 dv = \frac{2}{3}v^2 dv$$

となるから、式 5.1 から

$$\begin{aligned}
 \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{1}{n} \int d\mathbf{v} v^2 f_{MB}} \\
 &= \sqrt{\frac{2}{3} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv v^4 \exp \left[ -\frac{1}{2kT} m v^2 \right]} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{5/2}} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)} \\
 &= \frac{\langle v_r \rangle}{\sqrt{2}}
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

となる。平均自由行程は次のように密度と粒子の径の 2 乗に反比例することがわかる。

$$\ell = \frac{\langle v \rangle}{\nu_1} = \frac{\langle v_r \rangle}{\sqrt{2}\pi d^2 n^2 \langle v_r \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \tag{5.3}$$

となる。

## 5.2 粘性率の大雑把な計算

後に必要になる輸送係数を見積もるための大雑把な計算をして、全体を把握しておくことは教育的である。

ここでは文献 [91] での計算を紹介する。

マクロな流線  $\mathbf{u} = u(z)\mathbf{e}_x$  が  $x$  軸に平行に存在したとする。図のようにここで  $z = 0$  の面を通過する分子を考えてみる。

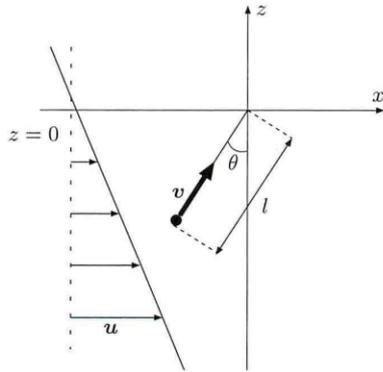


図 5.2: [91] より:ずれた流線中の粒子の運動

分子は前節で求めた平均自由行程  $\ell$  の距離は衝突しないとする。流束場を  $z = 0$  の周りで展開すると

$$u(-\ell \cos \theta) \simeq u(0) - \ell \cos \theta \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=0}$$

となる。 $\langle v \rangle$  を  $z = 0$  での平均の速さとすると単位時間に  $z$  方向に進む距離は

$$\langle v \rangle \cos \theta$$

となる。 $z$  軸周りの対称性が  $2\pi$  あり、粒子が角度  $(\theta, \theta + d\theta)$  の間にあるときの立体角を

$$2\pi \sin \theta d\theta \tag{5.4}$$

の帯と考えると、全立体角は  $4\pi$  だから、 $n$  を分子数密度として、単位面積を単位時間で通過する粒子で角度が  $(\theta, \theta + d\theta)$  の間にある分子数が

$$n \langle v \rangle \cos \theta \frac{2\pi \sin \theta}{4\pi} d\theta$$

とみつもることができる。 $zx$  成分は 2 章で扱った応力テンソル  $P_{zx}$  を用いて  $z < 0, z > 0$  に通過する単位時間当たりの運動量は

$$-d \cos \theta = \sin \theta d\theta$$

だから

$$\begin{aligned} P_{zx} &= -\frac{1}{2} mn \langle v \rangle \ell \frac{\partial u}{\partial z} \int_0^\pi d\theta \cos^2 \theta \sin \theta \\ &= -\frac{1}{2} mn \langle v \rangle \ell \frac{\partial u}{\partial z} 2 \int_0^1 d \cos \theta \cos^2 \theta \\ &= -\frac{1}{3} mn \langle v \rangle \ell \frac{\partial u}{\partial z} \\ &= -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \end{aligned}$$

とするうと  $\eta$  は粘性率で式 5.25.3 を用いて

$$\eta = \frac{1}{3} nm \langle v \rangle \ell \sim \frac{1}{d^2} \sqrt{mkT}$$

となるので粘性率が  $n$  密度に依存しないという少々面白い結果が導けた。

### 5.3 ボルツマン方程式

前章で、位相体積の粗視化とボルツマン方程式を簡単にみた。ここでは歴史的に振り返る。ボルツマンは物理の方程式に確率を導入するアイデアを考えた。当時では多くの反対と議論を招くことになる。

今日、量子観測理論の基本である粗視化に彼の考えは受け継がれている。以下で分布関数の積分変数

$$d\mathbf{v}d\mathbf{r}$$

の位相体積積分を考えるが、量子論では非交換の関係を持つ

$$d\mathbf{p}d\mathbf{r}$$

に対応し、不確定性関係

$$\Delta p \Delta r \geq h$$

に古典的な熱力学の不可逆性を与えようとしたといえる。

1872 年にボルツマンは熱力学第 2 法則を証明しようと **H** 関数を導入した。

$$H = -kS$$

**H** の定理として **H** 関数は時間の関数であるが、非増加関数になることを示した。

この **H** 関数が時間変化をしないのは、速度分布関数が Maxwell 分布の時のみである。

ボルツマンは断熱系での非平衡状態が平衡状態に緩和していくという現象を確率論的に説明しようとボルツマン方程式を考えただけである。

はじめに、簡単にこのボルツマン方程式を導こう。図のような剛体球の2体散乱を考える。両剛体分子が速度  $\mathbf{v}, \mathbf{v}_1$  から散乱によって  $\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1$  になったとする。相対速度を

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1$$

とし、 $\mathbf{k}$  を共通法線ベクトルとする。

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + (\mathbf{v}_r \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k}$$

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + (\mathbf{v}_r \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k}$$

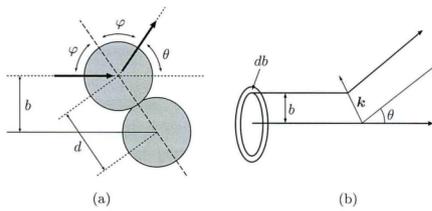


図 5.3: [91] より:

ボルツマンは希薄気体の分子衝突が2体衝突する場合は無相関かつ独立に生じるとした。

そこで単位時間あたりに速度が  $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1)$  にある分子と、 $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$  にある分子が衝突し、角度  $(\theta, \theta + d\theta)$  に散乱される確率  $P$  を式 5.4 から速度分布関数を  $f$  として

$$P = f(\mathbf{v})d\mathbf{v}f(\mathbf{v}_1)d\mathbf{v}_1v_rI(v_r, \theta)2\pi \sin \theta d\theta \quad (5.5)$$

とおく。 $b$  を衝突パラメタとして

$$b = d \sin \phi = d \sin \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \right) = d \cos \frac{\theta}{2}$$

となる。ここで  $I(v_r, \theta)$  と衝突パラメタ  $b$  との間には上図 (b) のように

$$2\pi b db = -I(v_r, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta$$

という関係が成り立つ。剛体分子であれば式 5.3 から衝突面積は

$$2\pi \sin \theta d\theta = \pi d^2$$

となるので

$$I(v_r, \theta) = -\frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta} = \frac{d^2}{4}$$

となり、これを散乱微分断面積という。

稀薄気体の2体衝突では、弾性衝突であり、エネルギー保存則から相対速さは衝突前後で変化しないので

$$v'_r = v_r$$

が成り立つ。前章での連続の式を導出したときのように位相体積が保存されるとすれば式 5.5 より

$$f'(\mathbf{v}')d\mathbf{v}'f'_1(\mathbf{v}'_1)d\mathbf{v}'_1v'_rI(v_r, \theta)2\pi \sin \theta d\theta = f(\mathbf{v})f_1(\mathbf{v}_1)d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1v_rI(v_r, \theta)2\pi \sin \theta d\theta$$

が成り立つ。  $d\mathbf{v}' = d\mathbf{v}, d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v}_1$  とすると散乱確率の変化は

$$dP = [f'(\mathbf{v}')f'_1(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v})f_1(\mathbf{v}_1)] d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1 v_r I(v_r, \theta) 2\pi \sin \theta d\theta$$

となる。衝突していく時間を  $t$  として、衝突による分布関数の変化率を  $[\partial f / \partial t]_C$  とすると式 3.21 から

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_C = 2\pi \int d\mathbf{v}_1 \int_0^\pi d\theta I(v_r, \theta) \sin \theta v_r (f(\mathbf{v}')f_1(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v})f_1(\mathbf{v}_1))$$

とおける。また分布関数の時間微分は外力を  $\mathbf{F}_{ex}$  として

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f(\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t), t) &= \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{v}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \Delta f + \frac{\mathbf{F}_{ex}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \end{aligned}$$

とかけるから衝突の場合の分布関数の変化は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \Delta f + \frac{\mathbf{F}_{ex}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int d\mathbf{v}_1 \int d\sigma v_r (f' f'_1 - f f_1) \quad (5.6)$$

ただし、微分断面積の積分を

$$\int d\sigma = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta I(v_r, \theta)$$

で表す。また、今後の表記を

$$f' = f(\mathbf{v}'), f = f(\mathbf{v}), f'_1 = f(\mathbf{v}'_1), f_1 = f(\mathbf{v}_1)$$

で簡略化する。

この式は確率分布関数を含んだボルツマン方程式である。

## 5.4 H 定理

前章ではリュービルの定理が成立しているときにはエントロピーは変化しないことをみた。外力のない系でのボルツマン方程式は分布関数  $f(\mathbf{r}(t), \mathbf{v}_1(t), t)$  として

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \int \int d\mathbf{v}_1 d\sigma v_r (f' f'_1 - f f_1) \quad (5.7)$$

で表される。

ただし、ここでの  $\mathbf{r}$  は空間固定の座標系であらわされる位置変数であることに注意する。

ボルツマンはエントロピー増大の法則を力学的に示そうとした。断熱系で H 関数を

$$H \equiv \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{r} f \log f$$

で定義した。これはギブスのエントロピーや第 9 部で扱うシャノンの情報エントロピーの起源でもある。

$$s = -k \sum_i P_i \log P_i$$

ただし、 $P_i$  は状態  $i$  が実現する確率を表す。

ここで H 関数は古典系の連続分布に対する積分で定義されている。

量子系の場合は

$$H_f = \int d\mathbf{r} d\mathbf{v} [f \log f + (1-f) \log(1-f)]$$

とする。

**H 定理**は定義した  $H$  とエントロピー  $S$  が

$$H = -kS$$

で表され、これは単調非増加関数になる。さらに

$$\frac{dH}{dt} = 0$$

となるのはマクスウエル・ボルツマンの速度分布の時のみである。

これを示すのは教育的である。そこでまず次のように微分する。やや技巧的だが  $\frac{\partial f}{\partial t}$  を引き出して、式 5.7 を使う。

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial t} (f \log f) \\ &= \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{r} (\log f + 1) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right) \\ &= \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{r} (\log f + 1) \left\{ \int d\mathbf{v}_1 \int d\sigma v_r (f' f'_1 - f f_1) - \mathbf{v} \cdot \nabla f \right\} \end{aligned}$$

ここで領域を十分広くとれば境界からの流れが無視できるとして、第 2 項は面積積分で消せる。

$$\begin{aligned} \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{r} (\log f + 1) \mathbf{v} \cdot \nabla f &= \int \int \mathbf{v} \cdot \nabla (f \log f) d\mathbf{v} d\mathbf{r} \\ &= \int \int (f \log f) \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS d\mathbf{v} \rightarrow 0 \end{aligned}$$

さらにリュウビルの定理から

$$d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1$$

と時間反転対称性をつかう。表記

$$f' = f(\mathbf{v}'), f = f(\mathbf{v}), f'_1 = f(\mathbf{v}'_1), f_1 = f(\mathbf{v}_1)$$

