

固体物理学

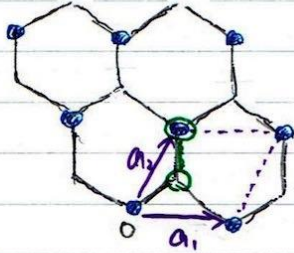
—要点と途中計算を分離—

本稿の他にも、
理論物理の各種ノートを以下のページで公開している。

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

固体物理学

● ハニカム構造を例として……



★ ブラバ-格子 $R = n_1 a_1 + n_2 a_2, n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$

は結晶の周期性を表すベクトルの集合

$R = 0$ だけ原子を並進しても元と重なる.

★ 単位胞 ^{ユニタリセル} 基本ベクトル a_1, a_2 の張る

★ 基本単位構造 (basis)

中の のこと。これを R で移す(張る)と結晶構造が得られる。

● 逆格子 K

定義 すべての R に対し $e^{iK \cdot R} = 1$ を満たす K

性質 波数空間上でブラバ-格子となるため

$K = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$ と書け、

$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$ が満たされる。(※)

周期 R の関数 $U(R)$ は

$U(R) = \sum_K U_K e^{iK \cdot R}$ と展開できる。

● $B \forall K$ の境界条件 $\psi(x + Na) = \psi(x)$ ^{ある大きな整数}

便宜的に導入され、結果には現れない。

$k = \frac{b_1}{N}, \frac{2b_1}{N}, \dots, \frac{mb_1}{N}, \dots$ と離散化する。

☹️ ψ の位相 kx はこのとき
 $k(x + Na) = kx + (\frac{mb_1}{N}) \cdot (Na)$
 $= kx + 2\pi m$ となるから。



k は逆格子の細かく分割される。

3次元では $\psi(k + N_i a_i) = \psi(k)$

$\rightarrow k = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} b_i$

● 周期的ポテンシャル中の電子

周期 R のポテンシャル $U(r)$ 中では、波数 k の状態は k と逆格子 K 隔たった状態と混成する。

$$\psi(r) = \sum_K C_{k-K} e^{i(k-K) \cdot r}$$

これを見つめるために

周期 R のポテンシャル $U(r)$
 $\rightarrow k$ で展開 $U(r) = \sum_K U_K e^{iK \cdot r}$
 波動関数 $\psi(r)$
 $\rightarrow B \forall K$ の境界条件を満たす波数 q で展開
 $\psi(r) = \sum_q C_q e^{iq \cdot r}$
 を Schrodinger 方程式に代入して
 $0 = [(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \epsilon) + U(r)] \psi(r)$
 $= [(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \epsilon) + \sum_K U_K e^{iK \cdot r}] [\sum_q C_q e^{iq \cdot r}]$
 $= \sum_q [(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \epsilon) + \sum_K U_K e^{iK \cdot r}] C_q e^{iq \cdot r}$
 最右辺第1項は $q \rightarrow k - K$ ($\sum_q \rightarrow \sum_{k-K}$)
 とする $\sum_K (\frac{\hbar^2 (k-K)^2}{2m} - \epsilon) C_{k-K} e^{i(k-K) \cdot r}$ とする。
 第2項は $\begin{cases} K \rightarrow K' - K & (\sum_K \rightarrow \sum_{K'}) \\ q \rightarrow k - K' & (\sum_q \rightarrow \sum_{K'}) \end{cases}$ とする
 $\sum_K \sum_{K'} U_{K'+K} C_{k-K'} e^{i(k-K) \cdot r}$ となるので
 $0 = \sum_K e^{i(k-K) \cdot r} \times \left\{ \left(\frac{\hbar^2 (k-K)^2}{2m} - \epsilon \right) C_{k-K} + \sum_{K'} U_{K'+K} C_{k-K'} \right\}$

固有方程式 $\{ \dots \} = 0$ には $k - K$ の状態の係数 C_{k-K} と、そこから逆格子 $K - K'$ 離れた状態の係数 $C_{k-K'}$ が含まれている。

● Bloch の定理

周期的ポテンシャル中の、(混成前の)波数が k の状態、波動関数 $\psi(r)$ について、
 $\psi(r + R) = e^{iK \cdot R} \psi(r)$ が全ての R で成り立つ。

☹️ 周期 R の関数 $U(r)$ を用い $\psi(r) = e^{iK \cdot r} U(r)$
 ならば $\psi(r + R) = e^{iK \cdot (r+R)} U(r+R) = e^{iK \cdot R} \psi(r)$

等価的にこれもBlochの定理 (次頁で証明)

(※) $R = n_i a_i, K = m_j b_j$ に対して $1 = e^{iK \cdot R} = e^{i(n_i m_j)(a_i \cdot b_j)}$ を要求すると $a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$ であればよい。
 具体的には例えば $b_1 \perp a_2, a_3$ より $b_1 \sim a_2 \times a_3$ であり、係数を規格化条件 $a_1 \cdot b_1 = 2\pi$ から定めると
 $b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$, etc.

まとめると原子の変位場に対して、

① 空間が格子定数 a おきに離散化 \rightarrow 波数 k は周期 $\frac{2\pi}{a}$

② 空間が周期 $L = Na$ (周期境界条件) \rightarrow 波数 $k = \frac{2\pi}{L}m = \frac{2\pi m}{aN}$ の離散化

①は a より短い波長 $\lambda \leq a$ (波数 $|k| \geq \frac{\pi}{a}$) が意味を成さないことと整合。

固体中の電子には空間の離散化①は適用されず、実際、後で $|k| > \frac{2\pi}{a}$ の場合も考える。

Blochの定理

波数 k に依存する、結晶と同じ周期を持つ関数

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\mathbf{R} \text{は結晶の周期を表すベクトル})$$

を用いて、周期的なポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 中の電子に対するSchrödinger方程式の解は

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$$

と表される。これをBlochの定理という。以下では原子間距離 a の1次元系でこれを証明する。

証明

Schrödinger方程式 $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi = 0$ において $V(x+a) = V(x)$ なので、ある解 $\psi(x)$ に対して $\psi(x+a)$ も解となる。ところで一般に2階の微分方程式は2つの独立な解を持つ。そこで $f(x), g(x)$ を波動方程式の2つの独立な実数解とすると、 $f(x+a), g(x+a)$ もまた解なので、これらは $f(x), g(x)$ の線形結合

$$f(x+a) = \alpha_1 f(x) + \alpha_2 g(x), \quad g(x+a) = \beta_1 f(x) + \beta_2 g(x)$$

で表される ($\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ は E の実数関数)。また任意の解 $\psi(x)$ も

$$\psi(x) = Af(x) + Bg(x)$$

と表されるので (定数係数 A, B は実とは限らない)、

$$\psi(x+a) = (A\alpha_1 + B\beta_1)f(x) + (A\alpha_2 + B\beta_2)g(x)$$

となる。ここで λ を定数として、 $\psi(x+a) = \lambda\psi(x)$ が成り立つことを要求すると、

$$\begin{cases} A\alpha_1 + B\beta_1 = \lambda A \\ A\alpha_2 + B\beta_2 = \lambda B \end{cases} \quad \therefore \begin{bmatrix} \alpha_1 - \lambda & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = 0.$$

恒等的にはゼロでない非自明な解 $\psi(x)$ を考えると $(A, B) \neq 0$ より、係数の行列式がゼロでなければならない。ここから2解 $\lambda = \lambda_1, \lambda_2$ と各々に対応する組 (A, B) 、従って解 $\psi_1(x), \psi_2(x)$ が決まる。

$$\psi_1(x+a) = \lambda_1\psi_1(x), \quad \psi_2(x+a) = \lambda_2\psi_2(x).$$

次に原点を適当にとると $V(x) = V(-x)$ とできる [結晶の対称性を仮定]。このとき波動方程式の形より、任意の解 $\psi(x)$ に対して $\psi(-x)$ も解となる。さて、上式 $\psi_1(x+a) = \lambda_1\psi_1(x)$ は任意の x で成り立つから $x \rightarrow x-a$ と置き換えても良く、 $\psi_1(x-a) = \frac{1}{\lambda_1}\psi_1(x)$ を得る。次いで $x \rightarrow -x$ と置き換えると

$$\psi_1(-(x+a)) = \frac{1}{\lambda_1}\psi_1(-x)$$

となる。これは解 $\psi_1(-x)$ が性質 $\psi(x+a) = \lambda\psi(x)$ を $\lambda = 1/\lambda_1$ で満たすことを意味する。しかしこの性質を満たす解は2つだけだから、 $\psi_1(-x) \sim \psi_2(x)$ 、 $\lambda_2 = 1/\lambda_1$ と同定され、

$$\lambda_1\lambda_2 = 1$$

が見出される。

すると λ_1, λ_2 がともに実数であれば、 μ を適当な実数として $\lambda_1 = e^{\mu a}$ 、 $\lambda_2 = e^{-\mu a}$ と書いても一般性を失わない。他方、 λ_1, λ_2 は λ に対する2次方程式の解なので、それらが実数でなければ互いに複素共役な複素数である。このとき再び $\lambda_1\lambda_2 = 1$ を考慮すると、 k を実数として $\lambda_1 = e^{ika}$ 、 $\lambda_2 = e^{-ika}$ とおける。よって独立な2解 $\psi(x) = \psi_1(x), \psi_2(x)$ は

$$\psi(x+a) = e^{\pm\mu a}\psi(x), \quad \psi(x+a) = e^{\pm ika}\psi(x)$$

のいずれかの性質を満たす。よって一般性を失うことなく、対応する解を

$$\psi(x) = e^{\pm\mu x}u_k(x), \quad \psi(x) = e^{\pm ikx}u_k(x)$$

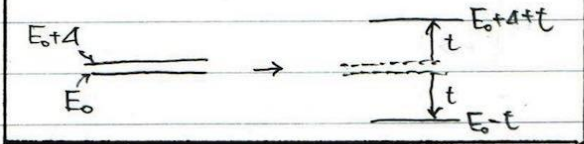
とおけば、 $u_k(x)$ は

$$u_k(x+a) = u_k(x)$$

を満たす周期 a の周期関数であることになる。なお因子 $e^{\pm\mu x}$ を伴う解は指数関数的に増大するため、物理的観点から捨てる。以上よりBlochの定理が示された。

● 近いエネルギー準位間での混成

エネルギー $E_0, E_0 + \Delta$ の状態 1, 2 が t で混成 $\Leftrightarrow \langle 1|H|2 \rangle = \langle 2|H|1 \rangle = t$
 混成により 2 準位のエネルギーはシフトし、
 エネルギー差 $\Delta \ll t$ の準位間で反発するほど大きくシフトする (下図)。



このことを確かめよう。混成前の固有状態 1, 2 でのエネルギーの期待値

$\langle 1|H|1 \rangle = E_0$ $\langle 2|H|2 \rangle = E_0 + \Delta$ を用い

$$H = \begin{pmatrix} \langle 1|H|1 \rangle & \langle 1|H|2 \rangle \\ \langle 2|H|1 \rangle & \langle 2|H|2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & t \\ t & E_0 + \Delta \end{pmatrix}$$

混成後のエネルギー固有値 E は固有方程式

$E^2 - (2E_0 + \Delta)E + E_0(E_0 + \Delta) - t^2 = 0$ から

$E = E_0 + \frac{\Delta}{2} \pm \sqrt{t^2 + \frac{\Delta^2}{4}}$ と求む。

$E = \begin{cases} E_0 + \frac{\Delta}{2} \pm t & (\Delta \ll t) \\ E_0 + \frac{\Delta}{2} \pm \frac{\Delta}{2} (1 + \frac{2t^2}{\Delta^2}) & (\Delta \gg t) \end{cases}$

$\approx \begin{cases} E_0 \pm t & (\Delta \ll t) \\ E_0 - \frac{t^2}{\Delta}, (E_0 + \Delta) + \frac{t^2}{\Delta} & (\Delta \gg t) \end{cases}$

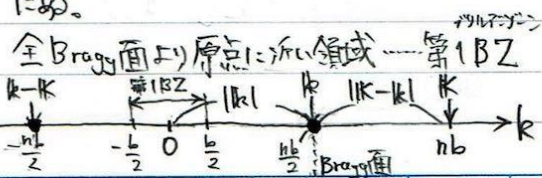
● 弱い周期的ポテンシャルの近似

- 波数 k の状態は逆格子 $K (nb)$ 離れた波数 $k - K$ の状態と混成
- エネルギーが近い状態間でのみ混成 (近似)

$(\hbar k)^2 / 2m \approx \{\hbar(k - K)\}^2 / 2m \Leftrightarrow |k| \approx |k - K|$

$\rightarrow k = \pm nb/2$ 間で混成 (以下, 下図)

※ $|k| = |k - K|$ を満たす k は原点と K の垂直二等分面上 (Bragg 面上, K によって決まる) にある。



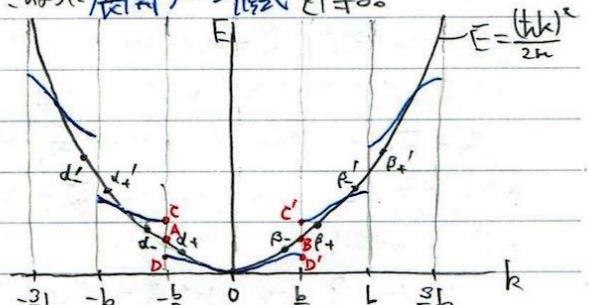
$k = \pm \frac{b}{2}$ 付近の間の混成を考へる。

上図で α (または α') は逆格子 b 離れた β (または β') と混成し、準位が反発する。

$k = \pm \frac{b}{2}$ 付近の間の混成を考へる。

下図で α' (または α'') は逆格子 $2b$ 離れた β' (または β'') と混成し、準位が反発する。

このおりに展開ゾーン形式を得る。



k の離散化により、各バンドは準連続的なスペクトル

第 1 BZ の外の k の状態は第 1 BZ 内の唯一つの k の状態と混成する

\Rightarrow 混成後の状態は第 1 BZ $[-\frac{b}{2}, \frac{b}{2}]$ 内の k で指定される。

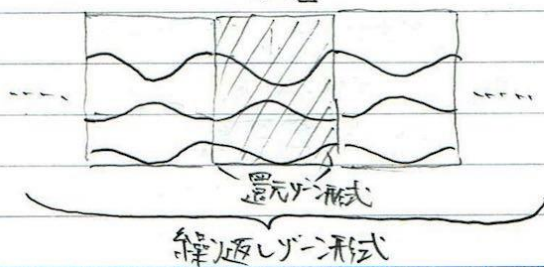
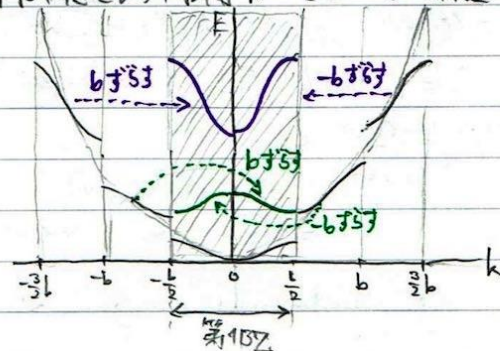
($k \in [-\frac{b}{2}, \frac{b}{2}]$) のみがおよ量子数である

$\Rightarrow k = \pm \frac{b}{2}$ 状態 A, B の混成後の状態 C, D は C', D' と同じ状態

それによって

逆格子だけずらし第 1 BZ 内に図示し (還元ゾーン形式)。

同じ状態を表す両端 $k = \pm \frac{b}{2}$ をつなぐ (解遊ゾーン形式)。



● タイトバインディングモデル

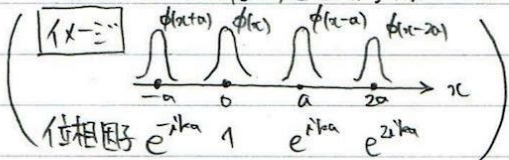
原子ハミルトニアン $H_{at} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{at}$
 ($U_{at} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|R|}$) の固有状態 ψ_n (エネルギー E_n)
 を基に、周期ポテンシャル $U(R)$ 中の
 エネルギーバンドを求める。

結晶ハミルトニアン $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U$
 $\equiv (-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{at}) + \Delta U = H_{at} + \Delta U$ *1
 の固有状態を ψ とする。

波数が k の状態を

$$\psi(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} \phi(k-R)$$

とすると Bloch の定理が満たれる。*2



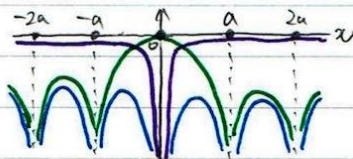
さらに $\phi(k)$ も少数の原子固有状態 ψ_n の
 重ね合せ $\phi(k) = \sum_n b_n \psi_n(k)$ で表し
 (タイトバインディング近似)、特に1つの状態
 ψ_s だけを考え $\phi(k) = \psi_s(k)$ とする
 $\psi(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} \psi_s(k-R)$

これを Schrödinger 方程式 $H\psi = E\psi$
 に代入して 各 k についての $E, \{b_n\}$ が定まる。
 今の場合は, b_s は $\psi_s(k)$ に含まれており、

$$E = E_s - \frac{\beta + \sum_{R \neq 0} \gamma(R) e^{ik \cdot R}}{1 + \sum_{R \neq 0} \alpha(R) e^{ik \cdot R}} \quad \text{--- *3}$$

$$\equiv E_s - \beta - \sum_{R \neq 0} \gamma(R) e^{ik \cdot R} \quad (\because \alpha(R) \equiv 0)$$

*1 について



$U_{at} \propto 1/x^2$ U : 原子の位置 $x = na$: 引力

$$\Delta U = U - U_{at} < 0$$

*2 の確認

$$\begin{aligned} \psi(k+R) &= \sum_{R'} e^{ik \cdot R'} \phi(k+R-R') \\ &= \sum_{R''} e^{ik \cdot (R+R'')} \phi(k-R'') \\ &= e^{ik \cdot R} \psi(k) \quad (R'' \equiv R'-R) \end{aligned}$$

*3 について

$$H\psi = E\psi \rightarrow \psi = \sum_R e^{ik \cdot R} \psi_s(k-R) \text{ を代入}$$

$$(H_{at} + \Delta U) \sum_R e^{ik \cdot R} \psi_s(k-R) = E \sum_R e^{ik \cdot R} \psi_s(k-R)$$

これを E について解くため、両辺 $\psi_s^*(k)$ をかけ体積積分

$$\int d^3x \psi_s^*(k) \text{ (左辺)}$$

$$\begin{aligned} &= \int d^3x \psi_s^*(k) (H_{at} + \Delta U(x)) \psi_s(k) \\ &+ \int d^3x \psi_s^*(k) (H_{at} + \Delta U(x)) \sum_{R \neq 0} e^{ik \cdot R} \psi_s(k-R) \\ &= E_s - \beta + \sum_{R \neq 0} e^{ik \cdot R} (E_s \alpha(R) - \gamma(R)) \end{aligned}$$