に注意すれば

$$\log f + 1 = \frac{1}{2} (\log f' f'_1 + 2)$$

$$\log f = \frac{1}{2} (\log f' + \log f'_1)$$

$$\log f_1 = 1 - \frac{1}{2} (\log f' + \log f'_1)$$

$$\log f + \log f_1 = -2(\log f' + \log f'_1)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \log \left( \frac{f f_1}{f' f'_1} \right) &= \frac{1}{2} (\log f + \log f_1 - \log f' - \log f'_1) = -\log (f' f'_1) - 2 \\ &= \frac{1}{2} (-\log f + \log f_1) \end{aligned}$$

から

$$\begin{aligned}
\frac{dH}{dt} &= \int \int \int \int d\mathbf{r} d\sigma d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_r (\log f + 1) (f' f'_1 - f f_1) \\
&= \frac{1}{2} \int \int \int \int d\mathbf{r} d\sigma d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_r (f' f'_1 - f f_1) (\log f f_1 + 2) \\
&= \frac{1}{2} \int \int \int \int d\mathbf{r} d\sigma d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_r (f f_1 - f' f'_1) (\log f' f'_1 + 2) \\
&= \frac{1}{4} \int \int \int \int d\mathbf{r} d\sigma d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_r (f' f'_1 - f f_1) (\log f' f'_1 + 2)
\end{aligned}$$

## 6 統計力学の原理 [105]

### 6.1 エルゴード仮説

第9部で観測の理論、第8部ではくりこみ群について学ぶが、その基礎的原理を鈴木増雄氏の良書 [105] を参考にみていきたい。

Heisenberg の不確定性原理ではその系のエネルギーと時間の不確定性は

$$\Delta E \cdot \Delta t > h \quad (6.1)$$

の条件から逃げられない。つまり、系のエネルギーの精度を上げたいければ、長い時間が必要になる。これは現実的なエネルギーの測定には必ず誤差があることを考えないといけないということである。よってある物理的な観測量  $A$  は

$$\mathcal{O}(A) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt \quad (6.2)$$

を考えないといけない。ところが我々には有限の時間しかないので現実的に困難になる。

まず、古典的に考えてみよう。 $N$  個の粒子のハミルトン方程式を孤立系のハミルトニアンを  $H$  とし、

$$\frac{d}{dt} \mathbf{q}_k = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \frac{d}{dt} \mathbf{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_k} \quad (6.3)$$

となる。そこで

$$A(t) = A(\{\mathbf{q}_k(t)\}, \{\mathbf{p}_k(t)\})$$

がつかれる。式 6.2 を仮想的に解くことを考える。その階は次のように  $6N$  次元の位相空間になるだろう。

$$(q_{1x}, q_{1y}, q_{1z}, \dots, q_{Nx}, q_{Ny}, q_{Nz}; p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz})$$

これは位相空間内の曲線になる。その軌道は決して交わらない。

エネルギー保存則の成立する面をエルゴード面という。この曲線はエルゴード面上のある領域の各点が式 6.3 に従い、初期条件の下に一意的に決まる。経過時間  $\Delta t$  の間に描くエルゴード面上の面積は一定であるとは限らない。

そこで時間変化に対して不変なものを考えよう。

そこで位相空間を  $\Gamma$  空間といい、分子 1 個に対する 6 次元空間を  $\mu$  空間と呼ぶことが多い。

これから次のように 6 次元の体積要素が得られる。

$$d\Gamma = d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N$$

式 6.3 によって時間関数

$$d\Gamma_t = d\mathbf{q}_1(t) \cdots d\mathbf{q}_N(t) d\mathbf{p}_1(t) \cdots d\mathbf{p}_N(t) \quad (6.4)$$

となるが、第2部の力学系でみた Liouville の定理からハミルトンフローで、位相体積が保存された。

$$\text{div } v_H = \partial_\mu v_H^\mu = \Omega^{\mu\nu} \partial_\mu \partial_\nu H = 0$$

よって、時間変化することを強調して、右下添え字  $t$  で表すと

$$d\Gamma_t = d\Gamma$$

である。つまり、位相空間の体積要素は不変であり、不変測度 (**invariant measure**) である。これからエルゴード面の面積要素を  $d\sigma_t$  とし、法線距離を  $n_t$  とすると、この不変体積は、次の図のように

$$d\Gamma_t = n_t d\sigma_t$$

ただし、

$$n = \frac{\Delta E}{|\text{grad } H|}$$

$$|\text{grad } H| = \left[ \sum_j^N \sum_{k=x,y,z} \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial p_{jk}} \right)^2 + \left( \frac{\partial H}{\partial q_{jk}} \right)^2 \right\} \right]$$

であり、空間自由度に対する足し合わせも忘れないようにする。

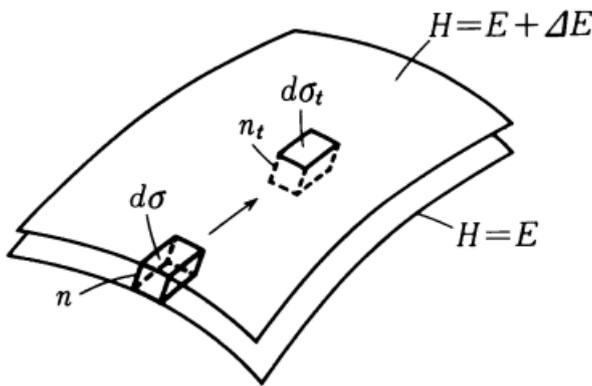


図 6.1: [105] より : 2 枚の等エネルギー面を結ぶ垂線のために体積要素  $d\Gamma$  をつくる。

従って

$$d\Gamma = n d\sigma = \frac{d\sigma \Delta E}{|\text{grad } H|}$$

ここで体積要素は時間変化えつくられ、式 6.1 の類推から

$$d\Gamma \sim d\tau \Delta E$$

のように表されるとしよう。

これは  $\Delta E$  を一定とするとエルゴード面上の面積要素  $d\sigma$  に系が停留する時間が  $d\sigma$  に重み  $|\text{grad } H|^{-1}$  をかけたものに比例するとみなせる。すなわち、系は位相空間を等しい確率で動き回ると期待できる。

これを等確率の原理といい、後のボルツマンの原理につながる。

よって観測値は式 6.2 の代わりに有限時間を生きる我々でも扱える次の位相平均の式で与えられる。

一般にエネルギー  $E$  を決めれば、物理量  $A$  の位相平均が

$$\begin{aligned}\bar{A} &\equiv \frac{\int_{H=E} A(\{\mathbf{q}_k(t)\}, \{\mathbf{p}_k(t)\}) d\sigma / |\text{grad } H|}{\int d\sigma / |\text{grad } H|} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\int_{E \leq H \leq E + \Delta E} A d\Gamma}{\int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d\Gamma} \\ &= \frac{\int A \delta(H - E) d\Gamma}{\delta(H - E) d\Gamma}\end{aligned}$$

ただし、ここでの  $\delta$  はクロネッカー  $\delta$  ではない、ディラック  $\delta$  である。  
この位相平均が実際の式 6.2 に等しいとするのがエルゴード仮説である。  
一般的な証明は未だ与えられていない。しかし、否定する例外も見つかっていない。

## 6.2 ボルツマンの原理

前節ではエネルギー  $E$  を指定して物理量  $A$  の位相平均を定義した。  
ここでは孤立系のエネルギー  $E$  を指定し、同じハミルトニアンを多数の系が持つと仮定する。  
さらに位相空間  $\Gamma$  の中で

$$E \leq H \leq E + \Delta E$$

の領域では全て等しい配位確率をとるとする。このような集団をマイクロカノニカル集団という。  
この集団ではエントロピー  $S$  もこの集団のマイクロな集団で表される。従って熱力学の式から

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

が成り立つ。従って温度  $T$  が与えられればエントロピーも  $S(E(T))$  としてマイクロに決めることができる。  
ヘルムホルツの自由エネルギーは式 3.8 から

$$F = E - TS$$

だから、これから系の熱力学的な量はほとんど計算できるようになる。  
そこでボルツマンは位相空間  $\Gamma$  でエネルギーが  $E$  と  $E + \Delta E$  の間にある体積を

$$\Omega(E, \Delta E) = \int_{E < H(\{\mathbf{q}_k(t)\}, \{\mathbf{p}_k(t)\}) < E + \Delta E} d\Gamma$$

を位相空間の適当なセルの体積

$$\Delta V = (\Delta p \Delta q)^{3N}$$

で割れば無次元の数ができ、これを状態数  $W$  として

$$W = \frac{\Omega(E, \Delta E)}{\Delta V}$$

とした。さらにこれの対数を取り、次でエントロピーを定義した。

$$S = k_B \log W$$

これをボルツマンの原理という。  
これは第一部から 2 次元のラプラス方程式

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

として

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2 = 1$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} = \frac{1}{r}$$

となるので係数 2 が 1 に変化することが次数に影響し、

$$\begin{aligned} \nabla^2 u &= \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \left( \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial r}{\partial y} \right)^2 \right) + \frac{\partial u}{\partial r} \left( \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} \right) \\ &= \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\partial u}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \right) = 0 \\ &= \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) = 0 \end{aligned}$$

となる。これから

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{r}$$

$$u(r) = c_0 + c_1 \log \frac{1}{r} \tag{6.5}$$

この時も係数を次のように選んだ時、基本解という。

$$u(r) = -\frac{1}{2\pi} \log \frac{1}{r}$$

## 7 相転移 [85]

高校で学習したように圧力  $P$ , 温度  $T$  のグラフで次のような 3 重点 (TP) を含む相図 (phase diagram) を表す。

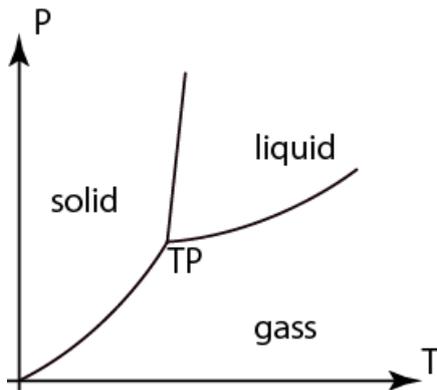


図 7.1: 相図

例えば水の三重点は  $T = 273.16K, p = 0.61kPa$  と知られている。

相の変化を特徴付けるために秩序パラメータ (order parameter) を考える。

磁性体の場合は磁化がその役割を担う。さらに後に考える超伝導体では量子論的な位相が相当する。

通常の固体の場合は分子や原子の配位の周期性が秩序パラメータになる。

臨界点付近では次の図のようにエントロピー  $S$ , 体積  $V$ , 比熱  $C$  などの熱力学量が不連続になったり、2 次微分に飛躍があるカusp (cusp) が現れる。