ここで

- $-\beta \equiv \int d^3x \psi_s^*(k) \Delta U(x) \psi_s(k)$
 ($\Delta U < 0$ に対応し、左辺に負号を付けて定義)
- $\langle \psi_s(k) | H_{at} | \psi_s(k-R) \rangle = (\langle \psi_s(k) | H_{at} \rangle) \cdot |\psi_s(k-R)\rangle$
 $= E_s \langle \psi_s(k) | \psi_s(k-R) \rangle$
 (* これは $\langle \psi_s(k) | H_{at} | \psi_s(k-R) \rangle$
 $= \langle H_{at}^\dagger \psi_s(k) | \psi_s(k-R) \rangle$
 $= \langle H_{at} \psi_s(k) | \psi_s(k-R) \rangle$ による。)
- $\alpha(R) \equiv \int d^3x \psi_s^*(k) \psi_s(k-R)$: 重なり積分
- $-\gamma(R) \equiv \int d^3x \psi_s^*(k) \Delta U(x) \psi_s(k-R)$: x の移動積分
 ($\Delta U < 0$ に対応し、左辺に負号を付けて定義)

また

$$\int d^3x \psi_s^*(k) \text{ (左辺)} = E \left(1 + \sum_{R \neq 0} e^{ik \cdot R} \alpha(R) \right)$$

なので *3 式を得る。

● タイムバインディングモデル, 1次元格子

タイムバインディング近似の結果

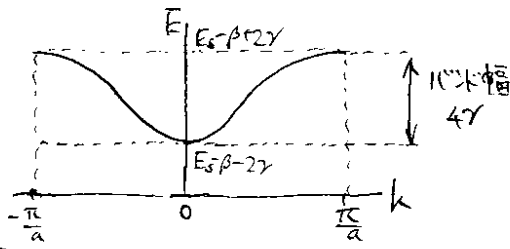
$$E = E_s - \beta - \sum_{R \neq 0} \gamma(R) e^{ik \cdot R}$$

を1次元格子に適用する。

$\gamma(R = \pm a)$ のみを考え、

$\psi_s(x)$ は偶関数
 結晶の反転対称性 $\rightarrow \Delta U(x)$ は偶関数
 も課せ、コサインバンドの式

$$E = E_s - \beta - 2\gamma \cos ka \quad \text{を得る。}$$



確認

$$E = E_s - \beta - (\gamma(a)e^{ika} + \gamma(-a)e^{-ika})$$

において

$$\begin{aligned} -\gamma(-a) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_s^*(x) \Delta U(x) \psi_s(x+a) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_s^*(x') \Delta U(x') \psi_s(x'+a) \\ &\quad (x' = -x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_s^*(x') \Delta U(x') \psi_s(x'-a) \\ &= -\gamma(a) \equiv -\gamma \quad \text{だから} \\ E &= E_s - \beta - \gamma(e^{ika} + e^{-ika}) \end{aligned}$$

これは弱い周期的ポテンシャルの近似で得た一番エネルギーの低いバンドに対応。
 $|ka| \ll 1$ で上のグラフを放物線で近似したものは自由電子に対する $E = (\hbar k)^2 / 2m$ と比較される。

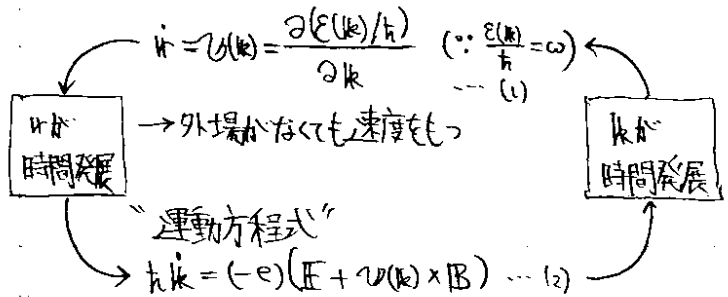
(考) 実際 $E = E_s - \beta - 2\gamma(1 - (ka)^2/2)$
 $= \gamma(ka)^2 + \text{const.}$ とおくと

$$(\hbar k)^2 / 2m^* \equiv \gamma(ka)^2 \quad \text{とおくと}$$

後で見有効質量式 $m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$ を得る。

● 電子の運動の半古典モデル

{ 電子の外場に対する運動 ... 古典的
 バンド $\varepsilon(k)$... 周期的ポテンシャルで量子論の結果
 周期的ポテンシャル中の電子(ブロッホ電子)の作る
 波束の速度は群速度である:



$$\text{電流密度 } j = \frac{1}{V} \sum_{k \text{ occupied}} (-e) v = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k (-e) \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \quad (**1)$$

1次元静電場 $\hbar \dot{k} = -eE$

$$\therefore k = k_0 - \frac{eE}{\hbar} t \quad (k \text{ 空間を等速運動})$$

【I】バンドが全部埋まっているとき

電子はバンドが全部埋まった状態を保ちながら k 空間を運動

$\rightarrow j$ の積分はゼロ (**2)

\rightarrow バンド系絶縁体になる (バンドが完全に空の時)

【II】バンドに1個だけ電子がある場合

(i) 自由電子 ($\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ の "バンド" 中)

$$v = v_0 - \frac{eE}{\hbar} t \quad \text{の等加速度運動}$$

(ii) $\varepsilon = \varepsilon_0 + \gamma(ka)^2$ (タイムバインディングモデルの, $k=0$ 付近に対する結論)

$$v = \frac{2\gamma a^2}{\hbar} (k_0 - \frac{eE}{\hbar} t) \quad \text{の等加速度運動}$$

$$v \equiv \text{const.} - \frac{eE}{m^*} t \quad \text{とわかる}$$

有効質量 $m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$ を自由電子に対する

結論 (i) と同じ。

m^* の式お γ が大きい $\Rightarrow m^*$ は小さい。これは

γ が大きい \Rightarrow 電子は強に結びつけられていることに合致する。

(v の計算)

$$v = \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} = \begin{cases} \hbar k / m = \frac{\hbar}{m} (k_0 - \frac{eE}{\hbar} t) & \text{(i) の場合} \\ 2\gamma a^2 k / \hbar = \frac{2\gamma a^2}{\hbar} (k_0 - \frac{eE}{\hbar} t) & \text{(ii) の場合} \end{cases}$$

(**1) 1つの量子状態は6次元の位相空間 (r, p) において体積 h^3 を占める。(このことはBohr-Sommerfeldの量子化の規則から導かれる(ランダウ=リフシッツ『物理学小教程 量子力学』§27。))すると波数 $k (= p/\hbar)$ 空間の体積要素 d^3k に含まれる状態数は $d^3k / (2\pi/L)^3$ なので、積分への移行の規則は一般に

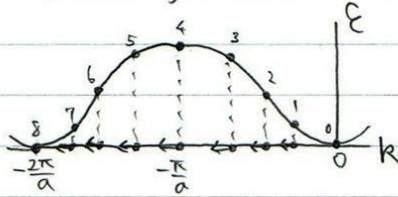
$$\sum_k f(k) \rightarrow \int \frac{d^3k}{(2\pi/L)^3} f(k), \quad \therefore \frac{1}{V} \sum_k \rightarrow \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

であり、電子に対してはスピンの自由度2を考慮しなければならない。

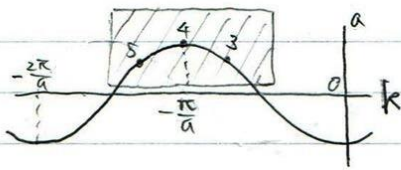
(**2) 逆格子の周期を持つ関数 $v(k)$ に対して $\int_{\text{BZ}} d^3k v(k) = 0$ による(等方性から期待される結果)。

↓前頁の(※2)も参照

●一般のバンド, 電子の静電場への応答



電子は k 空間を $k = k_0 - eEt/\hbar$ で遷移
 $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow 8$ の順に時間変化する



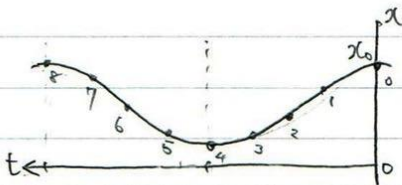
$$a = \frac{d\mathbf{v}}{dk} \cdot \mathbf{k} = \frac{\partial^2(\mathcal{E}/\hbar)}{\partial k^2} \cdot \mathbf{k} = -\frac{eE}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \text{ として}$$

上のグラフを得る。

3, 4, 5では $a > 0$ となる

電場の方向 ($x > 0$) へと加速

→ 電子は「正の電荷」(ホールの)のように見える



静電場を印加しているのに電子は振動

← 現実の金属ではBZをまたぐ遷移

$0 \rightarrow 8$ をするはか前に電子は青緑した

振動は見えない。

$$= \int_{\text{非誘導}} \frac{d^3k}{4\pi^3} (e\mathbf{v}(k)) \psi(k) \quad \left(\because \int_{\text{BZ全体}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \psi(k) \sim \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \psi(k) dk \right)$$

★★ k_0 付近の状態, 電子の加速度, したがってその運動は, 正電荷 $+e$, 有効質量 m^* をもつ自由粒子のものと似たから。

実際 k_0 付近で

$$\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}(k_0) - \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2$$

[$\hbar^2/2m^* = \gamma a^2$ のコサインバンドの式と同じ] ため

$$a(k) = \frac{d\mathbf{v}}{dk} \cdot \mathbf{k} = \frac{\partial^2(\mathcal{E}/\hbar)}{\partial k^2} \cdot \mathbf{k} \\ = \left(-\frac{\hbar}{m^*}\right) \times \left(-\frac{eE}{\hbar}\right) = \frac{eE}{m^*}$$

注 一が左にずれれば一も左にずれ。

電場において k 空間 (したがって x 空間) を動く方向は occupied state でも unoccupied state でも同じである。

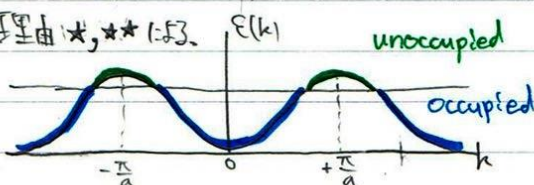
●ホール

$\mathcal{E}(k)$ の極大 k_0 付近にのみ unoccupied state

(非占有) がある場合, unoccupied state に

$+e$ の電荷 (ホール) があると考えられる, 次の

理由★★には,



★ j を正しく計算できるから:

$$j = \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{4\pi^3} (e\mathbf{v}(k)) \psi(k) = \left(\int_{\text{BZ金属}} - \int_{\text{非誘導}} \right) \frac{d^3k}{4\pi^3} (e\mathbf{v}(k)) \psi(k)$$

3次元の場合 要点

$$E(k) = E(k_0) - \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2 \quad (k = k_0 \text{ で極大}), \quad \therefore \frac{1}{m^*} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

↓ 3次元k-一般化

$$T_{ij} \equiv [M^{-1}(k)]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad \text{複号は } k = k_0 \text{ で } E(k) \text{ が } \begin{cases} \text{極小のとき} + \\ \text{極大のとき} - \end{cases}$$

※ 極小のとき $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} > 0$, 極大のとき $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} < 0$ だから、いずれの場合も $(M^{-1})_{ij} > 0$

M_{ij} : 有効質量テンソル

※ $M \equiv (M_{ij})$ は対称行列だから、適当な直交行列で $\begin{pmatrix} M_x & 0 & 0 \\ 0 & M_y & 0 \\ 0 & 0 & M_z \end{pmatrix}$ ($M_i > 0$) と対角化される。
[主軸変換]

これを用いて“運動方程式”は

$$M\dot{\alpha} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad \dots (*)$$

となる (導出は下記)。

$$\begin{cases} k = k_0 \text{ で極小} \Rightarrow M = \left[+\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}, \text{ 電荷 } -e \\ k = k_0 \text{ で極大} \Rightarrow M = \left[-\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}, \text{ 電荷 } +e \end{cases}$$

上式(*)の確認 $\hbar \dot{k} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ における左辺 $\hbar \dot{k}$ を書き換える。

$$a_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial (E/\hbar)}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar} \dot{k}_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} = \left(\pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right) (\pm \hbar \dot{k}_j) \Leftrightarrow a = M^{-1} (\pm \hbar \dot{k})$$

であり、両辺に左から $\pm M$ をかけると $\hbar \dot{k} = \pm M a$ となるので、式(*)を得る。

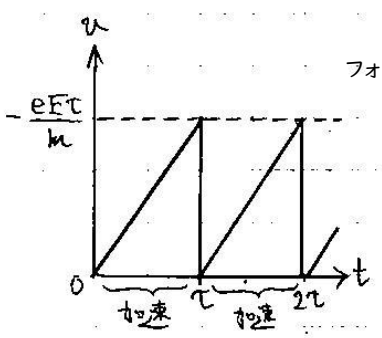
金属中の伝導の半古典論

● Drude (ドルーデ) モデルにおける緩和時間 τ

電子は単位時間あたり $1/\tau$ の確率で (何らかの対象により) 散乱される

素朴には金属中の陽イオンを引き合いに出されるが、
実際にはフォノンなどが主要である。

フォノンは格子振動(弾性波)の量子であり、陽イオンの熱振動とは古典的な描像からして概念的に異なる。



電子の平均速度は $-eE\tau/m$ になる。

※ Poisson 過程での平均は、 $\frac{1}{2} \times (-eE\tau/m)$ にはならない。

1 電子の平均速度の係数 1/2 について

電子は電場から力を受けて加速度 $-e\mathbf{E}/m$ で速度を増し、また平均で時間 τ ごとに不純物などに衝突して運動エネルギーを完全に失うものとする。このとき一見すると速度変化は図 1 のようになるので、平均の速度は

$$\bar{v} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e\mathbf{E}}{m} \tau$$

と考えられそうである。なるほど、確かにこの議論にはかなりの説得力があり、また実際に電子の平均速度が電場に比例するという結果は正しいのだけれど、実は右辺の係数 1/2 は余計である。これはこの理論の相当にいやらしい部分である。この点についての詳しい解析は以下の 1.1 節で行うことにし、ここでは上の議論に不備があることの定性的な理由を引用するに留める [1, p.248].

後の論法 [上記の論法] が間違いであるという理由は、かなり微妙で、つぎのように考えればよい：さきの議論では、すべての衝突の間隔が平均時間 τ に等しくなっているかのように考えた。しかし実際は、あるものは平均より短かく、あるものは平均より長い。この平均より短いものは起こる回数が多いが、押し流される速度 [今の場合、電子の平均速度] に対する寄与は少ない。実際に進む距離が短いからである。衝突の間の自由運動の時間の分布を適当に考慮すると、後の議論からえられる $\frac{1}{2}$ という係数はでてこなくなることがわかる。

「グラフより $\bar{v} = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \tau$ とするのは誤り。
実は係数 $\frac{1}{2}$ は余計である。」

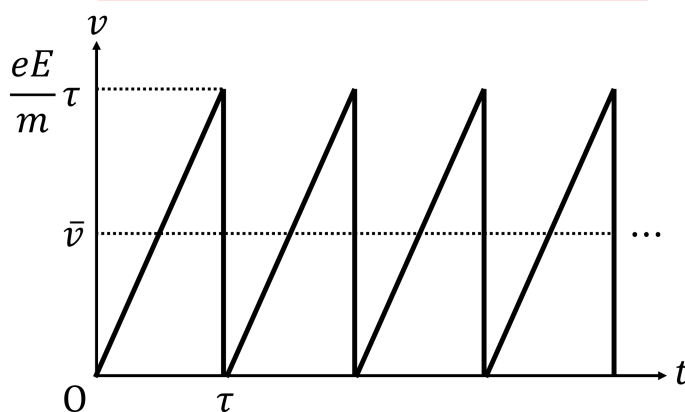


図 1 導体中の電子の速度変化

1.1 解析

ここでは導体中の電子の平均速度 \bar{v} と電場 \mathbf{E} の間の正しい比例係数を導く [2, 1.1 節].

1 個の電子が無限小時間 dt のうちに衝突にあう確率を dt/τ と書く。また与えられた瞬間から

- 時間 t 先までに衝突しない確率を $P_+(t)$

- 時間 t 前までに衝突しなかった確率を $P_-(t)$

とすると,

$$P_{\pm}(t + dt) = P(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right), \quad \therefore \frac{dP_{\pm}}{dt} = -\frac{1}{\tau}, \quad \therefore P_{\pm}(t) = P_{\pm}(0)e^{-t/\tau} = e^{-t/\tau}$$

となる. ここから上で定義した τ が, 連続した衝突の時間間隔の (時間) 平均であること

$$\int_0^{\infty} te^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \tau \quad (1)$$

が見出される. よって

$$\begin{aligned} (\text{任意にとった時刻の直前と直後の衝突間隔の平均}) &= 2\tau, \\ (\text{衝突が起きた瞬間から次の衝突までの時間の平均}) &= \tau \end{aligned} \quad (2)$$

となる. この結果は定性的には次のように解釈できる. すなわち任意に時刻を挿入するとき, 「間隔の大きい衝突ほど観測時刻がその間に挿入されやすくなるから, 衝突間隔が長い電子ほど取り上げられる確率が高くなり, 衝突時間の平均を求める際にそのような重みがかかってしまう」.

ところで電子の運動方程式は任意の時刻でその加速度を与えるものだから, 衝突間隔 τ は 2τ に修正しなければならない. こうして電子の平均速度は, 係数 $1/2$ が取り除かれて

$$\bar{v} = \frac{e\mathbf{E}}{m}\tau$$

となる.

以下, 細かい補足を述べる.

■式 (1) の確認

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt &= \frac{[e^{-t/\tau}]_0^{\infty}}{-1/\tau} = \tau, \\ \therefore \int_0^{\infty} te^{-t/\tau} dt &= \left[t \frac{e^{-t/\tau}}{-1/\tau} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{e^{-t/\tau}}{-1/\tau} dt = \tau^2 \end{aligned}$$

による.

文献 [1, pp.242-245] でも同様に

$$(\text{任意の瞬間から次の, または直前の衝突までの時間の平均}) = \tau$$

を得ている.

■式 (1) について 式 (1) の結果は次のように再確認できる.

- 時刻 $t = 0$ での N 個の電子のうち $\Delta N_1 = e^{-|t_1|/\tau} \frac{\Delta t_1}{\tau} N$ 個が $t_1 < t < t_1 + \Delta t_1$ (ただし $t_1 < 0$) に直前の衝突をし,
- このうち $\Delta N_2 = e^{-t_2/\tau} \frac{\Delta t_2}{\tau} N_1$ 個が $t_2 < t < t_2 + \Delta t_2$ (ただし $t_2 > 0$) に最初の衝突をする.

よって N 個の電子に関する衝突間隔 $t_2 - t_1 (\geq 0)$ のアンサンブル平均はやはり

$$\begin{aligned}
 \int_{t_1 < 0, t_2 > 0} \frac{dN_2}{N} (t_2 - t_1) &= \int_{-\infty}^0 \frac{dt_1}{\tau} e^{t_1/\tau} \int_0^{\infty} \frac{dt_2}{\tau} e^{-t_2/\tau} (t_2 - t_1) \\
 &= \int_{-\infty}^0 \frac{dt_1}{\tau} e^{t_1/\tau} (\tau - t_1) \quad (\because \text{式 (1) の導出過程}) \\
 &= \int_0^{\infty} \frac{dt_1'}{\tau} (\tau + t_1') e^{-t_1'/\tau} \\
 &= 2\tau \quad (\because \text{式 (1) の導出過程})
 \end{aligned}$$

となる。これに対し $t_1 < t < t_1 + \Delta t_1$ に衝突を受けた ΔN_1 個の電子について、次の衝突までの時間 $t_2 - t_1$ (ただし $t_2 > t_1$) のアンサンブル平均は、再び式 (1) の導出と同様の計算により

$$\int_{t_1}^{\infty} (t_2 - t_1) \frac{\Delta N_1 e^{-(t_2 - t_1)/\tau} \frac{dt_2}{\tau}}{\Delta N_1} = \int_0^{\infty} t e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \tau$$

となる。

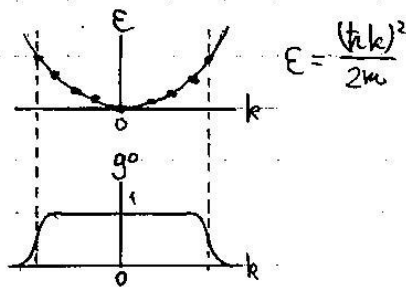
● 非平衡分布関数 要点

Fermi 分布関数

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

を k の関数と見た

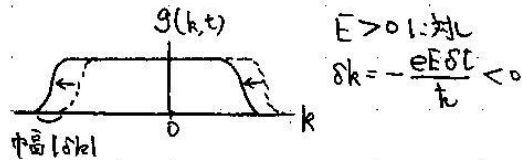
平衡分布関数 $g^0(k, t)$ は (1次元では) 右図のよう。



電場 E がかけたときの分布 $g(k, t)$ を次のように求める。

(1) 電場があるとき、各電子は微小時間 δt 後に k 空間を $\delta k = -eE\delta t/\hbar$ たけ 遷移 する ($\because \hbar k = -eE$)。よって時刻 t での分布が $g^0(k, t)$ であつたとすると、 δt 後の分布は $g^0(k, t)$ のグラフを δk たけシフトした

$$g(k, t + \delta t) = f(\epsilon) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon} eE \cdot \omega \delta t \quad \dots \textcircled{1}$$



になる (確認は下記, 右図参照)。

よってドリフト項 $\left. \frac{dg}{dt} \right|_{\text{drift}} = \frac{\partial f}{\partial \epsilon} eE \cdot \omega \quad \dots \textcircled{1}$ (移流項)

(2) 電子は何ものかに散乱されて、緩和時間 τ で平衡分布関数 $g^0(k, t)$ に戻るとすると、

衝突項 $\left. \frac{dg}{dt} \right|_{\text{coll}} = -\frac{1}{\tau} (g(k, t) - g^0(k, t)) \quad \dots \textcircled{2}$ (理由は下記)

(1), (2) がつ合うときの分布が非平衡分布関数 $g(k, t)$ と考えると、

$$\textcircled{1} + \textcircled{2} = 0 \iff g(k, t) = f(\epsilon) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon} eE \cdot \omega \delta t$$

これは式①で $\delta t = \tau$ としたものに他ならない。

衝突がなければ $0 = \frac{Dg}{Dt} = \frac{\partial g}{\partial t} + k \cdot \frac{\partial g}{\partial k}$, すなわち $\frac{\partial g}{\partial t} = \left. \frac{dg}{dt} \right|_{\text{drift}} \equiv -k \cdot \frac{\partial g}{\partial k}$ であり、衝突項を加えると Boltzmann 方程式 $\frac{\partial g}{\partial t} = \left. \frac{dg}{dt} \right|_{\text{drift}} + \left. \frac{dg}{dt} \right|_{\text{coll}}$ を得る。ここで非平衡定常状態を考え $\frac{\partial g}{\partial t} = 0$ とおけば良い。

式①の確認

$$\begin{aligned} g(k, t + \delta t) &= g^0(k - \delta k, t) = f(\epsilon) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \cdot (-\delta k) \quad (\because g^0(k, t) = f(\epsilon)) \\ &= f(\epsilon) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \hbar \omega \cdot \frac{-eE\delta t}{\hbar} = f(\epsilon) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon} eE \cdot \omega \delta t. \end{aligned}$$

式②について $g(k, t) \rightarrow g(t)$ と置き、式②を $\frac{dg}{g(t) - g^0(t)} = -\frac{dt}{\tau}$ と変数分離して解くと

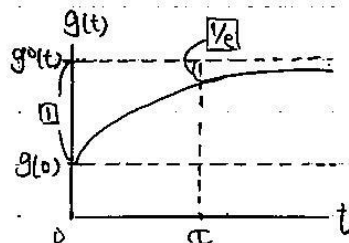
$g(t) - g^0(t) = \text{const} \times e^{-t/\tau}$. ここで平衡分布関数 $g^0(t)$ が $t=0$ によることを考えると

$\text{const} = g(0) - g^0(t)$ だから、

$$g(t) = g(0) + (g^0(t) - g(0)) (1 - e^{-t/\tau})$$

$$t: 0 \rightarrow \infty \text{ のとき } 0 \rightarrow 1$$

が得られる。これは確かに緩和時間 τ で $g^0(t)$ に戻る。



● 電流密度 $j = \sigma E$ における直流伝導度テンソル σ , Drudeの式との類似性

$$g^0(k, t) = f(\epsilon) \rightarrow g(k, t) = f(\epsilon) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon} eE \cdot v\tau$$

すなわち第2項が電流に寄与する:

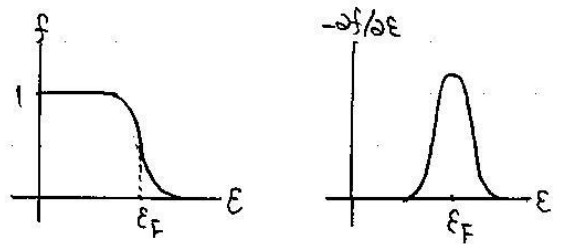
$$j = -e \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} v(k) g(k, t)$$

※平衡状態の $g(k, t)$ は Fermi分布である $T=0$ で $\theta(\epsilon_F - \epsilon) = \begin{cases} 1 & (\epsilon < \epsilon_F) \\ 0 & (\epsilon > \epsilon_F) \end{cases}$ (階段関数)
 となるから、これは以前の $j = -e \int_{\text{occupied}} \frac{d^3k}{4\pi^3} v(k)$ となる。

$$= -e^2 \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau v(k) (v(k) \cdot E) \frac{\partial f}{\partial \epsilon}$$

$$\Leftrightarrow j_i = \left\{ e^2 \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau v_i v_j \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \right\} E_j \equiv \sigma_{ij} E_j$$

$$\Leftrightarrow j = \sigma E \quad \sigma = \text{直流伝導度テンソル (対称テンソル)}$$



関連: 階段関数の微分はデルタ関数

σ_{ij} の寄与は $(-\partial f / \partial \epsilon)$ がゼロを持つ Fermi面付近から来る (上図参照)。

しかしこれを Fermi面内における積分

$$\sigma_{ij} = e^2 \tau \int_{\text{occupied}} \frac{d^3k}{4\pi^3} [M^{-1}]_{ij} \quad (\epsilon(k) \text{ の極小}, T=0 \text{ に対して}) \quad \dots (*)$$

に書き換えることができる (確認は下記)。これは Drude の式 $\sigma = ne^2 \tau / m$ と類似の形になっている。

実際、等方的な物質を考えると $M^{-1} = \frac{1}{m^*} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\sigma \rightarrow \sigma \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ とすると、これは Drude の式

$\sigma = ne^2 \tau / m^*$ を与える (確認は下記)

σ_{ij} の式 (*) の確認

逆格子の周期を持つ関数 $\phi(k), \psi(k)$ や積 $\phi(k)\psi(k)$ に対し、

$$\int_{BZ} d^3k \phi(k) = 0, \quad 0 = \int_{BZ} d^3k \nabla \cdot \{ \phi(k)\psi(k) \} = \int_{BZ} d^3k \{ \psi(k) \nabla \phi(k) + \phi(k) \nabla \psi(k) \} \quad \dots (*)$$

が成り立つ ($\nabla \equiv \partial / \partial k$)。上式 (*) の平衡状態で $j = -e \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} v(k) g(k) = 0$ 。

$$\sigma_{ij} = e^2 \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau v_i v_j \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \text{ において } v_j \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_j} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k_j} \text{ ため}$$

$$\sigma_{ij} = e^2 \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau v_i \left(-\frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k_j} \right)$$

$$= e^2 \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \tau \frac{1}{\hbar} f \frac{\partial v_i}{\partial k_j} \quad (\text{上式 (*) の第 } j \text{ 成分を } \phi = v_i, \psi = f \text{ として用いた})$$

$$= e^2 \tau \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} f \quad \dots (**)$$

$$= e^2 \tau \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} [M^{-1}]_{ij} f \quad (\epsilon(k) \text{ の極小も考えた}) \quad \text{よって式(*)を得る.}$$

ホールの場合

$T=0$ を考える。上式(**)は $\epsilon(k)$ の極大・極小に無関係に成立し、極大 (hole) に対して

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= e^2 \tau \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} f \Big|_{T=0} = e^2 \tau \int_{\text{occupied}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} = -e^2 \tau \int_{\text{occupied}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} [M^{-1}]_{ij} \\ &= e^2 \tau \int_{\text{unoccupied}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} [M^{-1}]_{ij} \quad \text{となる.} \end{aligned}$$

等方的な物質で Drude の式より導き出すことの確認

$$M^{-1} \rightarrow \frac{1}{m^*} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma \rightarrow \sigma \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ のとき,}$$

$$\text{式(*)}: \sigma_{ij} = e^2 \tau \int_{\text{occupied}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} [M^{-1}]_{ij} \rightarrow \sigma = \frac{e^2 \tau}{m^*} \int_{\text{occupied}} \frac{d^3 k}{4\pi^3}$$

ここで一つの量子状態は波数空間に体積 $(2\pi/L)^3$ を占めるので、スピンの自由度を考慮して

$$\text{電子数は } N = 2 \int_{\text{occupied}} \frac{d^3 k}{(2\pi/L)^3} = V \int_{\text{occupied}} \frac{d^3 k}{4\pi^3} \quad \text{と表される. よって Drude の式}$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^*}, \quad n = \frac{N}{V} : \text{数密度} \quad \text{が再現される.}$$

ここでは関連して Boltzmann 方程式による Drude の式の導出について、中村伝『統計力学』§ 53 のノートの抜粋を(簡単に手直しして)載せる。以下の式(53.26)が Drude の式である。詳しくは抜粋前のノートを参照せよ：

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

§ 53. Boltzmann の衝突方程式と輸送係数

ここでは金属内の電荷とエネルギーの輸送を微視的な立場から取り上げる。

Boltzmann の衝突方程式

x 方向の 1 次元的な系を仮定し、位置 x 周りの単位体積、運動量範囲 $\Delta^3 p$ の中に含まれる粒子(電子)数を

$$f(x, p_x, p; t) \frac{\Delta^3 p}{h^3}$$

[ただし $p \equiv |\mathbf{p}|$] と書いて関数 f を定義する。このとき f は μ 空間の注目している領域において、1 つの量子状態を占める平均の粒子数を表す。

x 方向の外力を F とし、 f の時間発展は Boltzmann の衝突方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p_x}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + F \frac{\partial f}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$$

に従う。

ここで金属中の電子気体が不純物によって散乱される場合に対して、衝突項 $(\partial f / \partial t)_c$ の形を考える。まず § 30 の遷移率(衝突回数)の表式を踏まえ、空間の単位体積において、単位時間中に電子の運動量が

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \text{ から } \mathbf{p}' \text{ へ移る回数を } & w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')], \\ \mathbf{p}' \text{ から } \mathbf{p} \text{ へ移る回数を } & w(\mathbf{p}, \mathbf{p}') f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})] \end{aligned}$$

とおく。このとき微視的な可逆性

$$\begin{aligned} (\text{衝突 } r, s \rightarrow r', s' \text{ の回数}) &= A n_r (1 - n_{r'}) \times n_s (1 - n_{s'}), \\ (\text{衝突 } r', s' \rightarrow r, s \text{ の回数}) &= A n_{r'} (1 - n_r) \times n_{s'} (1 - n_s) \end{aligned}$$

が共通の係数 A を持つこと (§ 30) より $w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = w(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ が成り立つ。よって衝突項、すなわち衝突による状態 \mathbf{p} の平均粒子数の単位時間における増加量は、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = \sum_{\mathbf{p}'} w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] \quad (53.8)$$

と表される [本稿次節で補足]。ただし和は [電子単独での] エネルギー保存則 $p' = p$ を満たす運動量 \mathbf{p}' についてとる [例えば不純物として電子に比べて重たい陽イオンを考え、その反跳を無視すれば良い]。

衝突方程式の定常解

外力として電場から受ける力 $F = (-e)\mathcal{E}$ を考えると、 $\partial f / \partial t = 0$ を満たす定常解に対して Boltzmann 方程式は

$$\frac{p_x}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (53.10)$$

となる。今、温度勾配がゆるやかであるとすると、第0近似では f は各位置 x ごとの温度 T 、化学ポテンシャル μ に対する F-D 分布

$$f^0(x, p) = \frac{1}{e^{\{\varepsilon(p)+\mu\}/kT} + 1}$$

をとると考えられる (局所平衡の仮定)。そこで

$$f(x, \mathbf{p}) = f^0(x, p) + f'(x, \mathbf{p}) + \dots$$

とにおいて、これを上式 (53.10) に代入すると、左辺は

$$\begin{aligned} \frac{p_x}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f}{\partial p_x} &\simeq \frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x} \\ &= -\frac{p_x}{m} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) T \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

となる (導出は下記)。他方、右辺の衝突項は式 (53.8) より

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi w(p, \theta) [f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}')] \sin \theta d\theta \quad (53.14)$$

と書き直される。ただし [我々は f を評価する位置としての運動量 \mathbf{p} を任意の固定して考えており、そこで] 図2のように \mathbf{p} を極軸にとって \mathbf{p}' の極座標 (θ, φ) を導入し、また $w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \rightarrow w(p, \theta)$ と表記を改めた [対称性より w は φ に依らない]。衝突項 (53.14) には f^0 は寄与しないので [$p = p'$ より $f^0(p) - f^0(p') = 0$]、第1近似では f' の寄与を考えれば良い [両辺の摂動の次数について、本稿次節で補足]。それは Boltzmann 方程式 (53.10) の左辺 (3) に一致しなければならず、式 (3) 全体は $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) p_x$ に比例している。そこで c を適当な定数係数として

$$f' = c \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) p_x \quad (53.15)$$

の形を仮定し、これを上式 (53.14) に代入すると、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -c\tau^{-1} p_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right), \quad (53.19)$$

$$\tau^{-1} \equiv 2\pi \int_0^\pi w(p, \theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (53.20)$$

となる (導出は下記)。ここで τ は緩和時間である [本稿次節で補足]。これを式 (3) と等置すると

$$c = \frac{\tau T}{m} \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

と定まり、式 (53.15) に戻すと最終的に、1次の補正項として

$$f'(x, \mathbf{p}) = \tau \frac{p_x}{m} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) T \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (53.21)$$

が得られる。[右辺 [...] 部分の因子 $\frac{\mathcal{E}}{T}, \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right), \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$ は] Boltzmann 方程式の左辺 (3) [に起因しており、これ] は「(52.7) の電流や熱流をかりたてる量を含んでいる」(p.270, 1.5,6)。[またこれが温度や化学ポテンシャルの空間変化率 $\partial T/\partial x, \partial \mu/\partial x$ を含むために、 f' は微小な補正項となっている (本稿次節参照).]

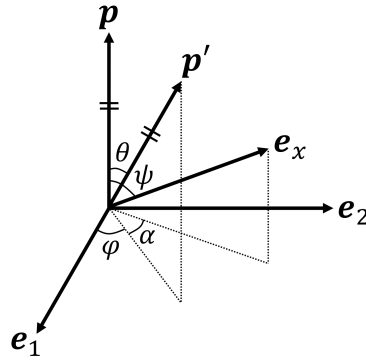


図2 \boldsymbol{p} を極軸とする \boldsymbol{p}' と方向単位ベクトル \boldsymbol{e}_x の極座標. 単位ベクトル $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2$ は, \boldsymbol{p} と合わせてこの順に右手直交系を作るように, 適当にとる.

輸送方程式

電流密度 J と熱流 J_q は

$$J = \sum (-e) \frac{p_x}{m} f(\boldsymbol{p}),$$

$$J_q = \sum \varepsilon(p) \frac{p_x}{m} f(\boldsymbol{p})$$

と表される [§ 48 のノート参照]. ただし和は単位体積中の電子について [全運動量にわたって] とる. 分布 f^0 [と $\varepsilon(p) = p^2/2m$] の運動量空間における球対称性より, 平衡分布 f^0 はこれらに寄与しないので, そこからのずれ f' が電荷や熱の流れをもたらすことになる. これを踏まえて f の式 (53.21) を上式に代入すると, [f' における変化をかりたてる量が J, J_q に引き継がれて] 線形関係 (52.7):

$$J = L_{11} \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + L_{12} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right),$$

$$J_q = L_{21} \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + L_{22} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$$

が再現され, 輸送係数は

$$L_{11} = T \sum e^2 \tau \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right),$$

$$L_{21} = L_{12} = -T \sum e \tau \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right), \quad (53.23)$$

$$L_{22} = T \sum \tau \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \varepsilon^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right)$$

と同定される. Onsager の相反関係 $L_{21} = L_{12}$ は自動的に満たされている.

輸送係数の評価

上式 (53.23) より § 52 で見た輸送係数も決まる.

まず式 (52.9) とより電気伝導率は

$$\sigma = \frac{L_{11}}{T} = \frac{1}{3} \sum e^2 \tau \left(\frac{p}{m} \right)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \quad (53.24)$$

と表される。ただし [式 (53.23) の因子 $(-\partial f^0/\partial \varepsilon)$ の運動量空間における球対称性を考慮して], $p_x^2 \rightarrow p^2/3$ とおきかえた。ここで [§ 48 のノートと同様の考察を補いつつ話を進めると], 空間の単位体積, 運動量空間の全体に含まれる微視状態数

$$G_i = \frac{1}{V} g(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

を用いて上式 (53.24) は, ε に関する積分

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{3} \int_0^\infty e^2 \tau \left(\frac{p}{m} \right)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \times 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2m} e^2}{h^3} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (\because p^2 = 2m\varepsilon) \end{aligned} \quad (53.25)$$

に書き換えられる。

- $\tau(\varepsilon)$ を ε によらず一定と仮定した場合
式 (53.25) を式 (48.6):

$$\langle J^2 \rangle = \frac{16\pi\sqrt{2m}}{3h^3} kT e^2 \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$$

と比較すると,

$$\sigma = \frac{\tau}{kT} \langle J^2 \rangle \quad (\tau = \text{const を仮定}) \quad (53.26)$$

を得る。[これはゆらぎと感受率の関係の 1 例となっている (§ 50 のノート参照).]