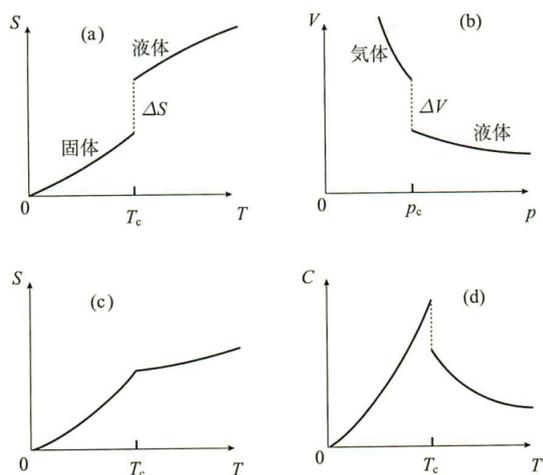


図 7.2: [85] より

自由エネルギー  $F$  の 1 次微分に不連続性がある場合は **1 次相転移 (first-order \_ tradition)** といひ。  
 2 次微分以上に不連続点があれば **2 次相転移 (second-order \_ tradition)** という。  
 例えば上の図では  $S, V$  に飛びがある a, b は 1 次相転移であり、 $S$  の傾き不連続のある c は 2 次相転移である。  
 比熱を温度積分したのが熱量だから d は比熱  $C$  に飛びがあるので 2 次相転移である。  
 エントロピーが連続であれば 1 次相転移だということもできる。  
 式 3.9 から体積を一定にすれば自由エネルギーの温度勾配にマイナスをかければエントロピーであった。

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

一方で比熱は式 3.36 から

$$C_V \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

であり 2 次微分になる。

留意することに、同じ物質でも条件によいって 1 次相転移になったり、2 次相転移になったりする。

例えば強磁性体が磁場中にあると外部磁場  $H$  を負から正に変化させると

次の図 (b) のように磁荷  $m$  は負の値から正の値への飛びがみられる。

これは 1 次相転移に相当する。

磁場  $H$  が負だとスピンは巨視的なスケールで下向きにそろいが、

正になったとたん一気に向きを変えることがわかる。

臨界温度を  $T_C$  とすると  $T < T_C$  では外部磁場を  $H = 0$  としても磁化  $m$  は残る。

これを自発磁化 (spontaneous \_ magnetization) という。

次に外部磁場  $H$  を 0 に保ち、逆に図の (c) のように温度を  $T_C$  より下げる。

すると自発磁化は 0 から正の値に連続的に変化する。このとき飛びはなく 2 次相転移になる。

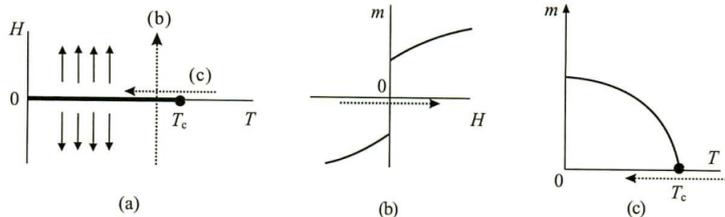


図 7.3: [85] より

## 7.1 臨界現象 [85]

例えば図 5.1 の気体と液体相の境界線は無限に続くことはなくある温度より上では消える。この点を臨界点という。

例えば水と氷を混ぜて密閉し、真空ポンプで圧力を下げると空気の残った部分に水蒸気が満ち、氷、水、水蒸気の 3 つの相が一定温度と一定圧力で同時に存在する **3 重点** が実現する。このとき、

$$T = 273.16K, P = 0.61kPa$$

であることが知られている。前節での 2 次相転移は臨界現象を伴う。

例えば磁性体の場合臨界温度を  $T_C$  とする。外部磁場  $H$  を 0 に保ち、温度  $T$  を  $T_C$  に上から近づける。

この時、下図のように臨界温度に近くなると、ごく小さな外部磁場  $H$  に対して際も大きな磁化  $m$  を得ることができる。

つまり、磁化率の定義式

$$m = \chi H + O(H^3) \quad (7.1)$$

の磁化率  $\chi$  が臨界点付近で異常に大きくなることである。

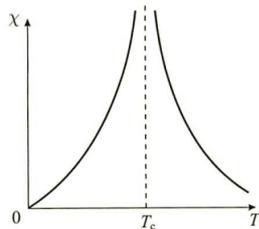


図 7.4: [85] より：臨界点付近で磁化率が発散する

$T \neq T_C$  ではほぼ

$$m \propto H$$

であるが、臨界点上  $T = T_C$  では磁化  $m$  は外部磁場  $H$  の 1 次より低いべきの依存性をもつ。 ( $1/\delta < 1$ )

$$m \propto H^{1/\delta}$$

これを式 7.1 に代入すると

$$H^{1/\delta} \simeq \chi H$$

$$\chi \simeq H^{\frac{1}{\delta}-1}$$

となるので  $H \rightarrow 0$  で発散してしまう。

物理的には  $T > T_C$  では巨視的なスケールでスピンのそろろうとは考えられない。

しかし、微視的にはかなり大きな領域でスピンのそろっているから外部磁場に敏感に反応するので磁化率は大きくなる。

これはスピンのそろい方が局所的に広いレンジでゆらいでいると考えられる。

このゆらぎ (**fluctuation**) が臨界点付近の物性に大きな影響を与える興味ある現象が見られる。

例えば温度を下げて臨界点付近にいくとそれまで透明であった液体が光を乱反射し、白く濁るようになる臨界タンパク光 (critical opalescence) という現象である。これは揺らぎのスケールとして光りの波長程度の大きさになっていることがわかる。

臨界現象においてこの揺らぎという語句がよく登場するが、後にしっかり考察する必要がある重要な現象になる。

- ・エントロピーの変化を伴う、相関距離の変化
- ・平均値からのずれ

などが時に区別なく扱われるので留意がいる。

単位体積あたりの密度の平均値からのずれを2乗したものを分散とすれば、物理量の分散が臨界点付近で発散することになる。

臨界点付近でいろいろな物理量がどのように発散するかを表すのに臨界指数 (**critical exponent**) を用いる。実験的には発散の度合いは一般に臨界点からのパラメータのずれのべきになっていることが多い。

そこでこのずれを  $t$  で表す。ただし、この  $t$  は無次元であるとする。よく登場するのは臨界温度  $T_C$  を用いて

$$t = \frac{T - T_C}{T_C} \quad (7.2)$$

とする。比熱は  $C$ 、 $m$  は自発磁化、 $G(r) = \langle S_i S_{i+r} \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_{i+r} \rangle$  を相関関数として

$$\chi \propto |t|^{-\gamma} (T > T_C), |t|^{-\gamma'} (T < T_C) \quad (7.3)$$

$$C \propto |t|^{-\alpha} (T > T_C), |t|^{-\alpha'} (T < T_C) \quad (7.4)$$

$$m \propto |t|^\beta (T < T_C), m \propto |H|^{1/\delta} (T = T_C) \quad (7.5)$$

のようになることが確かめられている。

ただし、記号  $\propto$  は比例というより、パラメータ  $t$  のべき乗の中で最も強く聞く項のみを表している。

より正確には例えば

$$\chi = A |t|^{-\gamma} + B |t|^{-\gamma+1} + \dots + a |t| + const \quad (7.6)$$

のように展開される。林間点より高い温度  $t > 0$ 、低い温度  $t < 0$  の臨界指数は普通は同じ値をとるが、自明ではない。

また、臨界指数  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  の指標も一定とは限らない。例えば磁化  $m$  は臨界点上で非線形な関数になり、その非線形さを  $\delta$

が表す。

相関関数  $G(r)$  は臨界点以外では上式のように指数関数的に現象する。相関長 (**correlation\_length**) を  $\xi$  とする。

この  $\xi$  以上離れると物理状態の相関は非常に小さくなるが、臨界点に近いとこの距離が伸びて、ついでには発散する。

これを表すのが臨界指数  $\nu$  である。

ちょうど臨界点においてはあらゆるスケールの揺らぎが同時多発する。

よって相関関数は指数関数のような急速な変化を示さない。このゆっくりとした減衰を特徴つけるのが臨界指数  $\eta$  である。

$$G(r) \propto r^{-\tau} e^{-r/\xi} (T \neq T_C), \xi \propto |t|^{-\nu} (T > T_C), |t|^{-\nu'} (T < T_C)$$

$$G(r) \propto r^{-d+2-\eta} (T = T_C)$$

## 7.2 Ising モデル [85]

### 7.2.1 粗視化

臨界現象では微視的なスケールと巨視的なスケールの揺らぎが同時発生する。これが様々な特異物理現象を引き起こす。

これ単純にモデル化したものが **Ising Model** である。参照文献 [85] の 2 次元 Ising モデルを引用しよう。

はじめに臨界点  $T_C$  より少しだけ低い

$$T = 0.995T_C$$

を例にして 1 辺の長さが 486 の 2 次元 Ising モデルのモンテカルロシミュレーションをみる。スピンは上向きを黒、下向き白の 2 値で外部磁場  $H = 0$  である。臨界点より低温側にあるので黒は端から端までつながった秩序状態ができています。

一方白のほうはとぎれとぎれの固まりで格子点約 10 個程度の広がりを持つものが多い。これが相関距離  $\xi$  に相当する。

$$\xi_{white} = 10$$

$$\xi_{Black} = \infty$$

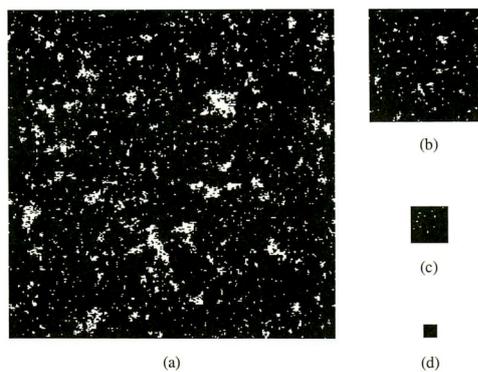


図 7.5: [85] より:  $T = 0.995T_C$  の場合、粗視化を繰り返すと黒 1 色になる。

ここで粗視化 (coarse graining) を考える。

ブロックスピン変換 (block\_spin\_transformation) と呼ばれる方法で次の図のようにランダムである 1 点を選びその周囲  $3 \times 3$  の枠内のみを考え、白が多ければ全てを白に、黒が多ければ全てを黒にする。基本的な領域は別に  $3 \times 3$  である必要はない。

ただし、 $n \times n$  の領域を変換すると、相関距離が  $1/n$  になることに留意する。



図 7.6: [85] より:粗視化の例

このブロック変換を全領域で 1 回おこなうと図の (b)、さらにもう 1 回おこなうと (c),(d) のようになり、最終的にほとんど全域が黒になる。これはくりこみ (renormalization) のやり方と同じである。

ブロック変換の操作は、この場合黒の領域を広げることになり、それは温度を下げることに等しい。

最終的に黒のみになった場合はそれ以上進行せず、絶対零度になったことに対応する。

つまり、臨界点以下では粗視化を繰り返すと有効温度有効温度は下がり、臨界点以上では有効温度が上がったと考える。

興味あるのは臨界温度に等しい場合の粗視化である。

$T = T_C$  の場合、次の図にみるように粗視化を進めても白黒の比は変化しない。

黒がやや優勢で出発したので、粗視化を進めても、そのまま黒は巨視的に連続している。しかし、白の島は局所的に残り続ける。

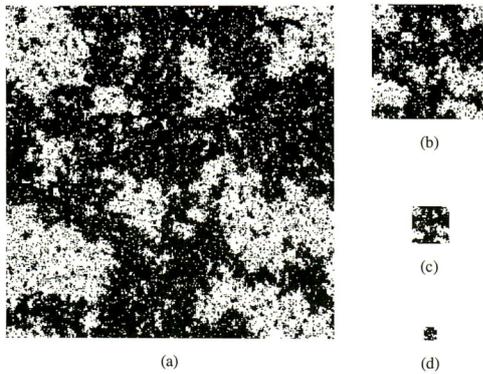


図 7.7: [85] より:  $T = T_C$  の場合、粗視化を繰り返しても黒優勢が変わらない。

これは臨界点上ではどちらの色も微視的な長さから巨視的な長さの両方を持っていることによる。このときの有効温度は変化しない。

次に臨界点より高い温度  $T = 1.05T_C$  の場合を見てみる。

同様にブロック変換を繰り返すと白一色にはならないでバラバラの状態になっていくのがわかる。これは高温になるほどスピンは上か下かに留まることなく、高速で揺らぐと考える。