- $\tau(\varepsilon)$ が ε による場合
 $(-\partial f^0/\partial \varepsilon)$ は $\varepsilon = \mu$ に鋭いピークを持つから, 式 (53.25) の被積分関数における因子 $\tau(\varepsilon)\varepsilon^{3/2}$ を $\varepsilon = \mu$ で評価して積分の外に出す。次いで μ を式 (33.4):

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

で代用すると [この措置は $(-\partial f^0/\partial \varepsilon)$ のピークが鋭いとしている時点で, 暗に低温を仮定していることと整合している]

$$\sigma = \frac{N}{V} \cdot \frac{e^2 \tau}{m} \quad (53.27)$$

を得る ($\tau \equiv \tau(\mu)$, 以下同じ) [途中計算の詳細は本稿次節].

次に式 (52.10):

$$T^2 \kappa = \frac{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}{L_{11}}$$

を用いて, 熱伝導率 κ を評価しよう。それには L_{ij} の温度依存性が得られるように, ここまで σ に対して行ったよりも詳しく L_{ij} を調べることにする。すると

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \frac{N}{V} \frac{e^2 \tau}{m} \quad (53.30)$$

が得られる (導出方法は下記)。これを [より粗い計算で得た] σ の式 (53.27) と比較すると

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$$

が見出される．この結果は $\kappa/T\sigma$ が温度に依らないことを意味している (Wiedemann-Franz の法則)．[それ以前に，熱伝導率が電気伝導率に比例するということでもある.]

同様にして

$$\frac{L_{21}}{L_{11}} = -\frac{\mu}{e} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right) \right\} \quad (53.32)$$

を得る [本稿次節を参照]．式 (52.11): $\frac{L_{21}}{L_{11}} = -(\Pi + \frac{\mu}{e})$ ，式 (52.18): $\Pi = T\epsilon$ とより，Peltier 係数と熱電能はそれぞれ

$$\Pi = \frac{\pi^2}{6} \frac{(kT)^2}{e\mu} \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right), \quad \epsilon = \frac{\Pi}{T} = \frac{\pi^2}{6} \frac{k^2 T}{e\mu} \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right)$$

となる．緩和時間 $\tau(\epsilon)$ の ϵ 依存性があるため，熱電能は理論的には難しい量である．もし電子の自由行路 $l = (p/m)\tau$ が [運動エネルギー $\epsilon = p^2/2m$ によらず] 一定だと仮定して良いならば， $\tau \sim 1/p \sim 1/\epsilon^{1/2}$ より熱電能は

$$\epsilon = \frac{\Pi}{T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e\mu} \quad (53.34)$$

と表される [本稿次節で補足]．

§ 53, 式の導出など

■定常解 (p.269～) について 金属に電場がかかっており，電流が流れている場合にも定常状態を実現し得る．ここで考えているのは，平衡状態ではないものの定常状態である状態の 1 例である．

■Boltzmann 方程式の左辺 (3) の導出 F-D 分布 f^0 に対して，Boltzmann 方程式の左辺 $\frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x}$ の各項は

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^0}{\partial x} &= \frac{\partial f^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} \\ &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) T \left\{ -\epsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right\}, \\ \frac{\partial f^0}{\partial p_x} &= \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x} = \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \frac{p_x}{m} \quad [\because \epsilon = p^2/2m] \end{aligned} \quad (53.13)$$

と計算される [第 1 式について本稿次節で補足]．これらを代入すると

$$\begin{aligned} \frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x} &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) \left[\frac{p_x}{m} T \left\{ -\epsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right\} + e\mathcal{E} \right] \\ &= -\frac{p_x}{m} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) T \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \epsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right] : (3) \end{aligned}$$

を得る．

■式 (53.19) の導出 式 (53.14) の $f(\mathbf{p})$ に式 (53.15) の f' を代入すると

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -c \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi w(p, \theta) (p_x - p_x') \sin \theta d\theta \quad (53.16)$$

となる [本稿次節で補足]．ここで与えられた x 軸の向きを図 2 のように極座標 $(\psi, \varphi + \alpha)$ で表すと

$$\begin{aligned} p_x &= p \cos \psi, \\ p_x' &= p(\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \alpha) \end{aligned} \quad (53.17)$$

と書ける [本稿次節で確認]. これを上式 (53.16) に代入すると, p_x' の含む $\cos \alpha$ の項は φ に関する積分によって消えるので [本稿次節で補足],

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c &= -c \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \times p_x 2\pi \int_0^\pi w(p, \theta)(1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= -c\tau^{-1} p_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) : (53.19) \quad (\because \tau \text{ の式 (53.20)}) \end{aligned}$$

が得られる.

■ κ の式 (53.30) の導出 教科書を補足しつつ導出を行う. 式 (33.12) の式 (33.14) への書き換え

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial x}\right) G(\mu + x) dx = G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 G''(\mu) + \dots$$

自体は, 任意の関数 $G(\varepsilon)$ に対して成立する. そこでこれを $G(\varepsilon) = \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu$ とおいて適用すると, 式 (53.23) の各 L_{ij} を評価する際に必要な積分は

$$\begin{aligned} I_\nu &\equiv \int_0^\infty \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu \left(-\frac{\partial f^0}{\partial x}\right) d\varepsilon \\ &= \tau\mu^\nu \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{(kT)^2}{\mu^\nu} \cdot \frac{1}{\tau} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon^2} \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu\right)_{\varepsilon=\mu} \right\}, \quad \left(\nu = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}\right) \quad (53.28) \\ \left(\frac{d^2}{d\varepsilon^2} \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu\right)_{\varepsilon=\mu} &= \nu(\nu-1)\tau\mu^{\nu-2} + 2\nu\tau'\mu^{\nu-1} + \tau''\mu^\nu \quad (\tau' \equiv \tau'(\mu), \tau'' \equiv \tau''(\mu)) \\ &\quad \text{[Leibniz の公式]} \end{aligned}$$

と表される. [その導き方より式 (53.28) における $\{\dots\}$ 内第 2 項 $((kT)^2$ の項) は第 1 項に対する小さな補正であり, これを無視すると式 (53.27) までに行った $\sigma = L_{11}/T$ の粗い評価になる.]

L_{ij} の表式 (53.28) を用いて, 「 $(kT/\mu)^2$ の項まで」 (p.273, 下から 4,3 行) の近似で熱伝導率 (52.10):

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}$$

を評価すると, 式 (53.30) を得る [本稿次節で確認].

§ 53 について

■衝突項 (53.8) について

$$f(\mathbf{p}')[1 - f(\mathbf{p})] - f(\mathbf{p})[1 - f(\mathbf{p}')] = f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})$$

による. このように積 $f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}')$ の項は相殺されるため, 衝突項 (53.8) はあたかも衝突回数が, 希薄な電子気体に対する M-B 粒子系の表式

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}', \mathbf{p})f(\mathbf{p}) &\quad (\mathbf{p} \text{ から } \mathbf{p}' \text{ へ移る回数}) \\ w(\mathbf{p}, \mathbf{p}')f(\mathbf{p}') &\quad (\mathbf{p}' \text{ から } \mathbf{p} \text{ へ移る回数}) \end{aligned}$$

で与えられると考えた場合の結果に一致する.

■式 (53.13) 第 1 式について F-D 分布 f^0 に対して

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{kT}(f^0)^2$$

より

$$\frac{\partial f^0}{\partial T} = \frac{\varepsilon - \mu}{kT^2}(f^0)^2 = -\frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}, \quad \frac{\partial f^0}{\partial \mu} = \frac{1}{kT^2}(f^0)^2 = -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$$

である。よって式 (53.13) 第 1 式において

$$\begin{aligned} (\text{第 2 辺}) &= -\frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \mu}{\partial x} \\ &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) T \left(\frac{\varepsilon}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\mu}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial x}\right) \\ &= (\text{最右辺}) \end{aligned}$$

となるので、第 2 の等号が確かめられる。

ここに現れた比 $\frac{\partial T/\partial x}{T}$ の逆数の大きさ

$$\frac{T}{|\partial T/\partial x|}$$

は、温度が(自分自身程度の)目立った変化をする空間距離の目安であり、仮定よりこれは長い。

■「まずあらわれるのは f' である」(p.270, l.13,14) について すると我々の考えている Boltzmann 方程式の第 1 近似は、

$$\frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_c$$

であることになる。このように左辺は f^0 で表されているのに対し、右辺は f' で評価されているため、一見するとこれでは摂動の次数がそろっていないという疑念が生じる。しかしながら仮定より、左辺の各項の計算結果 (53.13) における温度や化学ポテンシャルの空間変化率 $\partial T/\partial x, \partial \mu/\partial x$ を 1 次の微量と考えれば、これで良い。

■式 (53.16) について エネルギー保存則 $p' = p$ より、因子

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) = -\frac{1}{kT}(f^0)^2$$

は $f'(\mathbf{p})$ と $f'(\mathbf{p}')$ のいずれに対しても大きさ p の関数であって、 \mathbf{p}' の向きに関する積分の外に出せることに注意する。

■ p_x' の極座標表示 (53.17) の確認 $+x$ 向きの単位ベクトル \mathbf{e}_x に対して

$$\begin{aligned} p_x' &= \mathbf{p}' \cdot \mathbf{e}_x \\ &= p \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \psi \cos(\varphi + \alpha) \\ \sin \psi \sin(\varphi + \alpha) \\ \cos \psi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

である (エネルギー保存則 $|\mathbf{p}'| = p$ に注意). ここで $\varphi = 0$ となるように方位角の始線の向き \mathbf{e}_1 を選び直しても, 内積の値は変わらないから,

$$p_x' = p \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \psi \cos \alpha \\ \sin \psi \sin \alpha \\ \cos \psi \end{pmatrix} = p(\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \alpha) : (53.17)$$

を得る.

■ 「 φ について積分するならば p_x' の含む $\cos \alpha$ の項は消える」 (p.271, 1.2) について x 軸方向の方位角 $\varphi + \alpha \equiv \varphi_0$ は定数なので,

$$\int_0^{2\pi} \cos \alpha d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos(\varphi_0 - \varphi) d\varphi = 0.$$

■ 「ここで τ は緩和時間である」 (p.271, 1.8) について 衝突項を

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -\frac{1}{\tau}(f - f^0) = -\frac{1}{\tau}f'$$

とおくと, これは f の緩和時間 τ での平衡分布 f^0 への指数関数的緩和を記述する. このとき式 (53.15) とより, 式 (53.19):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -c\tau^{-1}p_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right)$$

が再現される. ここから f' の形 (53.15) を仮定することは “指数緩和型” の衝突項を考えることに対応していることが分かり, 式 (53.19) における τ を緩和時間と呼ぶことが動機付けられる.

■ σ の式 (53.27) の導出について 途中計算を具体的に書くと

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2me^2}}{h^3} \tau(\mu) \mu^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}_{-[f^0]_0^\infty=1} \\ &= \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2me^2}}{h^3} \tau(\mu) \times \frac{h^3}{(2m)^{3/2}} \frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \\ &= \frac{N}{V} \cdot \frac{e^2 \tau(\mu)}{m} : (53.27). \end{aligned}$$

■ κ の式 (53.30) の導出について $C \equiv \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2m}}{h^3}$ とおくと, 式 (53.28) で定義した I_ν を用いて

$$L_{11} = Ce^2 T I_{3/2}, \quad L_{21} = L_{12} = -Ce T I_{5/2}, \quad L_{22} = C T I_{7/2} \quad (4)$$

である. これを式 (52.10):

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}$$

に代入すると,

$$\kappa = \frac{C}{T} \frac{I_{3/2}I_{7/2} - I_{5/2}^2}{I_{3/2}} \quad (5)$$

となる. ここで式 (53.28):

$$I_\nu = \tau \mu^\nu \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\nu(\nu-1) \frac{1}{\mu^2} + 2\nu \frac{\tau'}{\tau} \frac{1}{\mu} + \frac{\tau''}{\tau} \right) \right\}$$

における温度依存性を担った小さな補正項に関して、あるいは同じことだが、 $(kT)^2$ に関して 1 次近似を行う。すると式 (5) の分子について

$$\begin{aligned} I_{3/2}I_{7/2} &\simeq \tau^2 \mu^5 \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{7}{2} \cdot \frac{5}{2} \right) \frac{1}{\mu^2} + 2 \left(\frac{3}{2} + \frac{7}{2} \right) \frac{\tau'}{\tau \mu} + 2 \frac{\tau''}{\tau} \right\} \right], \\ I_{5/2}^2 &\simeq \tau^2 \mu^5 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot 2 \frac{1}{\mu^2} + 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 2 \frac{\tau'}{\tau \mu} + 2 \frac{\tau''}{\tau} \right) \right\}, \\ \therefore I_{3/2}I_{7/2} - I_{5/2}^2 &\simeq \tau^2 \mu^3 \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \end{aligned}$$

と計算できる。これは既に $(kT)^2$ に関して 1 次の量なので、式 (5) の分母では $I_{3/2} \simeq \tau \mu^{3/2}$ とすれば十分である。以上を式 (5) に代入すると

$$\kappa = \frac{C}{T} \tau \mu^{3/2} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2$$

を得る。ここに $C \equiv \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2m}}{h^3}$ を入れ、再び μ を式 (33.4):

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

で代用すると、

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \frac{N}{V} \frac{\tau}{m} : (53.30)$$

が得られる。

■式 (53.32) の導出 L_{21}, L_{11} の式 (4) の比をとり、再び $(kT)^2$ に関して 1 次近似を行うと

$$\begin{aligned} \frac{L_{21}}{L_{11}} &= - \frac{1}{e} \frac{I_{5/2}}{I_{3/2}} \\ &= - \frac{\mu}{e} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\mu^2} + 2 \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right) \frac{\tau'}{\tau \mu} + (1-1) \frac{\tau''}{\tau} \right\} \right] \\ &= - \frac{\mu}{e} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right) \right\} : (53.32) \end{aligned}$$

となる。

■式 (53.34) の導出について $\tau(\varepsilon) = a\varepsilon^{-1/2}$ とおくと

$$\tau = a\mu^{-1/2}, \quad \tau' = -\frac{a}{2}\varepsilon^{-3/2} \Big|_{\varepsilon=\mu} = -\frac{a}{2}\mu^{-3/2}, \quad \therefore \frac{\tau'}{\tau} = -\frac{1}{2\mu}.$$

● 調和結晶の古典論

ブレンベ-格子 R を平衡位置に持つ各原子の位置 $r(R)$ の, R からの変位を $u(R)$ とする:

$$r(R) = R + u(R).$$

r だけ隔たった原子間のポテンシャルを $\phi(r)$ とし, $\phi(r) = \phi(-r)$ を仮定する. [これは $\phi(r)$ が距離 $|r|$ の関数であれば満たされる.] 結晶全体のエネルギーは, $u(R)$ の2次までとすると (調和近似),

$$U = \frac{1}{2} \sum_{R, R' (\neq R)} \phi(r(R) - r(R')) \quad \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2} \sum_{R, R' (\neq R)} \text{は原子対にわたる和であり, あらかじめ } R=R' \text{ を和から} \\ \text{除外すれば, } \phi(0) \equiv 0 \text{ とおく必要はない} \end{array} \right]$$

$$\approx \frac{1}{2} \sum_{R, R' (\neq R)} \phi(R-R') + \frac{1}{4} \sum_{R, R' (\neq R)} (u_\mu(R) - u_\mu(R')) (u_\nu(R) - u_\nu(R')) \partial_\mu \partial_\nu \phi(R-R') \quad [\mu, \nu = 1, 2, 3 \text{ て和をとる}]$$

$$\equiv U_{eq} + U_{harm} \quad \text{となる.}$$

平衡位置 $R-R'$ で $\left. \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right|_{r=R-R'} = 0$ であることに注意し, 多変数関数 $f(r)$ の Taylor 展開

$$f(r+a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_{\mu_1} \dots a_{\mu_n} \{ \partial_{\mu_1} \dots \partial_{\mu_n} f(r) \} = f(r) + a_\mu \partial_\mu f(r) + \frac{1}{2} a_\mu a_\nu \partial_\mu \partial_\nu f(r) + \dots \quad \text{を用いた.}$$

ここに

$$U_{eq} \equiv \frac{1}{2} \sum_{R, R' (\neq R)} \phi(R-R') : \text{全原子が平衡 (equilibrium) 位置にあるときのポテンシャル}$$

$$U_{harm} \equiv \frac{1}{4} \sum_{R, R' (\neq R)} (u_\mu(R) - u_\mu(R')) \phi_{\mu\nu}(R-R') (u_\nu(R) - u_\nu(R')) : \text{調和 (harmonic) 振動子のポテンシャル, } (*)$$

$$\phi_{\mu\nu} \equiv \partial_\mu \partial_\nu \phi \quad \text{である.}$$

$$\text{さらに} \quad U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} u_\mu(R) D_{\mu\nu}(R-R') u_\nu(R') \quad \dots (*) \quad (\phi(0) \equiv 0)$$

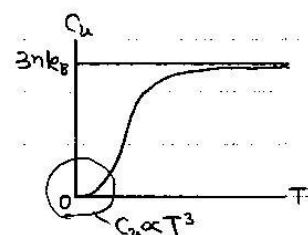
$$D_{\mu\nu}(R-R') \equiv \underbrace{-\phi_{\mu\nu}(R-R')}_{R \neq R' \text{ で } \neq 0} + \underbrace{\sum_{R''} \delta_{RR''} \phi_{\mu\nu}(R-R'')}_{R=R' \text{ で } \neq 0}$$

と書換える (導出は下記).

統計力学により 内部エネルギーを $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, Z = \int \frac{d^3r}{h^3} e^{-\beta H}$ [h を明示した] と計算すると, 単位単積あたりに

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{内部エネルギー} \quad u = U_{eq} + 3nk_B T \quad \dots \text{等分配則を満たす} \\ \text{比熱} \quad C_u = du/dT = 3nk_B \quad \dots \text{Dulong-Petit の法則} \end{array} \right. \quad \text{となる.}$$

[これは U_{harm} が調和振動子の集まりを記述することも踏まれば, 統計力学の復習にあたり, 調和結晶の文脈で改めて] 以下に導出を載せておく. [導出では簡便のため U_{harm} の表式 (*) を用いているが, U_{harm} が u_μ の2次形式であることに注意すれば, もとの式 (**) を用いても同様に証明ができる.]



実際の格子比熱

U_{harm} の表式(水)の導出

$$\begin{aligned} \text{式(*)を展開すると } U_{\text{harm}} &= \frac{1}{4} \sum_{R, R' (\neq R)} \left\{ \begin{aligned} &U_{\mu}(R) \phi_{\mu\nu}(R-R') U_{\nu}(R) && \leftarrow \textcircled{1} \\ &- U_{\mu}(R) \phi_{\mu\nu}(R-R') U_{\nu}(R') && \leftarrow \textcircled{2} \\ &- U_{\mu}(R') \phi_{\mu\nu}(R-R') U_{\nu}(R) && \leftarrow \textcircled{3} \\ &+ U_{\mu}(R') \phi_{\mu\nu}(R-R') U_{\nu}(R') \end{aligned} \right\} && \leftarrow \textcircled{4} \end{aligned}$$

$R \leftrightarrow R'$ とすると $\textcircled{1} = \textcircled{4}$, $\textcircled{2} = \textcircled{3}$ であることが見てとれるので,

$$U_{\text{harm}} = 2(\textcircled{1} + \textcircled{2}) = \frac{1}{2} \sum_{R, R' (\neq R)} \left\{ U_{\mu}(R) \phi_{\mu\nu}(R-R') U_{\nu}(R) - U_{\mu}(R) \phi_{\mu\nu}(R-R') U_{\nu}(R') \right\}$$

$$\text{したがって (第1項)} = \frac{1}{2} \sum_R U_{\mu}(R) U_{\nu}(R) \sum_{R' (\neq R)} \phi_{\mu\nu}(R-R')$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{R, R'} \delta_{R, R'} U_{\mu}(R) U_{\nu}(R) \sum_{R'' (\neq R)} \phi_{\mu\nu}(R-R'') \quad \text{と書き換えられる。ここで } R = R',$$

$R = R'$ も和に含める代わりに $\phi(0) = 0$ と定義すれば, $\phi_{\mu\nu}(0) = 0$ であり, 2項を

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} U_{\mu}(R) \left\{ \delta_{R, R'} \sum_{R''} \phi_{\mu\nu}(R-R'') - \phi_{\mu\nu}(R-R') \right\} U_{\nu}(R') \quad \text{とまとめることができる。}$$

分配関数 Z と内部エネルギー $-E$ の計算 原子質量を M とおす。

$$\begin{aligned} Z &= \int \left(\prod_R \frac{d^3 p(R) d^3 u(R)}{h^3} \right) \times \exp \left\{ -\beta \left(\sum_R \frac{p^2(R)}{2M} + U_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{R, R'} U_{\mu}(R) D_{\mu\nu}(R-R') U_{\nu}(R') \right) \right\} \\ &= \int \left(\frac{1}{\beta^{3N}} \prod_R \frac{d^3 \tilde{p}(R) d^3 \tilde{u}(R)}{h^3} \right) \times \exp \left\{ -\beta \left(\frac{1}{\beta} \left(\sum_R \frac{\tilde{p}^2(R)}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{R, R'} \tilde{u}_{\mu}(R) D_{\mu\nu}(R-R') \tilde{u}_{\nu}(R') \right) - \beta U_{\text{eq}} \right) \right\} \\ &\quad (U_{\mu} \equiv \tilde{u}_{\mu} / \sqrt{\beta}, p_{\mu} \equiv \tilde{p}_{\mu} / \sqrt{\beta} \text{ [指数部分の } \beta \text{ 依存性を消すために変数変換した]}) \\ &= \frac{e^{-\beta U_{\text{eq}}}}{\beta^{3N}} \times (\beta \text{ によらない量}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -\beta U_{\text{eq}} - 3N \ln \beta + (\beta \text{ によらない量}) \right\} = U_{\text{eq}} + \frac{3N}{\beta} \\ &= U_{\text{eq}} + 3N k_B T. \end{aligned}$$

※対数の真数は常に無次元化できると了解している

ここでは関連して中村伝『統計力学』§ 21 のノートから、固体の比熱に関する Dulong-Petit の法則と、等分配則に関する箇所を抜粋する (簡単に手直した)。詳しくは抜粋前のノートを参照せよ：

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

§ 21. 簡単な力学系の集まり

力学系の集まりが平衡状態に達するには、それらの間の相互作用が必要である。ここでは相互作用が弱いため無視できるような、振動子の集まりを考える。

カノニカル分布と M-B 分布

Γ 空間と N 粒子系の分配関数 $Z (= z^N)$ を基調としたカノニカル分布の公式

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z ;, \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z ;, \quad S = k \ln Z + \frac{E}{T} ;, \quad F = -kT \ln Z ;$$

の代わりに、 μ 空間と 1 粒子の分配関数 z を基調とした M-B 分布の式

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z ; (20.6), \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z ; (20.7), \quad S = Nk \ln z + \frac{E}{T} ; (20.8), \quad F = -NkT \ln z ; (20.9)$$

を用いることができる。

振動子の集まり

振動数 ν の (1 次元) 振動子 N 個の集まりに対して、

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \right] = \frac{e^{\beta h\nu/2}}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (\text{無限等比級数和}) \quad (21.4)$$

$$= \frac{1}{2 \sinh(\beta h\nu/2)},$$

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{1}{2} N h\nu \coth(\beta h\nu/2),$$

$$\begin{cases} \text{高温極限 } E = NkT : \text{等分配則} \\ [\coth x \simeq \frac{1}{x} (x \simeq 0), \text{ ヴァイリアル定理 } \bar{K} = \bar{U} = kT/2 \text{ に整合.}] \\ \text{低温極限 } E = N \cdot \frac{1}{2} h\nu : \text{零点エネルギーの寄与} \end{cases}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} = Nk \left(\frac{\beta h\nu/2}{\sinh(\beta h\nu/2)} \right)^2 \quad [(\coth x)' = -1/\sinh^2 x] \quad (\text{図 3}) \quad (6)$$

$$\begin{cases} \text{高温極限 } C_V = Nk [\sinh x \simeq x (|x| \ll 1)] \\ \text{低温極限 } C_V = Nk(\beta h\nu)^2 e^{-\beta h\nu} [\sinh x \rightarrow e^x/2 (x \rightarrow \infty)] \end{cases} \quad (21.7,8)$$

[注意 : $h\nu = \hbar\omega$.]

エネルギー等分配則

自由度 f の力学系のハミルトニアンを

$$H = \sum_{1 \leq i \leq f} a_i p_i^2 + \sum_{1 \leq i, j \leq s} b_{ij} q_i q_j, \quad s \leq f \quad (21.13)$$

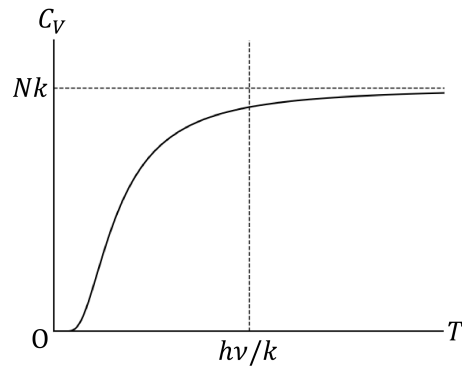


図3 振動子系の比熱

の形に仮定し [§ 20 で指摘した事情により, H は 1 粒子を記述する], 古典近似

$$z = \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p e^{-\beta H(q,p)}$$

[§ 20] を適用すると,

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{2} kT \times (f + s) \quad (7)$$

が導かれる (導出は下記)*1. [よって各 $f + s$ 個の自由度にエネルギー $kT/2$ が等分配されていると考えても, 総エネルギー E は正しい (エネルギー等分配則).]

例えば

- (1 次元) 調和振動子 [$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$] では $f = s = 1$ が対応するので,

$$\frac{E}{N} = \frac{kT}{2} \times 2$$

となる (式 (21.8)).

- 球面上の回転子 [$H = \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta}$] では $f = 2, s = 0$ が対応するので,

$$\frac{E}{N} = \frac{kT}{2} \times 2$$

となる (式 (21.12)).

単原子固体の比熱

- 高温 $\rightarrow 3N - 6 \simeq 3N$ 個の基準振動からの寄与:

$$C_V = 3Nk = 3R : \text{Dulong-Petit の法則.}$$

- 低温 **Einstein** モデル (同じ振動数 ν を持つ $3N$ 個の振動子 (3 は振動方向の数)) では

$$C_V \simeq 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} \rightarrow 0 : (21.7).$$

[基準振動を考慮した固体の Debye モデル (§ 32) では, $C_V \sim T^3 \rightarrow 0$.]

*1 ただし導出過程から分かるように, 式 (7) が成り立つためには a_i と b_{ij} は座標 $q_{s+1} \dots, q_f$ の関数であっても構わないが, 座標 q_1, \dots, q_s の変域は $-\infty$ から ∞ でなければならない.

§ 21, 式の導出など

■エネルギー等分配則 (7) の導出 教科書の議論を具体的に式に起こしつつまとめよう。ハミルトニアン (21.13) に対して、古典近似の分配関数は

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p e^{-\beta H(q,p)} \\ &= \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p \exp \left[-\beta \left(\sum_{1 \leq i \leq f} a_i p_i^2 + \sum_{1 \leq i, j \leq s} b_{ij} q_i q_j \right) \right] \end{aligned}$$

である。ここで変数変換

$$p_i^* = \sqrt{\beta} p_i, \quad q_i^* = \begin{cases} \sqrt{\beta} q_i & (i = 1, \dots, s) \\ q_i & (i = s + 1, \dots, f) \end{cases}$$

を行うと

$$z = \frac{1}{\beta^{(f+s)/2}} \frac{1}{h^f} \int d^f p^* d^s q^* d^{f-s} q \exp \left[- \left(\sum_{1 \leq i \leq f} a_i p_i^{*2} + \sum_{1 \leq i, j \leq s} b_{ij} q_i^* q_j^* \right) \right]$$

となる。[つまり指数関数の β 依存性を消すように変数変換したのであり,] z の β 依存性は先頭の係数 $\beta^{-(f+s)/2}$ のみが担っている。よってエネルギー等分配則 (7):

$$\frac{E}{N} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{1}{2} (f + s) kT$$

が導かれる。

§ 21 について

■振動子系の内部エネルギー (21.5) の導出 式 (21.5) を導く際は z の表式をあらかじめ代入して式 (20.6): $E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$ を用いるのが容易である。

$$\begin{aligned} E &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\beta h\nu}{2} - \ln(e^{\beta h\nu} - 1) \right) = N \frac{1}{2} h\nu \left(-1 + 2 \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1} \right) \quad \text{零点エネルギー} - \frac{1}{2} h\nu \text{でくくった} \\ &= N \frac{1}{2} h\nu \left(1 + \frac{2}{e^{\beta h\nu} - 1} \right) : (21.5). \end{aligned}$$

なお上式は通分して

$$E = \frac{1}{2} N h\nu \frac{e^{\beta h\nu/2} + e^{-\beta h\nu/2}}{e^{\beta h\nu/2} - e^{-\beta h\nu/2}} = \frac{1}{2} N h\nu \coth(\beta h\nu/2)$$

と書き換えられる。

■振動子系の比熱 (21.6) の書き換え

$$\begin{aligned} C_V &= Nk(\beta h\nu)^2 \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} : (21.6) \\ &= Nk(\beta h\nu)^2 \left(\frac{e^{-\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu/2} - e^{-\beta h\nu/2})^2} \right)^2 e^{\beta h\nu} = Nk \left(\frac{\beta h\nu/2}{\sinh(\beta h\nu/2)} \right)^2. \end{aligned}$$

■高温の極限 (21.8)

$$z = \frac{e^{\beta h\nu/2}}{e^{\beta h\nu} - 1} = \underbrace{(1 + O(\beta))}_{e^{\beta h\nu/2}} \underbrace{\frac{1}{\beta h\nu} (1 + O(\beta))}_{1/(e^{\beta h\nu} - 1)} \simeq \frac{1}{\beta h\nu}, \quad \therefore E \simeq N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta h\nu) = \frac{N}{\beta}$$

と得られる。 E, C_V を求めるのに式 (21.5), 式 (21.6) まで戻って近似し直す必要はない。

■式 (21.13) の形のハミルトニアンを仮定することについて 右辺第 2 項はつり合い点からの変位を一般化座標に選びその 2 次までとったポテンシャルである [3, pp.81-86]。運動エネルギーは一般に運動量の 2 次形式であり, これを主軸変換して式 (21.13) 右辺第 1 項の形にしてもポテンシャルが座標の 2 次形式であることには変わらない。このためポテンシャルが座標の 2 次形式という近似の下では式 (21.13) の形を仮定しても一般性を失わないと考えられる。

フォノン

ここまでは調和近似の下、固体を振動子の集まりとして扱い、連成振動を無視してきた。格子振動は連続体近似の極限で、弾性波に移行する。具体的には線形の歪み-応力関係式（一般化されたHookeの法則）の下で、弾性体の運動方程式は媒質の変位 $D(x, t)$ の成分に対する波動方程式を与え、弾性波として縦波と横波が導かれる。場 $D(x, t)$ (弾性波・音波) を量子化するとフォノンが得られる。以下では連続体近似を用いずに、格子振動の基準振動数を求める。

※量子化は連続体近似の有無によらず、正準量子化によりフォノンが得られる。(ランダウ=リフシッツ『統計物理学 第1部』§72, M.ストーン『量子場の物理』第1章, 御子柴宣夫『半導体の物理』2.3節)

● 1次元単原子格子のモード

1次元の系で隣り合う原子間でのみ相互作用ポテンシャルを考えると、

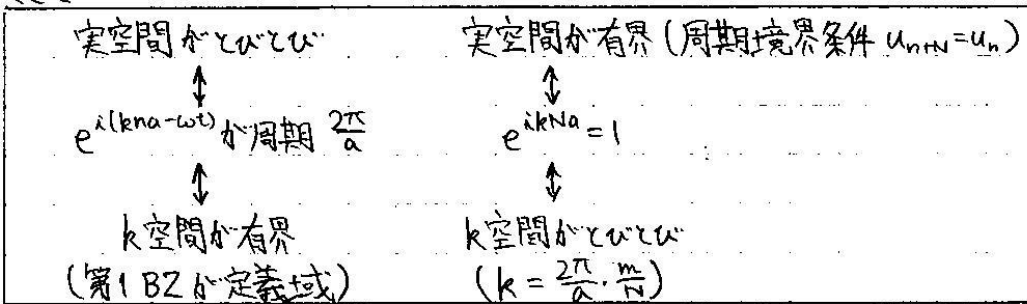
$$U_{\text{harm}} = \frac{K}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2, \quad u_n \equiv u(na), \quad a: \text{格子定数}$$

⇒ 運動方程式 $M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = - \frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_n} = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$. (導出は下記)

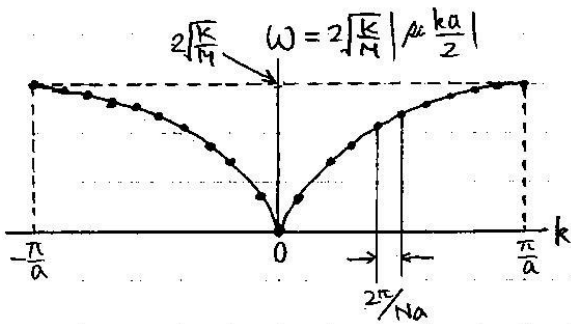
ここに平面波解 $u_n = A e^{i(kna - \omega t)}$ を代入すれば、フォノンの分散関係

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad \text{が得られる(導出は下記).}$$

ここで



を考慮すると、分散関係は下図のように表される。



音波に対して (波長) $\gg a$ だから、

$$k \ll \frac{2\pi}{a}, \quad \therefore \omega \approx 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \frac{ka}{2} \right| = a \sqrt{\frac{K}{M}} |k|.$$

よって音速 $\omega/|k|$ は群速度

$$v_g = \left| \frac{d\omega}{dk} \right| = a \sqrt{\frac{K}{M}} \quad \text{に一致する.}$$

■ U_{harm} の表式の確認

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{R, R'} (u_{\mu}(R) - u_{\mu}(R')) \phi_{\mu\nu}(R-R') (u_{\nu}(R) - u_{\nu}(R')) \quad \text{は1次元系に対して}$$

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{n,m} (u(na) - u(ma)) \left. \frac{d^2\phi}{dx^2} \right|_{x=(n-m)a} (u(na) - u(ma))$$

$$= \frac{K}{4} \sum_{n,m} (u(na) - u(ma))^2 \quad K \equiv \left. \frac{d^2\phi}{dx^2} \right|_{x=(n-m)a}$$

となる。ここで原子対の和も隣り合う原子の組 $(n,m) = (n, n-1), (n, n+1)$ に限定すると

$$U_{\text{harm}} = \frac{K}{2} \sum_n (u(na) - u((n+1)a))^2 \quad \text{を得る。}$$

■ 運動方程式の導出

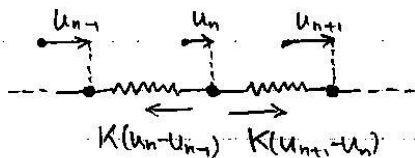
$u(na) \equiv u_n$ と略記すると、

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = - \frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_n} = - \frac{\partial}{\partial u_n} \left\{ \frac{K}{2} \sum_m (u_m - u_{m+1})^2 \right\}$$

$$= -K \left\{ \underbrace{(u_n - u_{n+1})}_{\substack{\uparrow \\ m=n \text{ の項の寄与}}} - \underbrace{(u_{n-1} - u_n)}_{\substack{\uparrow \\ m=n-1 \text{ の項の寄与}}} \right\}$$

$$= -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}).$$

これは下図上の n 番目の原子の両側の正しいバネの弾性力を表している。



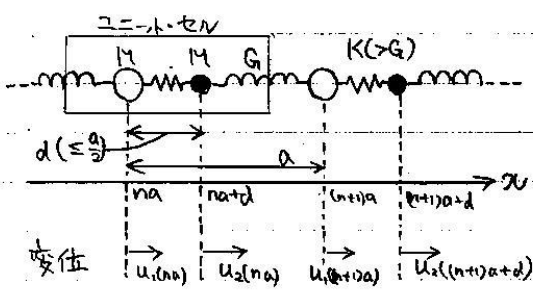
■ フォンの分散関係の導出

運動方程式 $M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$ に平面波解 $u_n = A e^{i(kna - \omega t)}$ を

$$\text{代入すると、} \quad M(\omega)^2 = -K(2 - e^{-ika} - e^{ika}) = -2K(1 - \cos ka) = -4K A^2 \frac{ka}{2}$$

$$\therefore \omega = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad \text{を得る。}$$

1次元で basis (単位構造) があるときのモード
前半要点



上図のモデルで運動方程式は

$$\begin{cases} M\ddot{u}_1(na) = -K(u_1(na) - u_2(na)) - G(u_1(na) - u_2((n-1)a)) \\ M\ddot{u}_2(na) = -K(u_2(na) - u_1(na)) - G(u_1(na) - u_2((n+1)a)) \end{cases}$$

 であり、平面波解 $u_j(na) = \epsilon_j e^{i(kna - \omega t)}$ ($j=1,2$) を代入して

$$\begin{pmatrix} M\omega^2 - (K+G) & K+Ge^{-ika} \\ K+Ge^{ika} & M\omega^2 - (K+G) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \end{pmatrix} = 0.$$

各 $k = \frac{2\pi m}{N}$ に対して、永年方程式より 2通りの ω^2 (したがって 2通りの $\omega > 0$) が

$$\omega^2 = \frac{K+G \pm \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka}}{M} \quad \text{と求まる.}$$

前半、式の導出など

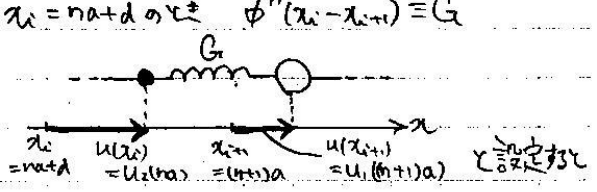
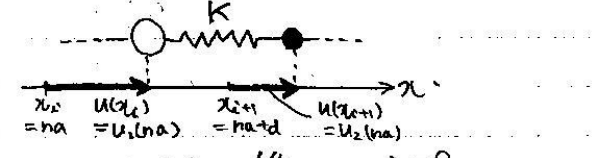
■ U_{harm} の表式と運動方程式の導出
 1次元系では、 n 番目の原子の位置を x_n と書く

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \phi''(x_i - x_j) (u(x_i) - u(x_j))^2.$$

ここで隣り合う原子 $j = n \pm 1$ に対してのみ $\phi(x_i - x_j) \neq 0$ とおくと、

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \times 2 \sum_i \phi''(x_i - x_{i+1}) (u(x_i) - u(x_{i+1}))^2.$$

$x_i = na$ のとき $\phi''(x_i - x_{i+1}) \equiv K$



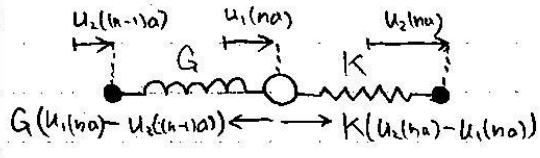
$$U_{\text{harm}} = \frac{K}{2} \sum_n (u_1(na) - u_2(na))^2 + \frac{G}{2} \sum_n (u_2(na) - u_1((n+1)a))^2$$

は我々のモデルの正しい弾性エネルギーを与え、 $x_i = na$ の原子に働く力

$$-\frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_1(na)} = -\frac{\partial}{\partial u_1(na)} \left\{ \frac{K}{2} (u_1(na) - u_2(na))^2 + \frac{G}{2} (u_2((n-1)a) - u_1(na))^2 \right\}$$

$$= K(u_2(na) - u_1(na)) - G(u_1(na) - u_2((n-1)a))$$

は下図から読み取る合力に一致する (運動方程式自体は図から直ちに書き下せる).