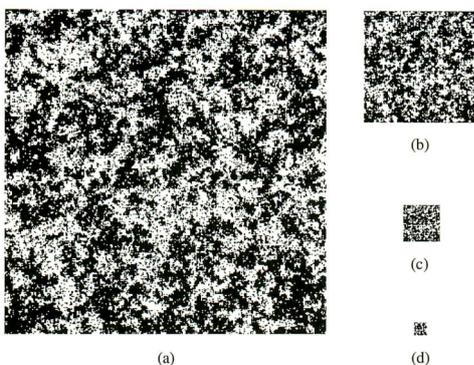


図 7.8: [85] より:  $T = 1.05T_C$  の場合、粗視化を繰り返すとバラバラの状態になる。

この場合最終的に相関距離はブロック 1 程度まで短くなる。

以上のように臨界点を見つけるためにはは温度と相関距離の関係を調べればよいことがわかる。

パラメータが空間のスケーリングとどう関係するかを表す式が第 8 部であつかう、くりこみ群方程式 (**renormalization group equation**) である。

さらに重要なことは普遍性 (**universality**) があることである。

臨界現象を特徴つける指数を式 7.2 のように臨界指数としたが、

これは系の次元や対称性などの単純な指標にのみ依存する。

Ising モデルも例えば共通の 3 次元で考えれば、磁性体モデルや、液体気体のモデルと同じ現象を記述できるのである。

さらに臨界指数だけではなく、臨界振幅 (**critical amplitude**) と呼ばれるものも系の詳細に依存することなく普遍性を示すことが知られている。

これは式 7.6 の係数  $A$  の高温側と低温側の比である。

$$r = \frac{A_{t>0}}{A_{t<0}}$$

情報を消失していくことと同時に 1 つの共通したスカラー量を導いていることが関係している。これは粗視化という操作にもう少し深い考察が必要であることを示唆している。後に考察を深めたい。

### 7.2.2 Ising モデル

前節で臨界指数を計算するためには、物質系のハミルトニアンを複雑に構成しなくても、本質的な特徴を見いだせば Ising モデルのような単純なモデルで十分実用になることを見た。具体的にその方法をここでは考える。

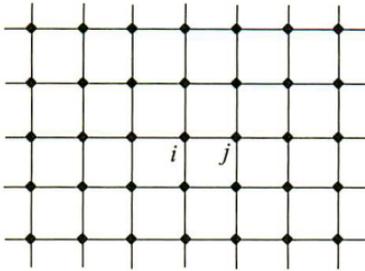


図 7.9: [85] より : 2 次元正方格子と最近接対  $\langle ij \rangle$

格子点を  $S_i$  としてはじめに 2 次元のモデルを考えよう。これは磁性体や、2 元合金などに応用できる。

$$S_i = \pm 1$$

しかとらない。

$J$  を相互作用の強さを表す定数、 $\langle ij \rangle$  は相互作用している格子点の最近接組である。

磁性体の場合は  $J$  が正なら強磁性体、負なら反強磁性体と考えればよい。

$h$  を外部磁場としてこの系のハミルトニアンを  $H$  とする。

臨界現象を調べるためのハミルトニアンは外場と格子間相互作用のみであるから

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (7.7)$$

とおける。以下で見るようにこのハミルトニアンの形式は普遍的でこれからいたるところで登場する。

後の第 8 部では、 $E$  と Hermite 計量  $h$  与えられたとすると一意的な **Hermite** 接続が存在することが示される。

曲率はその Hermite 接続で定義できる。

$\{\hat{e}_1, \dots, \hat{e}_k\}$  をユニタリー・フレームとし局所接続形式  $A_\alpha^\beta$  を

$$\nabla \hat{e}_\alpha = \hat{e}_\beta A_\alpha^\beta$$

で定義する。この時の場の強さ  $\mathcal{F}$  は

$$\mathcal{F} \equiv dA + A \wedge A$$

で定義することができる。

$$H = -m\mathcal{F}$$

とすれば式 7.7 の形式になる。

また、次元に無関係に成立する例として次部でポアンカレの補題を扱う。

$M$  を  $n$  次元多様体とし  $\omega$  が  $p$  次微分形式で  $\omega = d\theta$  とかければ  $d(d\theta) = 0$  であった。

この逆が成り立つがどうかの **Poincare** の補題である。その過程では次のような考察をする。

$d\omega = 0$  なら適当な関数  $f$  が存在し、 $\omega = df$  とすることはできたが、例えば  $x$ - $y$  平面から原点を除いた領域で次の関数を定義すると

$$\omega = \frac{-ydx + xdy}{x^2 + y^2} \quad (7.8)$$

これは 1 次微分形式であり、 $d\omega = 0$  になるが、 $\omega = df$  の形には書けない。

そこでまずホモトピー作用素を単位区間  $I = [0, 1]$  として多様体  $M$  との直積を考える。

このシリンダーのような図形の上と下を次の写像によって  $M$  と同一視する。

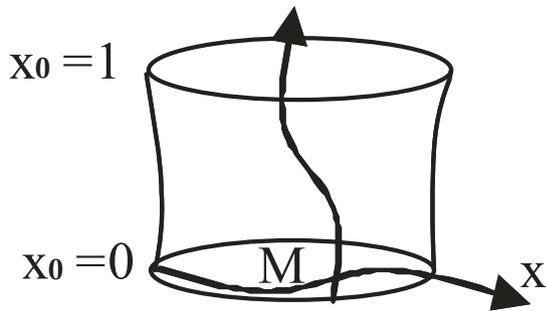


図 7.10: 多様体  $M$  と  $I$  の直積空間

$j$  を次のように直積をつくる作用素として

$$\begin{aligned} j_0 : M &\rightarrow I \times M; \quad j_0(x) = (0, x), \quad x \in M \\ j_1 : M &\rightarrow I \times M; \quad j_1(x) = (1, x), \quad x \in M \end{aligned} \quad (7.9)$$

ホモトピー作用素  $K$  を

$$K : A^{p+1}(I \times M) \rightarrow A^p(M) \quad (7.10)$$

とし、区間  $I$  のパラメタを  $t$  として  $I \times M$  上の  $(p+1)$  次微分形式を  $\omega \in A^{p+1}(I \times M)$  は

$$\omega = \omega_1 + dt \wedge \omega_2 \quad (7.11)$$

と表すと  $dt$  は 1 形式であるはずだから  $M$  を  $n$  次元多様体としたので

$$dt = d\theta^1 \wedge \dots \wedge d\theta^n \quad (7.12)$$

と書ける。ただし  $\omega_1, \omega_2$  は  $t$  を含んでも  $dt$  を含まないとする。つまり  $t$  に沿って見るとすでに  $\omega$  は足しあわされたものである。

これは  $\omega_1$  空間が基本区間に対して閉じていることになるので  $\int_0^1 \omega_1 = 0$  である。

これは見方によっては粗視化である。

### 7.2.3 具体的な例

$A, B$  の 2 元合金の場合

$S_i = 1$  は  $i$  格子点に  $A$  原子、 $S_i = -1$  は  $i$  格子点に  $B$  原子があるとする。

相互作用の強さ  $J$  は

$$J_{AA}, J_{AB}, J_{BB}$$

の 3 種類が隣同士のみ働くと考える。

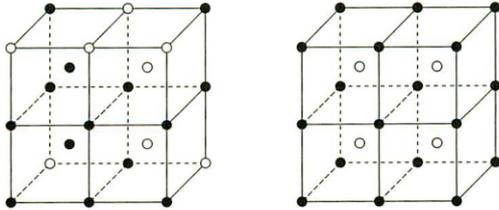


図 7.11: [85] より：体心立方の AB モデル、左は無秩序、右は秩序状態

この時のハミルトニアン期待値は式 3.2 から多重度関数が簡単な積になるので

$$H = \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle} J_{AA} (1 + S_i)(1 + S_j) + \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle} J_{BB} (1 - S_i)(1 - S_j) + \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle} J_{AB} [(1 + S_i)(1 + S_j) + (1 - S_i)(1 + S_j)]$$

となる。ここで次のようにまとめると

$$J = -(J_{AA} + J_{BB} - 2J_{AB}) / 4$$

$$h \propto J_{BB} - J_{AA}$$

次のよう式 7.7 に同じ形になるのが特徴である。

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i + Const. \quad (7.13)$$

液体・気体の臨界現象の場合

この場合は格子気体 (**lattice gas**) と呼ばれる模型である。

これは 3 次元 Ising モデルであるが液体、気体共に 1 成分の系として考える。液体や気体の分子は連続的に空間に分散しているが、臨界現象においてはあらゆる波長の揺らぎが生じる。特にこの場合は長波長が重要になる。

そのため、短波長を無視し、空間を離散化すれば Ising モデルが利用できるというわけである。

$S_i = 1$  は  $i$  格子点に分子がある場合、 $S_i = -1$  は  $i$  格子点分子がない場合とする。

また、分子が隣あって存在するときに相互作用  $-\phi$  が働くとし、系の化学ポテンシャルが  $\mu$  で与えられていれば

$$H = -\phi \sum_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2} (1 + S_i) \cdot \frac{1}{2} (1 + S_j) - \mu \sum_i \frac{1}{2} (1 + S_i) \quad (7.14)$$

この場合も展開して、係数をまとめてしまえば

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (7.15)$$

の形になる。

さらに密度を  $\rho$  とし、 $v_0$  を単位体積とすると、この場合の 1 格子当たりの分子数の熱平均が

$$\rho v_0 = \frac{1}{2} (1 + \langle S_i \rangle)$$

となるので、磁化モデルと比べると磁化  $m = \langle S_i \rangle$  と気体の密度が対応していることがわかる。

### スピン 1 モデル

スピン変数が  $S_i = \pm 1$  の 2 値しかないモデルを中心に見てきた。スピン 1 のモデルでは

$$S_i = -1, 0, 1$$

の 3 つの値を持つ。この時は交換相互作用と外部磁場の影響以外に異方性の影響が効いてくる。したがって定数ではない係数  $D(ij)$  が加わり、ハミルトニアンは次のようになる。

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - D(ij) \sum_i S_i^2 - h \sum_i S_i$$

となる。

## 7.3 平均場理論

平均場理論 (**mean-field theory**) は Ising モデルとよく似ている。

下図のように格子点中心の 1 つのスピンのみ注目し、その周囲は平均値で置き換えてしまおうという方法である。

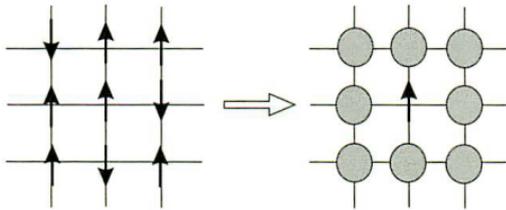


図 7.12: [85] より：周囲のスピンの値は全て平均値とする

まず、Ising モデルのハミルトニアンを

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (7.16)$$

のようにおく。次に平均値を

$$m = \langle S_i \rangle \quad (7.17)$$

とし、そのまわりの揺らぎ (平均値からのずれ) を  $\delta S_i$  とすると

$$\delta S_i = S_i - \langle S_i \rangle$$

$$S_i = m + \delta S_i$$

とおける。これで  $\delta^2$  以上は無視してしまおうというわけである。格子点の総数を

$$N_B = \sum_{\langle ij \rangle} 1$$

とする。図の灰丸のように最隣接格子点の相互作用のみ考えることにすれば

$$\begin{aligned}
H &= -J \sum_{\langle ij \rangle} (m + \delta S_i) (m + \delta S_j) - h \sum_i S_i \\
&\simeq -Jm^2 N_B - Jm \sum_{\langle ij \rangle} (\delta S_i + \delta S_j) - h \sum_i S_i
\end{aligned}$$