■ 分散関係の導出

運動方程式に $u_j(na) = \epsilon_j e^{i(kna - \omega t)}$ を代入すると

$$\begin{cases} -M\omega^2 \epsilon_1 = -K(\epsilon_1 - \epsilon_2) - G(\epsilon_1 - \epsilon_2 e^{-ika}) \\ -M\omega^2 \epsilon_2 = -K(\epsilon_2 - \epsilon_1) - G(\epsilon_2 - \epsilon_1 e^{ika}) \end{cases} \quad (*)$$

となる。永年方程式

$$0 = (M\omega^2 - (K+G))^2 - (K+Ge^{-ika})(K+Ge^{ika})$$

$$= M^2\omega^4 - 2M(K+G)\omega^2 + (K+G)^2 - (K^2 + G^2 + 2KG \cos ka)$$

$$= M^2\omega^4 - 2M(K+G)\omega^2 + 2KG(1 - \cos ka)$$

を解くと

$$\omega^2 = \frac{M(K+G) \pm \sqrt{M^2(K+G)^2 - 2M^2KG(1 - \cos ka)}}{M^2}$$

$$= \frac{K+G \pm \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka}}{M} \quad \text{を得る.}$$

最後の $\sqrt{\quad}$ 内は再び $\sim |K+Ge^{ika}|^2$ になっている。

後半要点

導出過程の式(※)第2式より

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \frac{K + Ge^{ika}}{M\omega^2 - (K+G)}$$

であり、ここに求めた ω^2 を代入すると $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|}$ を得る。

(i) $|ka| \ll \pi$ のとき [長波長極限]

ω^2 の式で $|ka|$ の2次までとる

$$\omega \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} & (\omega^2 \text{の式の複号+}) \\ \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}} |ka| & (\omega^2 \text{の式の複号-}) \end{cases}$$

であ、また $e^{ika} \approx 1$ なので、それぞれのモードで

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \approx \mp \frac{K+G}{|K+G|} = \mp 1$$

とる。隣り合う同種原子との位相差は $e^{ika} \approx 1$ より無視できる。



第1のモード

第2のモード

$|k| \rightarrow 0$ で $\omega \neq 0$ (有限)

$|k| \rightarrow 0$ で $\omega \propto |k| \rightarrow 0$

optical mode

acoustic mode

(ii) $|ka| \approx \pi$ のとき [第1BZの端]

ω^2 の式で $\cos ka = -1$ とおく

$$\omega \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{2K}{M}} & (\omega^2 \text{の式の複号+}) \\ \sqrt{\frac{2G}{M}} & (\omega^2 \text{の式の複号-}) \end{cases}$$

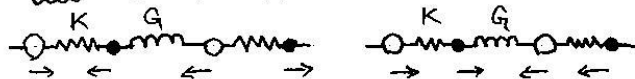
となる。

また $e^{ika} \approx -1$, $|K-G| = K-G$ なので、それぞれの

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \approx \mp \frac{K-G}{|K-G|} = \mp 1$$

隣り合う同種

原子との位相差は $e^{ika} \approx 1$ 。

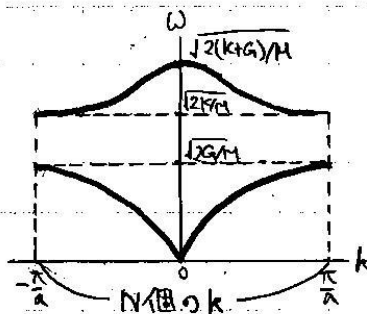


第1のモード

第2のモード

上図よりはねKたけ伸縮。
実際 $\omega \approx \sqrt{2K/M}$ はKで決まる。

上図よりはねGたけ伸縮
実際 $\omega \approx \sqrt{2G/M}$ はGで決まる。



原子数 $2N \Rightarrow 2N$ モードが確かに満たされている。

後半、式の導出など

■ ω^2 の導出過程の確認

$|ka| \ll \pi$ のとき

$$\sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka} \approx \sqrt{(K+G)^2 - KG(ka)^2}$$

$$= (K+G) \sqrt{1 - \frac{KG}{(K+G)^2} (ka)^2} \approx K+G - \frac{1}{2} \frac{KG}{K+G} (ka)^2$$

$$\therefore \omega^2 \approx \begin{cases} \frac{1}{M} \left\{ 2(K+G) - \frac{1}{2} \frac{KG}{K+G} (ka)^2 \right\} \approx \frac{2(K+G)}{M} \\ \frac{KG}{2M(K+G)} (ka)^2 \end{cases}$$

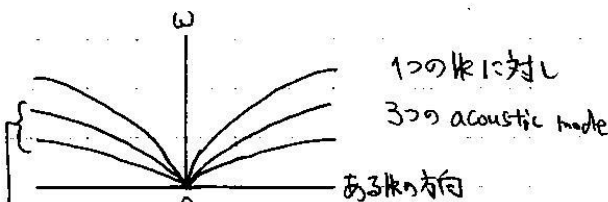
($(ka)^2$ を捨てた)

また $|ka| \approx \pi$ のとき

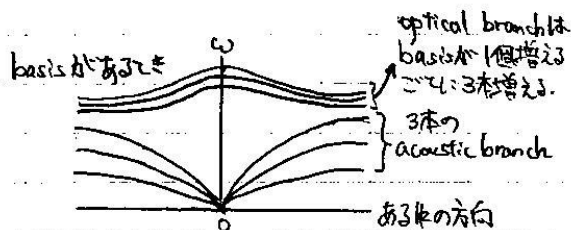
$$\omega^2 \approx \frac{K+G \pm (K-G)}{M} \quad (\because K > G)$$

3次元の場合

単原子ブラー格子 N 原子 $\rightarrow 3N$ モード



結晶、kの方向の対称性によって branch が重なり、横波に2重縮退する。残った1本の branch は縦波。



調和結晶の量子論

カノニカル分布の理論に基づき、フォノンから成る系の比熱を計算することができる。ところがカノニカル分布から、ボゾンの粒子数分布として Bose-Einstein 分布が導かれることを、我々は統計力学において学んでいる (図 4, 図 5 参照)。そこで Bose-Einstein 分布から出発して解析を行えば充分である。これについて中村 伝『統計力学』§ 32 のノートの抜粋を (簡単に手直しして) 以下に載せる。詳しくは抜粋前のノートを参照せよ:

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

ここではカノニカル分布による取り扱いを示す代わりに、カノニカル分布において有用な関係性を載せるに留める。

- “逆温度” $\beta = 1/kT$ に対して

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}, \quad \frac{\partial}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}.$$

- 部分系 $1, 2, \dots, N$ (分配関数 Z_1, Z_2, \dots, Z_N) から成る系の分配関数は

$$Z = Z_1 Z_2 \cdots Z_N$$

と表される。これは次のように段階的に考えると容易である。まず弱い相互作用をしている系 1,2 の結合系の分配関数 Z は、部分系 1,2 の分配関数

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta E_r}, \quad Z_2 = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

の積

$$Z = Z_1 Z_2$$

と与えられることを説明する。 $E_r + E_s = E$ を満たす状態の組 (r, s) の数を $W(E)$ と書くと

$$Z_1 Z_2 = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r + E_s)} = \sum_E W(E) e^{-\beta(E_r + E_s)}$$

であり、結合系の状態 α は組 (r, s) で指定されることを考えると、最右辺は結合系の分配関数

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$$

となっていることが分かる。次いでこの事実を繰り返し用いると、冒頭の式が得られる。

注意 以降、波数と Boltzmann 定数を同じ記号 k で表すが、誤解の恐れはあるまい。

§ 32. フォノン気体

固体の格子振動のモデル

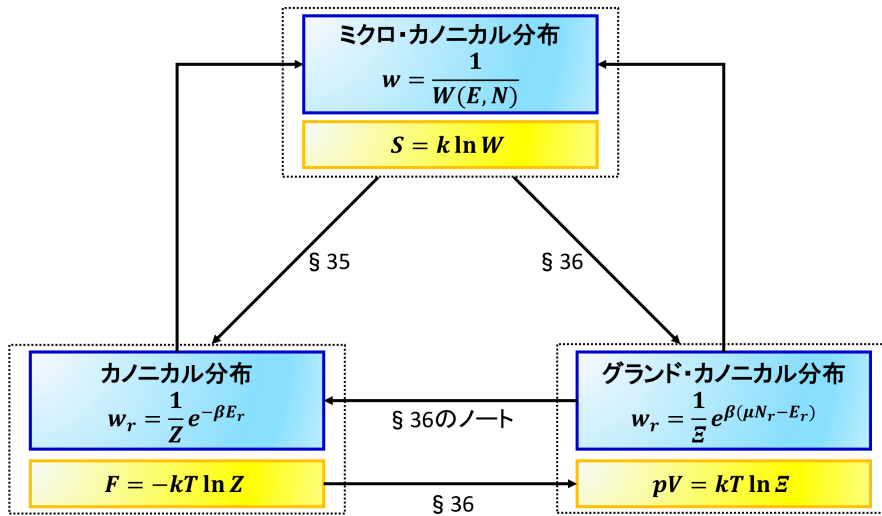


図4 3つの分布の関係 (中村伝『統計力学』)

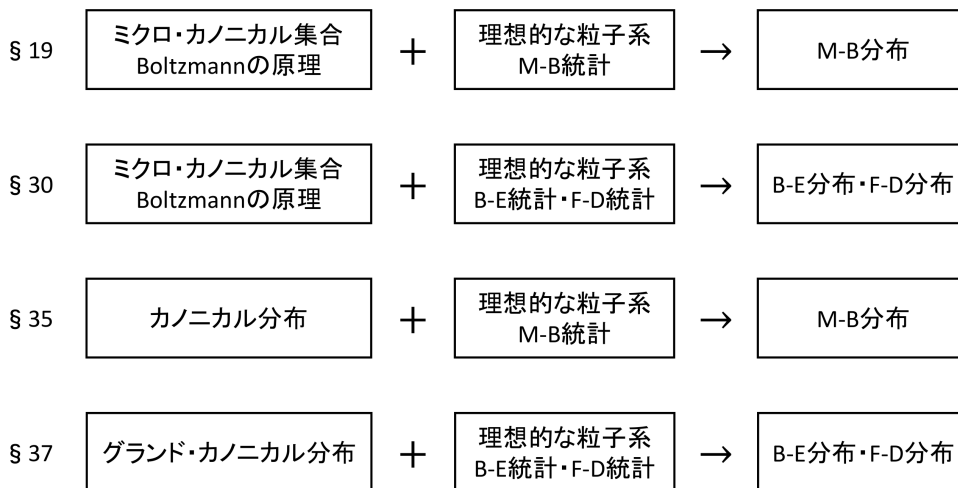


図5 理想系の粒子数分布の導出・まとめ (中村伝『統計力学』)

- Einstein モデル (原子が3方向に等しい単一の振動数で振動)
→ 低温の格子比熱 $\sim e^{-h\nu/kT}$ (§ 21, 実情と合わない)
- Debye モデル (基準振動を考慮)
→ 低温の格子比熱 $\sim T^3$ (実情と合う)

フォノン

教科書を大幅に補足・アレンジしてまとめる。

弾性体の理論によると，固体中の微小要素の平衡位置からの変位 $\mathbf{D} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ は波動方程式

$$\frac{\partial^2 \xi_i}{\partial t^2} = v^2 \Delta \xi_i, \quad v = \begin{cases} v_l \text{ (縦波に対して)} \\ v_t \text{ (横波に対して)} \end{cases}$$

に従い，伝播速度はふつう $v_l > v_t$ である [4, pp.102–107, pp.112–115]. 波動方程式より，弾性波 $\xi_i \sim e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$ は分散関係

$$\omega = v|\mathbf{k}|$$

を満たす。

ここで固体の格子振動（弾性波，音波）を量子化して得られる粒子——フォノン——を考える。分散関係 $\omega = v|\mathbf{k}|$ は速度 v が光速 c と異なる点を除けば，質量ゼロの粒子の分散関係と同じである。また光子と同様，フォノンはスピン 1 であり [5, p.335]，それ故ボゾンである。そこで場を

$$\mathbf{D}(\mathbf{x}, t) \sim \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \left[a_{\alpha}(\mathbf{k}) \mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{k}) e^{i\{\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega_{\alpha}(\mathbf{k})t\}} + a_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{k}) \mathbf{e}_{\alpha}^*(\mathbf{k}) e^{-i\{\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega_{\alpha}(\mathbf{k})t\}} \right]$$

と Fourier 展開し（ここに α は基準振動の指標， $\mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{k})$ は偏極ベクトル），ボゾン系に対する正準量子化の手続きを施すと，展開係数 $a_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{k}), a_{\alpha}(\mathbf{k})$ はそれぞれモード (α, \mathbf{k}) のフォノンの生成・消滅演算子になると考えられる。各モード (α, \mathbf{k}) の占有数を

$$n_{\alpha}(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \dots$$

と書くと，弾性振動の全エネルギーは

$$E = \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k}) \left(n_{\alpha}(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right)$$

となる [6, § 72]. ここで $(\alpha, \mathbf{k}) \rightarrow i$ とまとめた指標を導入すると，教科書の式 (32.1):

$$E = \sum_i \hbar \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = E_0 + \sum_i n_i \hbar \nu_i, \quad E_0 \equiv \frac{1}{2} \sum_i \hbar \nu_i : \text{零点エネルギー}$$

が得られる ($\hbar \omega_i = \hbar \nu_i$). よってモード i のフォノンはエネルギー $\varepsilon_i = \hbar \nu_i$ を持つものと解釈できる。フォノンの運動量もまた，通常の関係 $p = \hbar k = \hbar \nu / v$ で定義しておく（モード i に応じて $v = v_l, v_t$ のいずれかを選べば良いと考えられる）*2.

最後にフォノンの数は不定なので，光子と同様に化学ポテンシャルは $\mu = 0$ である。

note 詳しく述べると，モード $i = (\alpha, \mathbf{k})$ は第 1BZ 内の N 個の \mathbf{k} と偏極方向 $\alpha = 1, 2, 3$ で指定され， $3N$ 種類ある。[全部で $3N$ 種類となることについては，本稿次節でも補足する.]

参考 3次元単位ブラベー格子で，1つの \mathbf{k} に対し3つの acoustic mode がある。

Debye モデル

以上の状況設定 (**Debye モデル**) の下で，固体の比熱を計算しよう。大まかな流れは光子気体の場合と同じである。[固体の原子数を $N = N_A$ 個 (1 モル) とする.]

*2 運動量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ における \mathbf{k} を波数空間の単位胞 (ゾーン) に含まれる波数に限定して定義すれば，波数 \mathbf{k} に逆格子ベクトル \mathbf{b} を加える不定性を取り除くことができる [本稿次節を参照] [6, § 71].

振動数区間 $d\nu$ に含まれる状態数は、式 (31.4) と同様

$$\begin{aligned} \text{縦波} \quad g_l(\nu)d\nu &= 1 \times \frac{4\pi V}{v_l^3} \nu^2 d\nu, \\ \text{横波} \quad g_t(\nu)d\nu &= 2 \times \frac{4\pi V}{v_t^3} \nu^2 d\nu \end{aligned}$$

と表される (係数 1,2 はそれぞれ、縦波と横波の自由度). ここで

$$\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} = \frac{3}{v^3}$$

の関係によって平均の音速 v を定義すれば、縦波と横波を合わせた状態数密度は

$$g(\nu) = g_l(\nu) + g_t(\nu) = \frac{12\pi V}{v^3} \nu^2$$

とまとめられる.

note このようにして $\alpha = 1, 2, 3$ の 3 本の acoustic branch ($\omega = v|\mathbf{k}|$) からの寄与を考慮する.

ところでフォノンでは原子間距離よりも短い波長の波には意味がないため、振動数は最大値 ν_{\max} を持つ ($\nu > \nu_{\max}$ では $g(\nu) = 0$). その値は全状態数が基準振動の総数 $3N$ [本稿次節で補足] に一致することから、

$$\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu)d\nu = 3N, \quad \therefore \nu_{\max} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v$$

と定まる.

note ここでは N 個の波数を含む第 1BZ にわたる積分を、球内部の領域 $k < k_D \equiv 2\pi\nu_{\max}/v$ での積分に粗く置き換えていることになる. k_D の式

$$k_D \equiv \frac{2\pi\nu_{\max}}{v} = 2\pi \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}$$

は、半径 k_D の球内部に同数 N の波数が含まれる条件

$$\frac{4\pi k_D^3/3}{(2\pi)^3/V} = N$$

になっている. このとき数密度は

$$n \equiv \frac{N}{V} = \frac{k_D^3}{6\pi^2}.$$

なお $\omega_D = vk_D$ を **Debye 振動数** という.

零点エネルギー E_0 を除いた固体の全エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\nu_{\max}} h\nu \times g(\nu)d\nu \\ &= 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \left(R = Nk, \Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} : \text{Debye 温度} \right) \end{aligned} \quad (32.9)$$

となる [無次元の積分変数 x を導入した, 本稿次節で計算を補足, Θ_D はフォノンの最大エネルギー $h\nu_{\max}$ を温度に換算した値となっている].

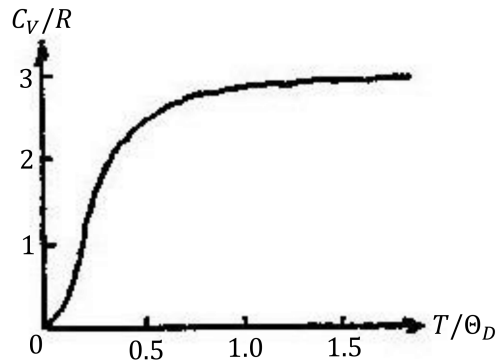


図6 Debye モデルによる格子比熱の温度変化

- 高温極限 $T \gg \Theta_D$

$$E \rightarrow 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3RT, \quad \therefore C_V = 3R : \text{Dulong-Petit の法則.}$$

- 低温極限 $T \ll \Theta_D$

$$E \rightarrow 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{3}{5} \pi^4 RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3, \quad [\text{本稿次節の積分 (31.8) の補足を参照}]$$

$$\therefore C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

光子ガスに対する Stefan-Boltzmann の法則と同様, $E/V \propto T^4$ となっている.

★ 比熱と温度の関係は図6のようである.

§ 32 について

■ 「結晶格子の $3N$ 個の基準振動」 (p.157, 下から6行目) について N 原子の系の自由度は $3N$ であり, これが基準振動の個数となる [3, pp.81-84].

■ はじめに「直線上に N 個の原子」 (p.157, 下から5,4行目) を考えていることについて 最終的には箱の中に N 個の原子を考える.

■ 式 (32.9) の係数の確認

$$\frac{12\pi V}{v^3} h \left(\frac{kT}{h} \right)^4 = \frac{1}{\nu_{\max}^3} 9N \left(\frac{kT}{h} \right)^4 h = 9NkT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

■ 式 (31.8) の「積分は $\pi^4/15$ になることがわかっている」 (p.155, 1.2) について まず式 (31.8) の積分

$$I \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

を正確に評価せずとも, これが無次元の有限な値を与えること (したがって主要な結論 $E \propto V, T^4$) は十分納得できる. 実際, 積分 I が発散しないことは次のように理解できる. 適当にとった有限の下限 $x_0 (> 0)$ から

の積分が有限であることを示せば十分であり,

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^3}{x + (x^2/2!) + \dots} \leq \frac{x^3}{x^5/5!} = \frac{5!}{x^2}$$

より

$$(0 \leq) \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \leq 5! \left[-\frac{1}{x} \right]_{x_0}^{\infty} = \frac{5!}{x_0}.$$

次に積分 I の値を正確に求めよう. ゼータ関数は

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}, \quad \Re(s) > 1$$

で定義される. ガンマ関数の定義式 $\Gamma(s) = \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{s-1}$ において $t \rightarrow nt$ と置いて得られる式を用いて, 公式

$$\Gamma(s)\zeta(s) = \int_0^{\infty} dt \frac{t^{s-1}}{e^t - 1}, \quad \Re(s) > 1 \quad (8)$$

が証明される [7, p.269]:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dt \frac{t^{s-1}}{e^t - 1} &= \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{s-1} \frac{1}{1 - e^{-t}} \\ &= \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{s-1} (1 + e^{-t} + e^{-2t} + \dots) \\ &= \int_0^{\infty} dt t^{s-1} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nt} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{dt'}{n} \left(\frac{t'}{n}\right)^{s-1} e^{-t'} \quad (nt = t') \\ &= \left(\int_0^{\infty} dt' e^{-t'} t'^{s-1} \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} \right) \\ &= \Gamma(s)\zeta(s). \end{aligned}$$

上の公式 (8) より求める積分は

$$I = \zeta(4)\Gamma(4)$$

であり, よく知られているようにガンマ関数は $\Gamma(4) = 3! = 6$ だから, 問題は $\zeta(4)$ を求めることに帰着する.

Fourier 展開の知識を経由して $\zeta(4)$ を求めよう. $-\pi \leq x \leq \pi$ において定義された関数 $f(x)$ の Fourier 展開を一般に

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

と書くと, 特に $f(x) = x^2$ は

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

と Fourier 展開されるので, Fourier 係数は

$$a_0 = \frac{2\pi^2}{3}, \quad a_n = 4 \frac{(-1)^n}{n^2}, \quad b_n = 0 \quad (n = 1, 2, \dots)$$

と同定される [8, p.205]. これに Parseval (パーセバル) の等式 [8, p.203]

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \{f(x)\}^2 dx = \frac{a_0^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n^2 + b_n^2)$$

を適用すると,

$$\zeta(4) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

を得る. 結局

$$I = \frac{\pi^4}{90} \times 6 = \frac{\pi^4}{15}.$$

常磁性, Curie の法則

ここでは磁性体の磁化 M と磁場 \mathcal{H} の関係について, 中村伝『統計力学』§ 23 と章末問題 V.5 のノートの抜粋を (簡単に手直しして) 載せる. § 23 ではアナログな問題として, 電場と分極の関係を中心に論じる. 詳しくは抜粋前のノートを参照せよ:

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

§ 23. 古典分布, 双極子気体の誘電率

古典分布

$$H(q, p) = K(p) + U(q), \quad K: \text{運動エネルギー}, \quad U: \text{ポテンシャル・エネルギー}$$

という形のハミルトニアンで記述される, 自由度 f の古典的な 1 分子を考える.

- 分子を位相空間の体積要素 $d^f q d^f p$ に見出す確率

$$\frac{d^f q d^f p}{h^f} \frac{e^{-\beta H}}{z} : (20.11), \quad z = \int \frac{d^f q d^f p}{h^f} e^{-\beta H} : (20.12).$$

- 分子を配置空間 [座標空間] の体積要素 $d^f q$ に見出す確率

$$d^f q \int \frac{d^f p}{h^f} \frac{e^{-\beta H}}{z}.$$

→ 確率密度

$$\begin{aligned} w(q) &= \frac{1}{z} \int \frac{d^f p}{h^f} e^{-\beta(K(p)+U(q))} \\ &= \frac{e^{-\beta U(q)} \int \frac{d^f p}{h^f} e^{-\beta K(p)}}{\int d^f q e^{-\beta U(q)} \int \frac{d^f p}{h^f} e^{-\beta K(p)}} \\ &= \frac{1}{\Omega} e^{-\beta U(q)}, \quad \Omega \equiv \int d^f q e^{-\beta U(q)} : \text{配置状態和 [配置分配関数]}. \end{aligned}$$

電場のなかでの双極子分子の向きの分布

電場 \mathcal{E} のなかの 2 原子分子に対して,

$$\begin{cases} H(q, p) = K(q, p) + U(q), \\ \left\{ \begin{aligned} K(q, p) &= \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) & [I = \mu r^2 \text{ は 1 体問題の慣性モーメント (問題 III.1)}] \\ U(q) &= U(\theta) = -\mu_e \mathcal{E} \cos \theta & (\mu_e : \text{双極子モーメント}) \text{ [文献 [9, p.114] 参照]} \end{aligned} \right. \end{cases}$$

であり (電場の方向を極軸に選んだ [図 7 参照]), 分子の方向を $d\theta, d\phi$ の範囲に見出す確率は

$$w(\theta, \phi)d\theta d\phi = \frac{d\theta d\phi \int (dp_\theta dp_\phi / h^2) e^{-\beta H}}{\int (d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi / h^2) e^{-\beta H}} = \frac{1}{\Omega} e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta d\phi, \quad (23.7)$$

$$\Omega \equiv 2\pi \int_0^\pi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta \quad (23.8)$$

で与えられる [本稿次節で確認]. 特に $\mathcal{E} = 0$ の場合の分子の自由な回転に対して, これは球面上の一様な確率分布

$$w(\theta, \phi)d\theta d\phi = \frac{\sin \theta}{4\pi} d\theta d\phi$$

となる (立体角 $\sin \theta d\theta d\phi$ と全立体角 4π の比).

Debye の式

分布 (23.7) を用いて電気モーメント $\mu_e \cos \theta$ を平均すると, 電気分極 (単位体積あたりの電気モーメント) P は

$$\frac{N}{V} \mu_e \langle \cos \theta \rangle = \frac{N}{V} \mu_e L(\gamma) \quad (L(\gamma) \equiv \coth \gamma - \gamma^{-1} : \text{Langevin 関数}, \gamma \equiv \mu_e \mathcal{E} / kT) \quad (9)$$

$$\simeq \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_e^2}{kT} \mathcal{E} \quad (\gamma \ll 1 \text{ のとき}) \quad (10)$$

と求まる (式 (9) の導出は下記) [近似式 (10) の補足は本稿次節]. ここから電気感受率 (電場 \mathcal{E} の係数) は

$$\chi_e = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_e^2}{kT}$$

と同定される (Debye の式).

§ 23, 式の導出など

■電気分極の式 (9) の導出 分布 (23.7) を用いて $\cos \theta$ を平均すると

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \frac{2\pi}{\Omega} \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) \\ &= \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Omega. \end{aligned} \quad (23.9)$$

となる [本稿次節で確認]. ここに配置分配関数の表式

$$\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) = \frac{4\pi}{\gamma} \sinh \gamma \quad (23.10)$$

を代入すると

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth \gamma - \frac{1}{\gamma} \equiv L(\gamma) \quad (23.11)$$

となるので [本稿次節で確認], 電気分極の式 (9) が得られる.

§ 23 について

■電場があるときの分布 (23.7) の導出

$$\begin{aligned}
 w(\theta, \phi) d\theta d\phi &= \frac{d\theta d\phi \int (dp_\theta dp_\phi / h^2) e^{-\beta H}}{\int (d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi / h^2) e^{-\beta H}} \\
 &= \frac{d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \int dp_\theta dp_\phi e^{-\beta K}}{\int d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \int dp_\theta dp_\phi e^{-\beta K}} \\
 &= \frac{d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta / 4\pi}{\int d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta / 4\pi} \\
 &= \frac{1}{\Omega} e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta d\phi : (23.7), \\
 \Omega &\equiv 2\pi \int_0^\pi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta : (23.8).
 \end{aligned}$$

■ $\langle \cos \theta \rangle$ の式 (23.9) の導出

$$\begin{aligned}
 \langle \cos \theta \rangle &= \int w(\theta, \phi) \cos \theta d\theta d\phi \\
 &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi \\
 &= \frac{2\pi}{\Omega} \int_0^\pi e^{-\beta \mu_e \mathcal{E} \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \\
 &= \frac{2\pi}{\Omega} \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) \\
 &= \frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left[2\pi \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) \right] \\
 &= \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma} \\
 &= \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Omega.
 \end{aligned}$$

■ $\langle \cos \theta \rangle$ の式 (23.11) の導出 式 (23.10): $\Omega = \frac{4\pi}{\gamma} \sinh \gamma$ を式 (23.9) に代入すると,

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma} = \frac{\gamma}{\sinh \gamma} \left(\frac{1}{\gamma} \cosh \gamma - \frac{1}{\gamma^2} \sinh \gamma \right) = \coth \gamma - \frac{1}{\gamma} \equiv L(\gamma) : (23.11)$$

となる.

■Langevin 関数に対する近似 (教科書 p.117, 本稿の式 (10)) について

$$\cosh x = 1 + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots, \quad \sinh x = x + \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 + \dots$$

より,

$$\begin{aligned}
 \coth x &\equiv \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{1 + \frac{1}{2}x^2 + O(x^4)}{x + \frac{1}{6}x^3 + O(x^5)} = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{2}x^2 + O(x^4) \right) \left(1 - \frac{1}{6}x^2 + O(x^4) \right) \\
 &= \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + O(x^3)
 \end{aligned} \tag{11}$$

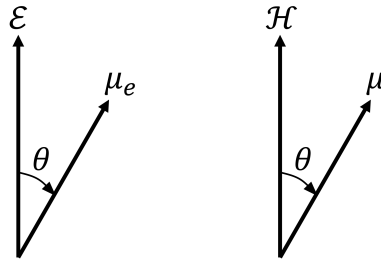


図7 電場の中の電気双極子モーメント，磁場の中の磁気モーメント

なので，

$$L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} \simeq \frac{1}{3}x. \quad (|x| \ll 1)$$

■磁性体 [5, pp.215-217] 電場 \mathcal{E} の中の電気双極子モーメント μ_e のエネルギー

$$-\mu_e \cdot \mathcal{E}$$

は，置き換え

$$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{H}, \quad \mu_e \rightarrow \mu$$

により，磁場 \mathcal{H} の中の磁気双極子モーメント μ のエネルギー

$$-\mu \cdot \mathcal{H}$$

になる (この式の古典的な導出は文献 [9, p.120] を見よ). このような類似性 (図7参照) により，単位体積の電気分極の式 (9), (10) を V 倍して同じ置き換えを施すと，系全体の磁化

$$M = N\mu L(\beta\mu\mathcal{H}) \simeq \frac{N\mu^2}{3kT} \mathcal{H} \quad (\text{近似は } \beta\mu\mathcal{H} \ll 1 \text{ のとき})$$

が得られる. このように磁場 \mathcal{H} が弱いときの磁化 M は \mathcal{H} に比例し，比例係数 (帯磁率)

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} : \text{Curie の法則}, \quad C = \frac{N\mu^2}{3k} : \text{Curie 定数}$$

は (電気感受率 (Dybye の式) と同様)，温度 T に反比例する. 問題 V.5 では磁気モーメントの向きが量子化されている場合の磁化を計算する.

■ゴム弾性 (再論) [10, pp.55-56] 問題 IV.5 で扱った高分子のモデルを考える. 高分子を構成するモノマーは長さ l のベクトル \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N$) で表される. 張力 f で高分子を x 方向に引っ張ったときのハミルトニアンは

$$H = f \sum_{i=1}^N x_i = fl \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \quad (\theta_i \text{ は } \mathbf{r}_i \text{ と } x \text{ 軸の成す角})$$

であり，これは磁性体のハミルトニアン

$$H = \mathcal{H}\mu \sum_{i=1}^N \cos \theta_i$$

と置き換え $\mathcal{H} \rightarrow f, \mu \rightarrow l$ によって対応付けられる。よって磁化

$$M = \sum_{i=1}^N \mu \cos \theta_i = N\mu L(\beta\mu\mathcal{H})$$

に同じ置き換えを施すと、高分子の長さ

$$x = \sum_i l \cos \theta_i = NlL(\beta lf)$$

が得られる ($f = 0$ で自然長 $x = 0$)。力が弱いとき ($\beta lf \ll 1$),

$$x = \frac{1}{3} Nl^2 \beta f, \quad \therefore f = \frac{3kT}{Nl^2} x$$

となる (問題 IV.5 の結果に一致)。

問題

V.5 磁性体 (量子系) [5, pp.219–221]

スピン量子数 J (整数または半整数) の原子 (またはイオン) のスピン磁気モーメント (の z 成分) は, g 因子 g , Bohr 磁子 μ_B , 磁気量子数 $m = -J, -J+1, \dots, J$ を用いて

$$\mu_z = g\mu_B m \equiv \mu_0 m \quad (\mu_0 \equiv g\mu_B : \text{量子化の単位})$$

と表される。このように m はスピン (磁気モーメント) の z 成分に対応する。これに対し, 粗く言うと量子数 J はスピン (磁気モーメント) の大きさに対応し, 古典的な磁気モーメントは

$$\mu = J\mu_0$$

で定義できる。 z 方向の一様な磁場 \mathcal{H} の中における各原子は, エネルギー

$$E = \mu_z \mathcal{H} = \mu_0 \mathcal{H} m$$

を持つ。

電子のスピン磁気モーメント 電磁場中の電子に対する Dirac 方程式は非相対論的極限で

$$i \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 - \frac{e}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} + e\Phi \right] \varphi$$

となることが示される (文字の説明は省略)。これは Pauli 方程式と呼ばれ, $-\frac{e}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ の項を除けば, 電磁場中の荷電粒子に関する Schrödinger 方程式と同じである。付加的な項は磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ に付随するエネルギーの形 $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ をしており, 磁気モーメントの演算子は

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{2m} \boldsymbol{\sigma} = \frac{e}{m} \hat{\mathbf{s}} \quad (12)$$

($\hat{\mathbf{s}} = \boldsymbol{\sigma}/2$ は電子のスピン演算子) と同定される。これは電子が大きさ

$$\mu_B = \frac{e}{2m}$$

の固有磁気モーメントを持つことを意味している*3 [11, pp.433–437]。 μ_B を磁気モーメントの単位にとり, $\hat{\boldsymbol{\mu}} = g\mu_B \hat{\mathbf{s}}$ と書いて g 因子を定義すると, 式 (12) は $g = 2$ を意味する。磁気能率の Dirac 値 ($-e/2m$) からのずれ (異常磁気能率) は, 場の量子論に基づく “輻射補正” によって説明される [12, pp.211–215]。 (詳しくは場の量子論のノートにまとめてある。)

*3 普通の単位系では $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 。この量を Bohr 磁子と呼ぶ。

(1) 1 原子の分配関数は

$$\begin{aligned} z &= \sum_{m=-J}^J e^{\beta\mu_0\mathcal{H}m} = e^{-\beta\mu_0\mathcal{H}J} \frac{1 - e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)}}{1 - e^{\beta\mu_0\mathcal{H}}} \\ &= \frac{e^{-\beta\mu_0\mathcal{H}J} e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)/2} (e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)/2} - e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)/2})}{e^{\beta\mu_0\mathcal{H}J/2} (e^{\beta\mu_0\mathcal{H}/2} - e^{-\beta\mu_0\mathcal{H}/2})} \\ &= \frac{\sinh\{\beta\mu_0(2J+1)\mathcal{H}/2\}}{\sinh(\beta\mu_0\mathcal{H}/2)} \end{aligned}$$

と計算される.