とできる。ただし、スピン数の総数  $N_B$  は

$$N_B = \sum_{\langle i,j \rangle} 1$$

最近接の相互作用のみを考える場合  $N_B$  は格子上的ボンドの数と考えればよい。

以下では最近接を考えるとすると、ひとつのサイト  $i$  に注目すると次の図のように上下左右の4つを考えればよい。

この数  $z$  を配位数 (**coordination\_number**) とする。下図では  $z = 4$  である。

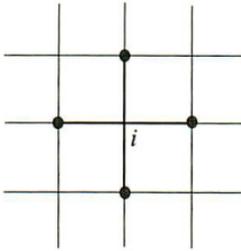


図 7.13: [85] より：相互作用の単純化

従って、ハミルトニアンは

$$H = -Jm^2 N_B - Jmz \sum_i \delta S_i - h \sum_i S_i$$

となるので  $\delta S_i = S_i - m$  を用いて

$$H = N_B Jm^2 - (Jmz + h) \sum_i S_i \quad (7.18)$$

ただし、 $N_B = zN/2$  であり、正方格子であればスピン総数  $N_B = 2N$  である。

この式はスピン  $S_i$  の相互作用の影響は強さ  $Jmz$  の外場があるとした影響と同じあることを意味している。

このような磁場を有効磁場 (**effective\_field**) という。

この形の平均場理論を分子場理論 (**molecular-field theory**) という。

ここでのスピンは式 7.17 で大局的な統計量  $m$  で与えていることに注意する。

従ってこれを決めるのは観測値ではなく、次の統計的期待値となる

自己矛盾方程式 (**self-consistent\_equation**) を用いる。

$$\begin{aligned}
m &= \frac{\sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} S_i \exp(-\beta H)}{\sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \exp(-\beta H)} \\
&= \frac{\sum_{S_i=\pm 1} S_i e^{\beta(Jmz+h)S_i}}{\sum_{S_i=\pm 1} e^{\beta(Jmz+h)S_i}} = \tanh \beta(Jmz + h)
\end{aligned} \quad (7.19)$$

全ての Ising スピンについて  $\pm 1$  の値の和をとることになる。しかし、 $S_i$  以外は分母分子で打ち消し合い、 $S_i$  の和のみをとる。

指数になっているのでこのような技巧が使えることに注意する。

これは自身の値を決めるのに自身の値をもちいている。2つの方程式の交点とみなせば次の図ようになる。

( $h=0$ )

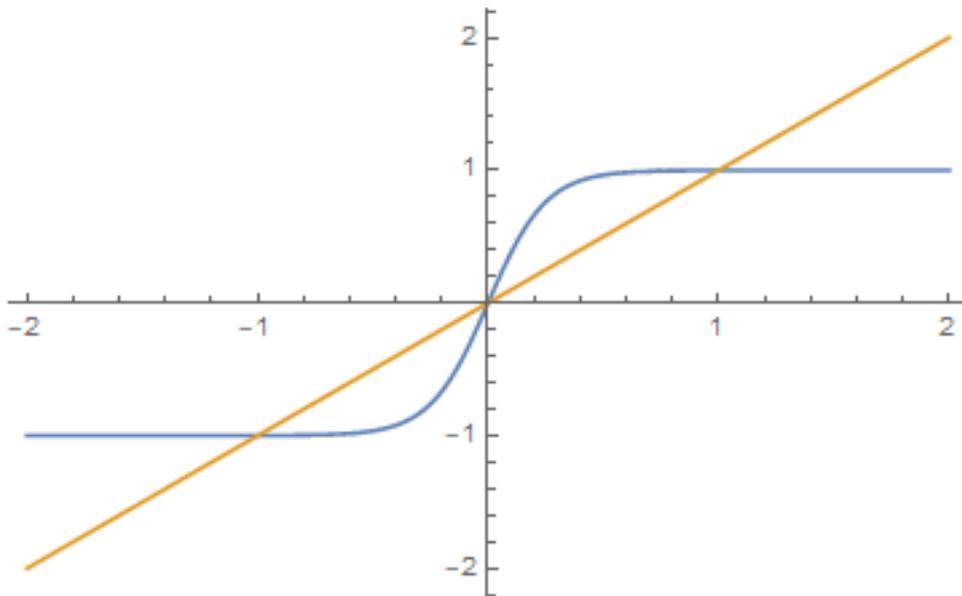


図 7.14:  $f = m, g = \tanh \beta(Jmz + h)$ 、のグラフ  $h$  の値で  $g$  が左右に動くため、解が1つになる領域もある

$\beta = 1/k_B T$  だが以下では簡単のために  $k_B = 1$  とすることがある。

式 7.19 は状態方程式 (equation\_of\_state) と呼ぶことがある。

上の図のグラフ  $g$  傾きが  $\beta J m z$  に対応しているために、傾きが小さいと交点は1つになる。この時は臨界より低温と考え

$$\beta J z < 1$$

であり、交点が3つ現れるところでは高温と考え

$$\beta J z > 1$$

となる。

## 7.4 臨界指数

平均場理論での臨界指数の振る舞いをここでは見る。温度が低温側から  $T_C$  に近づくにつれて磁化  $m$  が0になる成り方を見る。

$h = 0$  として式 7.19 を展開すると sinh 側が強く効くので

$$m = \beta J z m - \frac{1}{3} (\beta J z)^3 m^3 + \dots \quad (7.20)$$

となるので臨界点以下の  $m \neq 0$  として、両辺をまず  $m$  で割り、 $m$  について解くというやり方をつかうと

$$m^2 = \frac{3(\beta J z - 1)}{(\beta J z)^3}$$

ここで式 7.2 の臨界指数を考えて式 7.5 より

$$t = \frac{T_C - T}{T_C}$$

$$|t|^\beta = m$$

$$T_C = Jz$$

$$\beta = 1/T$$

とすると

$$\begin{aligned} m &= \pm \sqrt{\frac{3(T_C/T - 1)}{(T_C/T)^3}} \\ &= \pm \sqrt{\frac{3(T^2 T_C - T^3)}{T_C^3}} \\ &= \pm \frac{T}{T_C} \sqrt{\frac{3(T_C - T)}{T_C}} \end{aligned} \quad (7.21)$$

臨界温度付近では

$$m \sim t^{1/2}$$

とみなせるので臨界指数は 1/2 である。

次に磁化率  $\chi$  の振る舞いを見るために展開の仕方を  $h \neq 0$  として  $h, m$  が同じオーダー程度で十分小さいとすると式 7.19 の  $mh$  展開は  $\cosh$  側が強く効くので

$$m = \beta J z m + \beta h + \dots \quad (7.22)$$

となる。よって式 7.3 より

$$\chi = |t|^{-\gamma}$$

また、 $m = \chi h$  として磁化率を見ると式 7.22 は

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{T_C}{T} \chi + \frac{1}{T} \\ \chi &= \frac{1}{T - T_C} = -\frac{1}{T_C} \left( \frac{T_C - T}{T_C} \right)^{-1} \end{aligned}$$

となる。これを  $T > T_C$  から見れば  $\gamma = 1$  である。

これは  $\sin, \cos$  の展開ができる型であれば幅広く応用できる。

さらに比熱の振る舞いを考えると式 7.18 で  $h = 0$  とすると

$$H = N_B J m^2 - J m z \sum_i S_i \quad (7.23)$$

臨界点以上  $T > T_C$  では  $m = 0$  とできるので  $H = 0$  である。よってエネルギーが 0 であれば平均場近似では比熱も常に 0 になる。

しかし、臨界点以下  $T < T_C$  となれば  $m \neq 0$  となるので比熱も 0 にはならない。

この時、式 7.4 から

$$C = |t|^{-\alpha}$$

$$H \propto C$$

とおくと式 7.23 に、式 7.21 を使おうと

$$C \sim T_C \frac{(T_C - T)}{T_C} = T_C - T$$

とみなせる。これから図のように比熱は臨界点以下で線形に変化し、臨界点ではギャップができる。

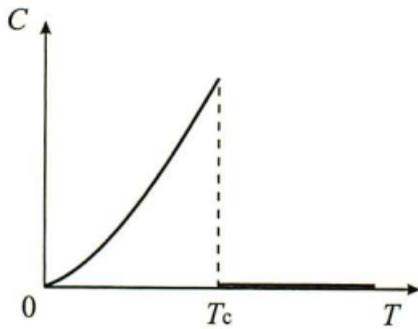


図 7.15: [85] より：平均場近似では比熱が臨界温度で飛ぶ

次に臨界点での磁化を考える。臨界点  $T = T_C$  での磁化依存を決定する臨界指数を  $\delta$  とする。ここでは  $m$  と  $h$  が小さいとして残して、状態方程式を 3 次まで展開する。

$$m \sim \beta_C (Jzm + h) - \frac{\beta_C^3}{3} (Jzm + h)^3$$

ここで

$$\beta_C = \frac{1}{T_C} = \frac{1}{Jz}$$

で置き換えると

$$\beta_C h \sim \frac{1}{3} \left\{ (\beta_C h)^3 + 3(\beta_C h)^2 m + 3(\beta_C h) m^2 + m^3 \right\}$$

と近似できるので、式 7.19 の定義から  $h \sim m^\delta$  とおいて両辺の  $m$  のべきのみを拾うと

$$m^\delta = m^{3\delta} + m^{2\delta+1} + m^{\delta+2} + m^3$$

となる必要がある。これから

$$\delta = 3$$

となることがわかる。以上から平均場理論の臨界指数が次のようにまとめられる。

臨界指数	平均場理論での値
$\alpha$	0
$\beta$	$\frac{1}{2}$
$\gamma$	1
$\delta$	3

## 8 超伝導の基礎 [13]

近年では高温 (100K) 程度の領域で銅系酸化物、鉄系酸化物から超伝導状態をつくる物質がつくられるようになった。しかし、その理論的な背景は未だ混沌としている。はっきりしていることは

- 超伝導はクーパー対が引き起こし、非対角的な長距離秩序が成り立つ。
- 超伝導の対称性は  $d_{x^2-y^2}$  であらわされる d 波で単一クーパーペアから生じる。
- 超伝導は反強磁性モット絶縁体にキャリアをドーブした時に生じる。

等がある。

まず超伝導の基礎を復習する。物性論の基礎には Kittel 固体物理、熱物理という名著があり、ここでも多く引用をする。南部-ゴールドストーン粒子のように素粒子論のアイデアが電子物性から生まれる例は多々ある。物性研究を目指すものでなくてもこれらの書物は一読することを勧める。

## 8.1 Gibbs の自由エネルギー

超伝導磁性体の結晶を考える。格子の単位セル当たりの平均磁束密度を  $B$  とする。ここでは熱的平衡状態を考えるので平均の記号は省略することにする。平均磁束密度  $B$  は系に外から加えた磁場  $H_o$  と単位体積当たりの磁気モーメント  $M$  を用いて

$$B = \mu_0(H_o + M) \quad (8.1)$$

ここで結晶中には次部で扱うブロッホ電子波束が格子定数程度の範囲に局在している。

重要なのは  $H$  場ではなく、 $B$  場が Lorentz 力の原因となるので、改めてこの  $B$  を磁場と呼ぶことにする。ここでは自由エネルギーでも Gibbs の自由エネルギー  $G$  を用いる。前部から

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

と表すことができた。

固体は凝縮状態にある。これは体積変化をしにくいことから次で定義される圧縮率

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

が非常に小さいということである。そこでここでは非圧縮性固体

$$K_T = 0$$

を仮定する。したがってこの場合は外力とのつりあいから仕事  $W$  について

$$dW = PdV = -\mu_0 H_o dM$$

が成り立つと考えると

$$dU = TdS + \mu_0 H_o dM$$

と書き直すことができる。よってギブスの自由エネルギーは

$$\begin{aligned} G &\equiv U - TS + PV \\ &= U - TS - \mu_0 H_o M \end{aligned}$$

で再定義する。これから新たに

$$dG = -SdT - \mu_0 M dH \quad (8.2)$$

となる。よって非圧縮性磁性体が外部磁場中にある場合は新たに  $G(H, T)$  として

$$\mu_0 M = \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T, \quad S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_H \quad (8.3)$$

となることがわかる。

## 8.2 第1種超伝導体

はじめに弱い磁場が超伝導体の長い棒に沿って印加する場合を考える。Meissner 効果により、磁束は棒から排斥されるので棒内部に磁場  $B$  は存在しない。この時、磁荷  $M$  は式 8.1 から

$$\begin{aligned} B &= \mu_0(H_o + M) = 0 \\ M &= -H_o, \quad |H_o| < H_c \end{aligned}$$

である。この関係は臨界磁場  $H_c$  を印可磁場  $H$  が超えるまでは変化しない。ところが、印可磁場を強くし、臨界を超えると常伝導体になり

$$B = \mu_0 H_o, \quad H_o > H_c$$

となる。この様子を下図左に磁場  $B$ 、右には磁化  $M$  を図示している。これは外部磁場  $H_o$  の減少、増加によってどちら向きにも変化する。

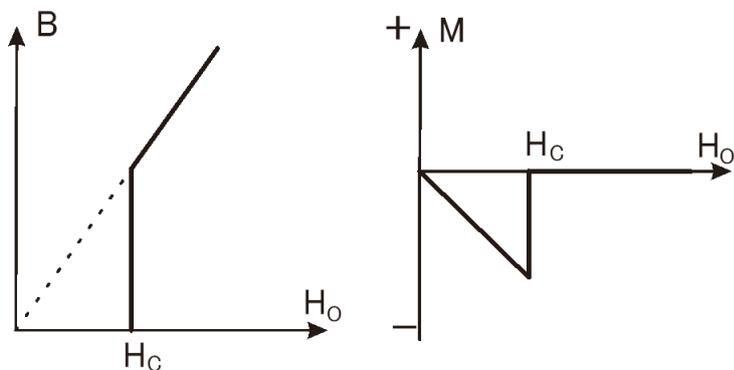


図 8.1: 第 1 種超伝導体の磁化曲線

この時、自由電荷の運動がおきるので磁化  $M$  は反磁性的に振る舞う。磁化率  $\chi$  は

$$M \equiv \chi H$$

で定義されたから  $H_o < H_c$  の時は

$$\chi = -1$$

であり、完全反磁性体である。図右のように磁化  $M$  に飛びがあるような相転移は 1 次相転移である。超伝導状態のギブスの自由エネルギーを  $G_S$ 、常伝導状態を  $G_N$  で表す。

超伝導体に磁場を等温的に加えるとどうなるだろうか。式 8.2 から  $\chi = -1$  の場合は

$$\begin{aligned} G_S(T, H) - G_S(T, 0) &= -\mu_0 \int_0^{H_o} M dH \\ &= \mu_0 \int_0^{H_o} H dH \\ &= \frac{1}{2} \mu_0 H_o^2 \end{aligned}$$

と簡単に求まる。このエネルギーは超伝導体がない時の一様磁場の配置から超伝導体のある場合の非一様磁場を作る時に必要な単位体積当たりの磁気エネルギーとみなせる。

現実にはエネルギーの低い状態が実現されるので臨界磁場  $H_c$  以下では  $G_s < G_N$  でなくてはならない従って自由エネルギー  $G$  のグラフは次のようになる。

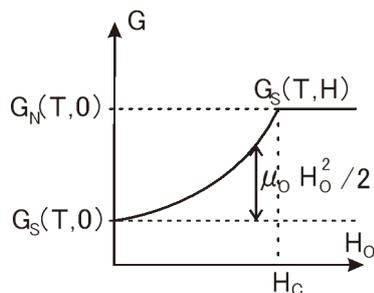


図 8.2: Gibbs 自由エネルギーの変化

グラフから臨界磁場において

$$G_N(T, H) - G_S(T, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_C^2$$

絶対零度では内部エネルギー  $U$  は導体の基底エネルギー  $E$  に等しいから

$$E_N - E_S = U_N - U_S = \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 (T = 0)$$

であり、これから臨界磁場  $H_C$  を求めることができる。

相転移の次数は磁化  $M$  すなわち、自由エネルギーの微分が不連続になる微分の次数で定義される。

$$M = -\mu_0^{-1} \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T$$

全ての第 1 種超伝導体は類似した磁気的な振る舞いをする特徴がある。臨界磁場  $H_C$  は温度の関数であり、2 流体モデルから次節で導く **Groter-Gasimir** の式が導かれる。

$$H_C = H_0 \left( 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^2 \right)$$

これは物質の相違に依存しない。超伝導の微視的理論はハミルトンモデルで近似できることを示唆している。後節で半古典的な超伝導の説明モデルを紹介する。

### 8.3 凝集エネルギー

### 8.4 2 流体モデル

超伝導では熱力学的にエントロピーを運ばない超伝導粒子  $N_S$  が存在し、さらに通常のエントロピーを運ぶ常伝導粒子  $N_N$  も存在するとして 2 種類の流体の混合として超伝導のモデルを考えよう。

全体の粒子数は  $N$  として次のように比率を定義しておく。

$$n_S \equiv \frac{N_S}{N}, \quad n_N = 1 - n_S = \frac{N_N}{N} = \frac{N - N_S}{N}$$

前部の熱力学から比熱  $C_V$  はエントロピーを  $S$ , 自由エネルギーを  $g$  として式 8.3 から

$$S_N = \left( \frac{\partial g_N}{\partial T} \right)_V, \quad C_V = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial S_N}{\partial T} \right)_V$$

であり、通常のエントロピー比熱論から比熱は温度の一次関数になるので  $\gamma$  を Sommerfeld 定数として

$$C_V = -T \frac{\partial^2 g_N(T)}{\partial T^2} = \gamma T$$

が成り立つはずである。この両辺を  $T$  で積分すると

$$\int \frac{\partial^2 g_N(T)}{\partial T^2} dT = \frac{dg_N(T)}{dT} = -\gamma T - S_N(0)$$

さらにもう一度  $T$  で積分すると

$$\int dg_N = g_N(T) - g_N(0) = -\gamma \frac{T^2}{2} - S_N(0)T$$

ここで Nernst の熱定理から  $S_N(0) = 0, g_N(0) = 0$  と初期条件を決めれば

$$g_N(T) = -\gamma \frac{T^2}{2}$$

となる。また、前節の電子モデルから

$$g_S(T) = g_N(T) - \frac{1}{8\pi} H_C^2(T)$$

が成り立つ。ここでは混合モデルを考えているので混合させるための関数  $F, G$  を仮定し、

$$g_S(T, n_S) = F(n_S(T))g_S(0) + G(n_S(T))g_N(T)$$

とおけるとする。ただし、関数  $F, G$  は

$$\begin{cases} F(0) = 0, G(0) = 1 & (n_S = 0) \\ F(1) = 1, G(1) = 0 & (n_S = 1) \end{cases}$$

を満たすことが条件である。

## 8.5 金属の自由電子モデル

前部で化学ポテンシャルについて触れた。これを一辺  $L$  の立方体中の自由電子系に応用しよう。

やや乱暴には自由電子の理想気体を考えることになる。

この時のハミルトニアンは相互作用を無視して、単純に次のように置く。

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$$

運動量の固有状態は  $p = \hbar k$  を用いて

$$p_{x,j} = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)j, \quad p_{x,k} = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)k, \quad p_{x,l} = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)l$$

を満たす。また、固有エネルギーについては各軌道の占有数  $n_\kappa \equiv n_{p_\kappa}$  が 0 または 1 をとる集合  $\{n_\kappa\}$  を考えて状態ベクトルを簡単に

$$|\{n\}\rangle \equiv |\{n_\kappa\}\rangle$$

を用いて

$$E(\{n\}) = \sum_\kappa \epsilon_\kappa n_\kappa$$

であり、全電子の個数  $N$  は

$$N = \sum_\kappa n_\kappa$$

である。系の熱的性質は前部のグランド分配関数を用いて  $\alpha = \mu N/\tau, \beta = 1/\tau$  として

$$Z_G = \sum_{ASM} \exp[\alpha N - \beta H]$$

であったから、これから得られる密度演算子は

$$\rho_G = \frac{\exp[\alpha N - \beta H]}{\text{Tr}[\exp[\alpha N - \beta H]]}$$

であり、これをグランドカノニカルアンサンブル密度演算子という。フェルミ粒子の場合は前部のフェルミ分布  $f_F$  を用いて

$$\begin{aligned} \langle n_\kappa \rangle &= \frac{\text{Tr}[n_\kappa \exp(\alpha N - \beta H)]}{\text{Tr}[\exp(\alpha N - \beta H)]} = \frac{0 + \exp(\alpha - \beta \epsilon_\kappa)}{\exp[\alpha - \beta \epsilon_\kappa] + 1} \\ &= \frac{1}{\exp[\beta \epsilon_\kappa - \alpha] + 1} = f_F(\epsilon_\kappa) \end{aligned}$$

## 8.6 フラクソイド

超伝導をクーパー対で説明するモデルを考えよう。そこで質量は  $2m$ 、電荷  $-2e$  の荷電粒子のベクトルポテンシャル下の運動を考える。速度  $\mathbf{v}$  は

$$\mathbf{v} = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{P} - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})$$

とおける。超伝導、常伝導状態密度を  $n_s, n_n$  とすると、超伝導状態はクーパー対をつくるから

$$\phi = \sqrt{n_n} e^{i\theta}, n_s = 2n_n = 2|\phi|^2$$

また、

$$\nabla e^{i\theta} = i\nabla\theta \cdot e^{i\theta}$$

だから、電流密度  $\mathbf{j}$  は

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= nev = 2e\phi^* \mathbf{v} \phi = \frac{e}{m} (-i\hbar\phi^* \nabla\phi - 2e\phi^* \mathbf{A}\phi) \\ &= \frac{en_n\hbar}{m} \nabla\theta - \frac{2n_n e^2}{m} \mathbf{A} \\ &= \frac{en_s\hbar}{2m} \nabla\theta - \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A} \end{aligned}$$

次に図のような超伝導リングを考える。

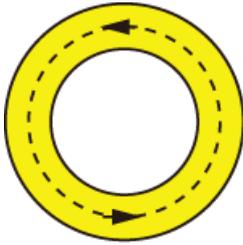


図 8.3: リング上の内部に超伝導電流が流れる。

はじめに外部電場は 0 とすれば電流はないので  $\mathbf{j} = 0$  として

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \frac{en_s\hbar}{2m} \nabla\theta - \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A} = \mathbf{0} \\ 0 &= \frac{1}{2} \hbar \nabla\theta - e\mathbf{A} \quad \left( \frac{1}{2} \hbar \nabla\theta - \frac{e}{c} \mathbf{A}; GaussUnit \right) \end{aligned}$$

となる。これからリング 1 周したときに位相変化が観測できて

$$\nabla\theta = \frac{2e\mathbf{A}}{\hbar}$$

が切断の条件になり、この時、ストークスの定理から

$$\begin{aligned} \delta\theta &= \oint \nabla\theta dl = \frac{2e}{\hbar} \oint \mathbf{A} dl \\ &= \frac{2e}{\hbar} \oint rot\mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} \\ &= \frac{2e}{\hbar} \int_S \mathbf{H} \cdot d\mathbf{S} \end{aligned}$$

アンペールの法則からこのリング内の磁束を  $\Phi_\ell$  とすると

$$\delta\theta = \frac{2e}{\hbar} \int_S \mathbf{H} \cdot d\mathbf{S} = \frac{2e}{\hbar} \Phi_\ell$$

が得られる。量子化はここに波動関数  $\phi$  に一価性を要求し、

$$\delta\theta = 2n\pi$$

とすることで

$$\Phi_\ell = \frac{2n\pi\hbar}{2e} = n \frac{h}{2e}$$

となる必要がある。そこで基本単位

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \left( \frac{hc}{2e}; GaussUnit \right) = 2,07 \times 10^8 [wb] \quad (8.4)$$

をフラクソイド (Fluxoid) 量子磁束と呼ぶ。これにより磁束は

$$\Phi_\ell = n\Phi_0$$

のように量子化される。常伝導電子の場合は  $2e$  が  $e$  となるので実験的観測しやすい。

## 8.7 Hall 絶縁体

最近では 2 次元電子系では幾何学的な位相効果において興味ある実験結果が報告されてる。これらは超伝導の研究過程で発見されていて、その 1 つが整数量子 Hall 効果である。

半導体界面に形成される 2 次元電子系を極低温にして強力な磁場をかけるとその抵抗および Hall 抵抗がある有限の磁場範囲で伝導率  $\sigma_{xx} = 0$  が実現され、かつ、Hall 伝導率  $\sigma_{xy}$  が次のような整数  $N$  で表される。

$$\sigma_{xy} = N \frac{e^2}{h}$$

これを整数量子 Hall 効果という。整数  $N$  は第  $N$  番目までのランダウ準位まで電子が詰まっていることを意味する。これは 2 次元においては伝導度 (抵抗) と伝導率 (抵抗率) が同じ次元を持つことから Hall 抵抗率と Hall 抵抗が一致する。また、伝導率では  $\sigma_{xx} = \sigma_{xy} = 0$  であることが大きく寄与し、トポロジックな関係があることを示唆する。以下では  $e = -|e| < 0$  とし磁場は  $+z$  方向のみにかかるものとする。

## 8.8 完全電気伝導性

多くの遷移金属とある種の化合物を冷却していくとある温度で突然電気抵抗率が 0 になることが発見された。この時の温度を転移温度 (transition temperature) という。この時次のオームの法則が成り立つと仮定する。

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

ただし、電気伝導率  $\sigma$  は電気抵抗率  $\rho$  との間に

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

という関係がある。これからもし、電気伝導率  $\sigma$  が  $\sigma \rightarrow \infty$  になり、 $\mathbf{j}$  が有限であるとする

$$\mathbf{E} = 0$$

が伝導体内部で成り立たなければならない。Maxwell 方程式によれば

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E}$$

が成り立ったから

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (8.5)$$

である。この時の伝導体は超伝導体で  $\rho = 0$  である完全電気伝導体 (perfect electric conductor) という。

つまり古典的に超伝導体に転移すると一切磁束変化が起こらないことを意味する。そこで図のような2つの場合を考える。

1つ目は図左のように磁場が無い状態で完全導体の温度を常温から下げていく。転移温度  $T_C$  以下になったところで外部磁場  $\mathbf{H}$  を加える。すると磁場を与える前の磁束密度  $\mathbf{B} = \mathbf{0}$  を保つ向きに物体表面に電流  $\mathbf{j}$  が流れる。この状態で外部磁場  $\mathbf{H}$  を少しずつ現象させ、温度は臨界以下に保ったまま、 $\mathbf{H} = \mathbf{0}$  にすると、 $\mathbf{j} = \mathbf{0}$  の最初に戻すことができる。

2つ目は図右のよに最初に磁場をかけておいて同じ完全導体を  $T_C$  以下に冷却する。すると導体内部の磁束はその後も変化することがない。従って、この状態で温度は臨界以下に保ったまま、外の磁場を  $\mathbf{H} = \mathbf{0}$  にすると内部磁場を維持するために電流  $\mathbf{j}$  が生じる。この向きは1つ目と反対である。低温においては磁場を加える、温度を変化させるの順序により電流の向きが反対になるという操作順の影響が出ている。

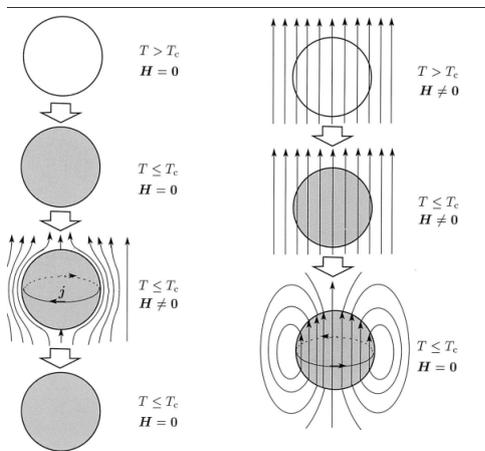


図 8.4: 操作順により電流の向き、結果の違い、文献 [13] より引用

また、 $T > T_C$  で長伝導体を磁場に入れ、冷却していく。 $T = T_C$  になった瞬間、超伝導体表面に電流  $j_s$  が生じて内部の磁場を完全に打ち消す。これも超伝導体の著しい特徴で完全反磁性であり、この性質を Meissner-effect と呼ぶ。これらの実験事実は式 8.5 の解が超伝導体内部において

$$\mathbf{B} = \mathbf{0}$$

となることを示す。先の完全導体の場合とは異なり、超伝導体では温度を下げてから磁場を加えるか、その前に加えるかの順番に依存しない。外部磁場と温度により一義的に決定される。

これは超伝導が熱力学でいう相転移 phase-transition としてとらえられることを示唆する。超伝導体になるためには臨界温度以下である条件だけではなく、臨界磁場 critical magnetic field が必要で実験的に次のように近似される。

$$H_C(T) = H_C(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^2 \right)$$

この式の  $H_C(0)$  は絶対 0 度における臨界磁場である。第 1 種超伝導体では数百 Oe でこの実験則はパラボリック則と呼ばれている。下図が第 1 種超伝導体の相図になる。

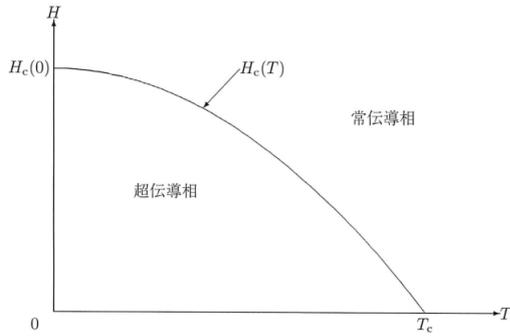


図 2.3: 第 1 種超伝導体の温度-磁場相図

図 8.5: 文献 [13] より引用

## 8.9 比熱

超低温下の比熱の振る舞いはさらに興味深い。零磁場における金属超伝導体の比熱の温度依存性の実験結果を示す。 $T > T_C$  の領域では常伝導体の定積比熱  $C_V^N$  は電子比熱論に従い、温度  $T$  に比例した振る舞いになる。しかし、次の図のように  $T < T_C$  で超伝導体になると比熱  $C_V^S$  は不連続な跳びを示し、その後指数関数的な変化

$$C_V^S \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$$

となる。

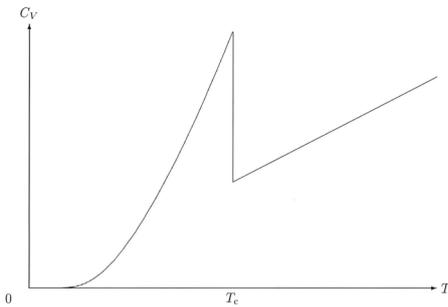


図 2.4: 超伝導体の比熱の温度依存性

図 8.6: 文献 [13] より引用

ただし、超伝導体は熱に関しては不良導体として振る舞い、熱電気効果を示さない。つまり、電流が熱を運ぶことはなく、超伝導電子はエントロピーを運ばないという著しい特徴がある。

## 8.10 永久電流

前節で穴のない球体の超伝導を考えた。ここでは穴のあるトーラス型を考え、幾何的な影響をみていこう。次の図のように超伝導リングを  $T_C$  以上の温度で磁場内に置き、温度を下げていく。 $T_C$  以下になるとマイスナー効果で磁場が押し出される。その後、外部磁場を 0 にすると磁束は超伝導体を通り抜けられないのでリング内には超伝導電流が残り、その結果、磁束は保持される。従って  $T_C$  以下を保つ限り、永久電流 (persistent current) として保持される

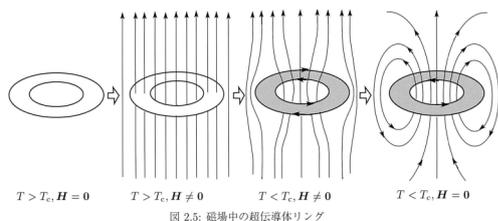


図 8.7: 文献 [13] より引用

また、超伝導リングに補足された外部磁束と、超伝導磁束の和をフラクソイド (fluxoid) といい、前節の式 8.4 から

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \sim 2.07 \times 10^{-15} [Wb]$$

に量子化される。これを応用し、薄い絶縁体を超伝導体で挟むと外部電圧がなくても超伝導電流が生じる。これを直流 Josephson 効果という。さらに外部電圧があると

$$f_J = \frac{2eV}{h}$$

で表される交流超伝導電流が流れる。これを交流 Josephson 効果という。

## 参考文献

- [1] 菅野礼治 ゲージ理論の解析力学 2007
- [2] G.M. ザスラフスキー 三島信彦、斉藤徹也、新藤 茂 訳 1989 カオス-古典および量子力学系-
- [3] 内山龍雄 相対性理論 1977 岩波全書
- [4] Tristan Needham **Visual complex analysis** 1997 培風館
- [5] J.W.Noh, A.Foug'eres, and L.Mandel **Operational approach to the phase of quantum field** 1992 Physical Review A 45
- [6] D.T.Pegg, S.M.Barnett **Phase properties of quantized single-mode electromagnetic field** 1989 Physical Review A 39
- [7] 小林昭七 接続の微分幾何とゲージ理論 1989 裳華房
- [8] 野水克己 現代微分幾何入門 1969 裳華房
- [9] 佐藤光 群と物理 1992 丸善株式会社
- [10] Tristan Needham **Visual Complex Analysis** 1997 OXFORD
- [11] 小沢哲也 曲線・曲面と接続の幾何 1997 培風館
- [12] 中原幹生 理論物理学のための幾何学とトポロジー I,II 2000 ピアソン・エデュケーション
- [13] 丹羽雅昭 超伝導の基礎 2002 東京電機大学出版局
- [14] 矢吹治一 量子論における位相 1998 日本評論社

- [15] Tai Tsun Wu, Chen Ning Yang **Concept of nonintegrable factors and global formulation of gauge fields** 1975 Physical Review D 12
- [16] R. Glios **Reconstruction of gauge potentials from Wilson loops** 1981 Physical Review D 24
- [17] Pratul Bandyopadhyay **Geometry, Topology and Quantum Field Theory**
- [18] 深谷賢治 双曲幾何 岩波書店 2004
- [19] Shinichi Deguchi Kazuo Fujikawa **Second-quantized formulation of geometric phases** 2005 Physical Review A72
- [20] 大貫義朗 鈴木増雄 柏太郎 経路積分の方法 岩波 現代の物理学
- [21] 柏 太郎 サイエンス社 新版 演習 場の量子論
- [22] J. David Jackson **Classic Electrodynamics** 2001
- [23] 中村 哲・須藤彰三 電磁気学 朝倉書店 2012
- [24] Matthew N.O. **Elements of Eletromagnetic**
- [25] **Lectures on Clifford(Geometric) Algebras and Appliations** Rafal Ablamowicz Garret Sobczyk 2003
- [26] Julian Schwinger シュウインガ—量子力学 Springer 2000
- [27] 野村健太郎 トポロジカル絶縁体・超伝導体の基礎理論 September 11, 2013
- [28] 安藤陽一 トポロジカル絶縁体入門 2014
- [29] Brian R. Greene **STRING THEORY ON CALABI-YAU MANIFOLDS** Columbia University
- [30] 深谷 賢治 ゲージ理論とトポロジー 1995 Springer
- [31] Joseph L. Birman **Geometry, Particles, and Fields** Springer
- [32] Charles Nash Sindharta Sen **Topoloy and geometry for Physics** Mineola, New York
- [33] 二木 昭人 微分幾何講義-一般理論と現代物理への応用 サイエンス社
- [34] Andre Weil ケーラー多様体論入門 1958 Springer
- [35] 天野勝利 **Hopf** 代数とは 筑波大学
- [36] 谷村省吾 トポロジー・圏論・微分幾何 サイエンス社 SGC-52
- [37] 坪井 俊 幾何学3 微分形式 東京大学出版
- [38] Louis H. Kauffman **KNOTS AND PHYICS** World Sientific 1993
- [39] 服部昌夫 多様体のトポロジー 岩波 2003
- [40] David W. Lyons **An Elementary Introduction to the Hopf Fibration** Lebanon Valley College

- [41] Nicholas Wheeler **Transformational principles latent in the theory of CLIFFORD ALGEBRAS** Reed College Physics Department 2003
- [42] Mathematica Demonstration Richard Hennigan **Rotating the Hopf Fibration** <http://www.wolfram.com/>
- [43] Ana Cannas da Silva **Lectures on Symplectic Geometry** 2006
- [44] **Rotations of the three-sphere and symmetry of the Clifford Torus** John McCuan and Lafe Spietz October 5,1998
- [45] Maris Ozols **Geometry of qubit** 2007
- [47] Rupert Way **Dynamics in the Hopf bundle, the geometric phase and implications for dynamical systems** University of Surrey U.K 2008
- [48] Chris J Isham **Modern Differential Geometry for Physicists**
- [50] Robert Gilmore **Lie Groups, Lie Algebras, and Some of Their Applications**
- [51] Bo-Yu Hou, Bo-Yuan Hou **DIFFERENTIAL GEOMETRY FOR PHYSICS** World Scientific 1997
- [52] Thomas J. Bridges **The Orr-Sommerfeld equation on a manifold**
- [53] 佐古彰史 **超対称性ゲージ理論と幾何学** 2007 日本評論社
- [54] 早川尚男 **連続体力学** 京都大学大学院 平成 17 年
- [55] 岡部洋一 **電磁気学** 放送大学 2015
- [56] Bjorn Felsager **Geometry, Particles, and Fields** Springer 1997
- [57] 及川正行 **偏微分方程式** 岩波書店 1955
- [60] 三尾典克 **変形体の力学** 東京大学
- [61] Daniel Z. Freedman and Antoine Van Proeyen **Supergravity** CAMBRIDGE
- [62] V.P Nair **Quantum Field Theory** 2005 Springer
- [63] **Diagrammatica The Path to Feynman Rules** Martinus Veltman 1995 Cambridge University Press
- [64] Martin Ammon Johanna Erdmenger **Gauge/Gravity Duality: Foundations and Applications** 2005 Cambridge University Press
- [65] Kawamura Yoshiharu **相対論的量子力学** 裳華房
- [66] 泰泉寺雅夫 **数物系のためのミラー対称性入門** 2014 サイエンス社
- [67] 堀川穎二 **複素代数幾何学入門** 岩波書店
- [68] Shiing-shen Chern **Complex Manifolds Without Potential Theory** 1995 Springer Verlag New York, LLC
- [69] 安藤哲也 **コホモロジー** 2002 日本評論社

- [70] Joseph Polchinski **String Theory I,II** Cambridge University Press 1998
- [71] 坂本眞人 量子力学から超対称性へ SGC ライブラリ 96 2012 サイエンス社
- [72] Barton Zwiebach **A First Course in STRING THEORY** 2009 Cambridge University Press
- [73] 深谷 賢治 編 ミラー対称性入門 2009 日本評論社
- [74] 白水 徹也 アインシュタイン方程式 2012 SGO ライブラリ サイエンス社
- [75] 唐木田健一 ひとりで学べる一般相対性理論 講談社 2015
- [76] 深谷賢治 数学者による数学者のための **StrigDuality** 京都大学
- [77] 坪井 俊 幾何学☒ ホモロジー入門 東京大学出版会
- [78] 佐藤秀司・佐藤周友 代数的サイクルとエタールコホモロジー Springer 2012
- [79] 石橋延幸・村上公一 弦の場の理論 2012 SGO ライブラリ サイエンス社
- [80] 伊藤克司 共形場理論 2011 SGO ライブラリ サイエンス社
- [81] 高柳 匡 ホログラフィー原理と量子エンタングルメント サイエンス社
- [82] 江沢 洋、渡辺敬二、鈴木増雄、田崎晴明 繰り込み群の方法 1999 岩波書店
- [83] 今村 洋介 超弦理論の基礎 2010 SGO ライブラリ サイエンス社
- [84] 江口 徹 菅原 祐二 共形場理論 2015 岩波書店
- [85] 西森 秀稔 相転移・臨界現象の統計物理学 倍風館
- [86] Michael E.Peskin, Daniel V.Schroeder **An introduction to quantum Field Theory**
- [87] Charles Kittel and Herbrt Kroemer **THERMAL PHYSICS** W.H.Freeman and Company 1980
- [88] J.J Sakurai **Modern Quantum Mechanics** 1985 The Benbjamin/Cumming Publishng Company,Inc.
- [89] 松田 哲 複素関数 理工系の基礎数学5 岩波書店 1995
- [90] 小林 昭七 複素幾何 岩波書店 2005
- [91] 早川 尚男 非平衡統計力学 サイエンス社 SGC ライブラリ 2006
- [92] Mukund Rangamani & Tadashi Takayanagi **“Holographic Entanglement Entropy“** 2017
- [93] 松枝 宏明 量子系のエンタングルメントと幾何学 森北出版 2016
- [94] 治部眞里 高橋康 添削形式による場の量子論 日本評論社 1997
- [95] V.P. ナイア著 阿部泰裕 磯暁 訳 現代的視点からの場の量子論 Springer 2005
- [96] 大津 元一 現代光科学 ☒、☒ 光の物理的基礎 朝倉書店 1994
- [97] 日置 善郎 相対論的量子場 吉岡書店 2008
- [98] 細谷 暁夫 量子コンピューターの基礎 サイエンス社 1999

- [99] Michael A. Nielsen & Isaac L. Chuang **Quantum Computation and Quantum Information** Cambridge University press 2010
- [100] Brian C.Hall **Lie Groups, Lie Algebras, and Representations An Elementary Introduction** Springer 2015
- [101] 谷村省吾 ホロノミーと力学系 名古屋大学
- [102] Raffaele Rani **On Parallel Transport and Curvature** 2009
- [103] 塩濱 勝博, 成 慶明 曲面の微分幾何学 日本評論社 2005
- [104] 大槻 知忠 結び目の不変量 共立出版 2015
- [105] 鈴木 増雄 統計力学 岩波書店 1994
- [106] Anastasios Mallios **MODERN DIFFERENTIAL GEOMETRY IN GAUGE THEORIES** Springer 2009
- [107] **Lectures on Geometry** Edited by N.M,J.WOODHOUSE OXFORD university press 2017
- [108] 田中利夫・村上斉 トポロジー入門 サイエンス社 SGC ライブラリ 42 2005
- [109] 川村嘉春 基礎物理から理解するゲージ理論 サイエンス社 SGC ライブラリ 42 2017
- [110] 細谷 裕 ゲージヒッグス統合理論 サイエンス社 SGC ライブラリ 42 2018
- [111] 堺井義秀 山田憲和 野尻美保子 素粒子物理学 KEK 2012
- [112] 鈴木 増雄 経路積分と量子解析 サイエンス社 2017
- [113] David Tong **Quantum Field Theory** Universith of Cambridge 2006
- [114] 並木美喜雄 大場一郎 散乱の量子力学 岩波書店 1997
- [115] 福田礼次郎 フーリエ解析 岩波書店 1995
- [116] Adam Lupu-Sax **Quantum Scattering Theory and Applications** Harvard University 1998
- [117] 佐藤文隆 児玉英雄 一般相対性理論 岩波書店 1992
- [118] 松本幸夫 多様体の基礎 東京大学出版 1989
- [119] Wulf Rossmann **Lie Groups** OXFORD 2002
- [120] 佐武一郎 リー群の話 日本評論社 1982
- [121] F. シャトラン 行列の固有値 Springer 1988
- [122] 生西明夫 中神 臣 作用素環入門 1 岩波 2006
- [123] 黒田成俊 関数解析 共立出版 1980
- [124] 堀田昌寛 量子情報と時空の物理 第2版 サイエンス社 2019
- [125] 砂田利一 行列と行列式 岩波 2003
- [126] 太田 浩一 電磁気学の基礎 東京大学出版会 2013
- [127] J. マトウシェク著 岡本吉央訳 離散幾何学講義 丸善 2001

- [128] 根本香絵 量子力学の考え方 物理で読み解く量子情報論の基礎 サイエンス社 2008
- [129] 甘利 俊一 情報幾何学の新展開 サイエンス社 2014
- [130] Michael A.Nielsen Isaac L. Chauang **Quantum Computation and Quantum Information**
- [131] 佐川弘幸/吉田宣章 量子情報理論 第3版 丸善 2019
- [132] Leo.P.Kadanoff and Gordon Baym 1962 量子情報理論 丸善プラネット
- [133] Rodney Loudon **The quantum theory of light** Oxford University Press 1983