(2)

$$\frac{\partial}{\partial\mathcal{H}} \ln z = \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial\mathcal{H}} = \beta\mu_0 \frac{1}{z} \sum_m m e^{\beta\mu_0\mathcal{H}m} = \beta\mu_0 \langle m \rangle$$

に注意すると, 系全体の磁化 $M \equiv N \langle \mu_z \rangle$ (単位体積当たりではない) は公式

$$M = N\mu_0 \langle m \rangle = NkT \frac{\partial}{\partial\mathcal{H}} \ln z = -\frac{\partial F}{\partial\mathcal{H}} \quad (F = -NkT \ln z)$$

によって計算できることが見出される. これは熱力学的関係式

$$dE = TdS + \mathcal{H}dM, \quad \therefore dF \equiv d(E - TS - \mathcal{H}M) = -SdT - Md\mathcal{H}$$

(問題 I.5 の略解) と整合している.

(3) 小問 (2) の磁化の公式 $M = -\frac{\partial F}{\partial\mathcal{H}}$, $F = -NkT \ln z$ に小問 (1) の分配関数 z を代入すると,

$$\begin{aligned} F &= -NkT \ln z = -\frac{N}{\beta} \left\{ \ln \left(\sinh \frac{\beta\mu_0(2J+1)\mathcal{H}}{2} \right) - \ln \left(\sinh \frac{\beta\mu_0\mathcal{H}}{2} \right) \right\}, \\ M &= -\frac{\partial F}{\partial\mathcal{H}} \\ &= \frac{N}{\beta} \left(\frac{\beta\mu_0(2J+1)}{2} \coth \frac{\beta\mu_0(2J+1)\mathcal{H}}{2} - \frac{\beta\mu_0}{2} \coth \frac{\beta\mu_0\mathcal{H}}{2} \right) \\ &= N\mu_0 J B_J(\beta\mu_0 J \mathcal{H}), \\ B_J(x) &\equiv \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) : \text{Brillouin 関数} \end{aligned}$$

を得る.

(4) 特にスピン $J = 1/2$ の系を考えて $g = 2$ とおくと ($\mu_0 = 2\mu_B$),

$$z = \frac{\sinh(2\beta\mu_B\mathcal{H})}{\sinh(\beta\mu_B\mathcal{H})} = 2 \cosh(\beta\mu_B\mathcal{H})$$

となる. 検算として改めて分配関数を計算すると, 確かに

$$z = e^{\beta\mu_B\mathcal{H}} + e^{-\beta\mu_B\mathcal{H}} = 2 \cosh(\beta\mu_B\mathcal{H})$$

である (2 準位系についての § 29 のノートを参照). また

$$\coth 2x = \frac{1 + \tanh^2 x}{2 \tanh x}, \quad \therefore B_{1/2}(x) = 2 \coth 2x - \coth x = \tanh x$$

なので、磁化は

$$M = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B \mathcal{H}) \quad (J = 1/2)$$

となる。

次に磁気量子数 m が準連続的なスペクトルを成す $J \rightarrow \infty$ の極限を考える。ただし古典的な磁気モーメント $\mu = \mu_0 J$ を有限に保つ。このとき

$$\begin{aligned} B_J(x) &\equiv \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right) \\ &= \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left\{ L \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x} \right\} - \frac{1}{2J} \left\{ L \left(\frac{1}{2J} x \right) - \frac{1}{\frac{1}{2J} x} \right\} \\ &\quad \left(L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} : \text{Langevin 関数} \right) \\ &= \left(1 + \frac{1}{2J}\right) L \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} L \left(\frac{1}{2J} x \right) \\ &\rightarrow L(x) \quad (J \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

なので、磁化は

$$M = N\mu B_J(\beta\mu\mathcal{H}) \rightarrow N\mu L(\beta\mu\mathcal{H})$$

となる。[これは古典的な結果に一致している (§ 23 のノートを参照)].

議論 無次元化した磁場 $x = \beta\mu_0 J \mathcal{H}$ と磁化 $B_J(x) = M/N\mu_0 J$ の関係 (Brillouin 関数の概形) は図 8 のようである。

- 磁場が弱いとき ($x \rightarrow 0$)

式 (11): $\coth x \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ より

$$\begin{aligned} B_J(x) &\simeq \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left\{ \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x} + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right\} - \frac{1}{2J} \left(\frac{1}{\frac{1}{2J} x} + \frac{1}{3} \frac{1}{2J} x \right) \\ &= \frac{1}{3} \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J}\right)^2 - \left(\frac{1}{2J}\right)^2 \right\} x = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{J}\right) x \end{aligned}$$

なので、磁化は

$$M = N\mu_0 J B_J(\beta\mu_0 J \mathcal{H}) \simeq \frac{N\mu_0^2 J(J+1)}{3kT} \mathcal{H}$$

となる (磁場に比例)。帯磁率は

$$\chi = \frac{N\mu_0^2 J(J+1)}{3kT} \equiv \frac{C}{T}$$

と同定され、温度 T に反比例する (Curie の法則)。 $\mu_0 J = \mu$, $J \rightarrow \infty$ の極限で定数 C は古典的な値 $N\mu^2/3k$ に移行する (§ 23 のノートを参照)。[M, χ, C の J 依存性 $J(J+1)$ は角運動量の 2 乗 \mathbf{J}^2 の固有値 $J(J+1)\hbar^2$ を想起させる.]

- 磁場が極端に強いとき ($x \rightarrow \infty$)

$\coth x \rightarrow 1$ より $B_J(x) \rightarrow 1$.

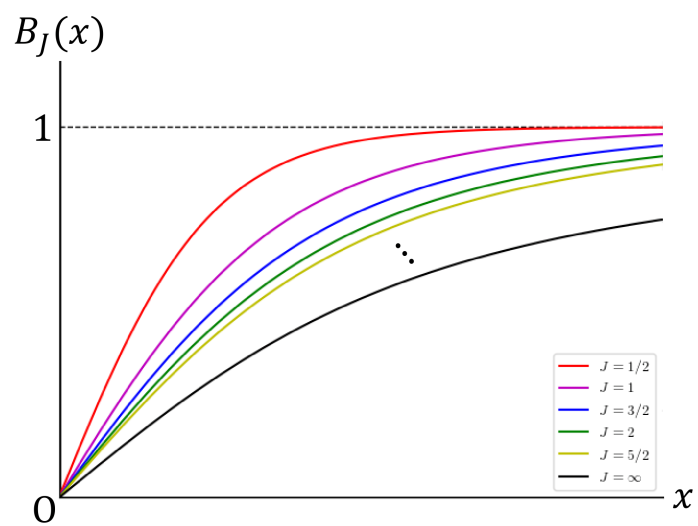


図 8 Brillouin 関数の概形 (無次元化した磁場 $x = \beta\mu_0 J\mathcal{H}$ と磁化 $B_J(x) = M/N\mu_0 J$ の関係)

○磁気秩序

原子のスピンの相互作用を記述す

Heisenberg Hamiltonian

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j$$

ここで $\langle ij \rangle$ は隣り合うスピンの対を意味する。

S_i は Pauli 行列を成分とするベクトルである

が、これをスピンの向きを表すベクトルに見ると、

$J > 0$ でこれはスピンの同じ向きを向くと

エネルギーが低くなることを意味する。

磁気的相互作用 J の起源

電子が各原子に局在する状態

(↑ ↓) の方が

同じ原子にいる (↑ ↑) の状態より

Coulomb 相互作用 U だけエネルギーが高い。

と U が残り積分 $t \ll U$ のときは、

電子は各原子に局在する (モット絶縁体)。

これら 2 つの状態は混成し、(↑ ↓) の

エネルギーは t/U 減少する。... (*)

しかし同じ向きのスピンに対しては Pauli の

排他律により (↑ ↑) が禁止され

(↑ ↑) のエネルギーは減少しない。

(*) について、以前、混成後のエネルギー

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & t \\ t & E_0 + \Delta \end{pmatrix} \text{ の固有値}$$

$$E_0 - \frac{t^2}{\Delta}, (E_0 + \Delta) + \frac{t^2}{\Delta} \text{ として得た。}$$

今はここで $E_0 = 0, \Delta = U$ である。

強磁性 (* 以上の反強磁性でない)

平均場 ("ワズ") 近似

スピン A に近接する $Z=4$ 個

のスピン B~E が A に及ぼす

影響を有効磁場 H_{eff} とする。

磁化 M が H_{eff} を決めるという式

$$H_{eff} = \sum J M / n(\mu_B g)^2 \dots (*) \text{ と}$$

常磁性の M の式で H を外部磁場 H と

H_{eff} の和におきかえて得られる、

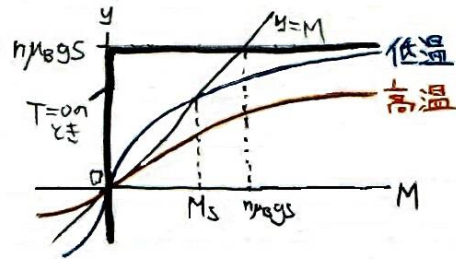
H_{eff} が M を決めるという式

$$M = n \mu_B g S \tanh(\beta \mu_B g S (H + H_{eff}))$$

が、セルフ・コンシステントな問題を成す。

外部磁場 $H=0$ のとき磁化 M は 2 式より

$$M = n \mu_B g S \tanh\left(\frac{\beta S^2 J}{n \mu_B g} M\right) \text{ から決まる。}$$



$$y = n \mu_B g S \tanh\left(\frac{\beta S^2 J}{n \mu_B g} M\right) \text{ の } M=0 \text{ における}$$

傾き $\beta S^2 J \geq 1 \iff T \leq \frac{S^2 J}{k_B} \equiv T_c$

キュリー温度の低温になると、

($H=0$ に関わらず上図の解 $M = M_s > 0$ が

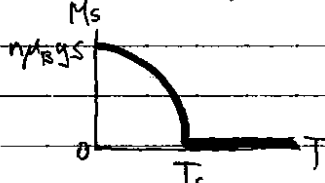
与えられる) 自発磁化 M_s が現れる

(実は、 $M=0$ は不安定である)。

すなわち 常磁性体 \rightarrow 強磁性体 (相転移)。

上図より 温度の上昇に伴い、 M_s は

以下のように変化する



平均場 ("ワズ") 近似
スピン A に近接する $Z=4$ 個
のスピン B~E が A に及ぼす
影響を有効磁場 H_{eff} とする。

(*) $H_{\text{eff}} = \sum J M / n(\mu_B g)^2$ は次のように
 して得られる。

$$\begin{cases} \Delta H_0 = -\mu_B g S \cdot H \rightarrow -\mu_B g S H_{\text{eff}} \\ \mathcal{H} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i \cdot S_j \rightarrow -J \sum_{j=B}^A S_A \cdot S_j \\ \rightarrow -z J S \langle S_z \rangle \end{cases}$$

と置きかえたものを等置して

$$\mu_B g S H_{\text{eff}} = z J S \langle S_z \rangle \dots \textcircled{1}$$

右辺の $\langle S_z \rangle$ を磁化 M で表そう。

M は単位体積に含まれる磁気モーメント

である: $M = n\mu$

$$\begin{cases} \Delta H_0 = -\mu_B g S \cdot H \\ \mathcal{H}_{\text{磁場}} = -M \cdot H \end{cases} \text{を比較すると}$$

$$M = \mu_B g S \rightarrow M = \mu_B g \langle S_z \rangle \text{ だから}$$

$$M = n \mu_B g \langle S_z \rangle \dots \textcircled{2}$$

これを $\textcircled{1}$ 式から $\langle S_z \rangle$ を消去すると (*) を得る。

なお、 $T=0$ で $M = n \mu_B g S$ であった。

これは $\textcircled{2}$ で $\langle S_z \rangle = S = \frac{1}{2}$ とおいたものになっている。

つまり、全スピンは $+z$ 方向にそろっている。

キュリー・ワイス則

$H \neq 0$ のとき

$$M = n \mu_B g S \tanh \left\{ \beta \mu_B g S (H + H_{\text{eff}}) \right\} \text{ であり、}$$

$$H \neq 0, M \neq 0 \therefore H_{\text{eff}} = \frac{z J M}{n(\mu_B g)^2} \neq 0$$

として、その1次までとると M について解くと、

キュリーの法則で $T \rightarrow T - T_c$ と置きかえた、

キュリー・ワイス則:

$$\text{帯磁率 } \chi \equiv M/H = C/(T - T_c) \text{ を得る。}$$

χ の計算

$$\begin{aligned} M &\doteq n \mu_B g S \times \beta \mu_B g S \left(H + \frac{z J M}{n(\mu_B g)^2} \right) \\ &= \beta n (\mu_B g S)^2 H + \beta S^2 z J M \end{aligned}$$

$$\therefore T \frac{T_c}{T} = \frac{S^2 z J}{k_B T} = \beta S^2 z J \quad \text{だから}$$

$$\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) M = \frac{n(\mu_B g S)^2}{k_B T} H \quad \therefore \chi \equiv \frac{M}{H} = \frac{n(\mu_B g S)^2}{k_B (T - T_c)}$$

関連して内容の重複を厭わずに、中村伝『統計力学』§ 50 のノートの抜粋を (簡単に手直しして) 載せる。詳しくは抜粋前のノートを参照せよ：

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

§ 50. 磁化率と磁化のゆらぎ

磁場がないとき、磁化 M の関数としての自由エネルギーは磁化の向きには依らないから、

$$F(M) = F_0 + \frac{M^2}{2\chi} + \dots \quad (50.3)$$

と展開される。ここで M^2 の係数は、磁場 \mathcal{H} がなかったときの自由エネルギーの極小条件

$$F(M) - M\mathcal{H} = \text{Min}$$

(ただし磁化は磁場と平行だと仮定した) が、 \mathcal{H} と M の比例関係

$$\mathcal{H} = \frac{\partial F}{\partial M} = \frac{1}{\chi}, \quad (50.2)$$

$$\therefore M = \chi\mathcal{H} \quad (50.4)$$

[§ 23 と問題 V.5 のノート参照] を再現するように、磁化率 χ を用いて表してある。

磁化のゆらぎ

磁場がないとき、磁化 M の値を幅 dM の中に見出す確率は、式 (46.2) より

$$w(M)dM = \frac{1}{A} e^{-\beta F(M)} dM \quad (50.5)$$

と表される。ここから磁化のゆらぎは

$$\begin{aligned} \langle (\Delta M)^2 \rangle &= \langle M^2 \rangle \quad (\because \langle M \rangle = 0) \\ &= \int M^2 w(M) dM = \chi kT, \\ \therefore \chi &= \frac{\langle (\Delta M)^2 \rangle}{kT} \end{aligned} \quad (50.7)$$

と計算される [本稿次節で確認].

原子的な磁気モーメントの間の相関

特にスピン $1/2$ の磁性原子の系では、原子 i のある方向の磁気モーメント成分は $\mu_B \sigma_i$ と書ける ($\sigma_i = \pm 1$) [問題 V.5 のノート参照]. すると磁化 $M = \mu_B \sum_i \sigma_i$ のゆらぎ

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \mu_B^2 \left\langle \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 \right\rangle = \mu_B^2 \sum_{i,j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \quad (50.10)$$

は、スピンの対相関 $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ に関係付けられる。ここで異なる向きのスピンの独立性

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = 0, \quad i \neq j \quad (50.11)$$

を仮定すると

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \mu_B^2 \sum_i \langle \sigma_i^2 \rangle = N \mu_B^2 \quad (\because \langle \sigma_i^2 \rangle = 1)$$

となり, これを式 (50.7) に代入すると, 磁化率は

$$\chi = \frac{C}{T} : \text{Curie の法則}, \quad C = \frac{N \mu_B^2}{k} : \text{Curie 定数} \quad (50.13)$$

と表される. これは高温では正しい. [上式は問題 V.5 の高温での結果と完全に一致している. 低温ではスピンの向きがバラバラであるという仮定 (50.11) が成り立たなくなると考えられる.]

強磁性体の磁化率

低温ではスピンの向きがそろった傾向を示す. スピンの相互作用エネルギーを

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu_B \mathcal{H} \sum_i \sigma_i \quad (50.14)$$

の形に仮定して, このことを説明しよう (**Ising モデル**). 第 1 項は原子対 $\langle i, j \rangle$ に関する和であり, 隣接スピンの向きがそろったのを好む場合を想定して $J > 0$ とおく [モデルの含意を本稿次節で補足].

各スピン i に最近接するスピンの個数を z とする. 今, どのスピンも同じ平均値 $\zeta = \langle \sigma \rangle$ を持つと考えると, 相互作用は

$$U = - \sum_i \sigma_i (zJ\zeta + \mu_B \mathcal{H}) \quad (13)$$

となる [本稿次節で補足]. これは **Weiss 近似** と呼ばれ, 合金の Bragg-Williams 近似に当たる [§ 45 (この後の解析の類似性にも注目)]. 上式 (13) は有効磁場

$$\mathcal{H}_e = A\zeta + \mathcal{H}, \quad A \equiv \frac{zJ}{\mu_B}$$

との相互作用の形 $U = -\mu_B \mathcal{H}_e \sum_i \sigma_i$ をしている. ところが磁場 \mathcal{H}_e の下での σ_i の平均値 ζ は $\tanh(\mu_B \mathcal{H}_e / kT)$ で与えられるので (問題 V.5 [M の式で $M = \mu_B \sum_i \sigma_i \rightarrow \mu_B N \zeta$ とおく]), ζ は

$$\zeta = \tanh \left\{ \frac{\mu_B (A\zeta + \mathcal{H})}{kT} \right\} \quad (50.16)$$

を満たさなければならない.

- 磁場 $\mathcal{H} = 0$ のとき

上式 (50.16):

$$\zeta = \tanh(\alpha\zeta), \quad \alpha \equiv \frac{\mu_B A}{kT} = \frac{zJ}{kT} \quad (50.17)$$

の式 (45.14) との類似性より, $\alpha = 1$ となる温度

$$T_c = \frac{\mu_B A}{k} = \frac{zJ}{k} \quad (\text{Curie 温度})$$

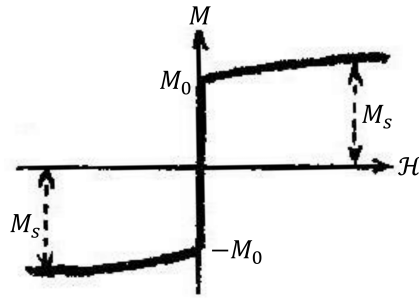


図9 強磁性体の磁化曲線 ($T \ll T_c$). $M_s = N\mu_B$ は飽和磁化.

に対して,

$$\alpha < 1 \Leftrightarrow T > T_c$$

$$\Rightarrow \text{解は } \zeta = 0 \text{ のみ} \Leftrightarrow \text{常磁性状態} [\mathcal{H} = 0 \text{ で } M = 0]$$

$$\alpha > 1 \Leftrightarrow T < T_c$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{解 } \zeta = 0 : \text{不安定} \\ \text{同大逆符号の 2 解 } \zeta (\neq 0) : \text{安定} \end{cases} \Leftrightarrow \text{強磁性状態} [\mathcal{H} = 0 \text{ で } M \neq 0]$$

[同じ物質でも温度に応じて常磁性・強磁性のいずれの状態もとる得る. 常温では鉄やニッケルは強磁性状態にある.]

- $T > T_c, \mathcal{H} \neq 0$ のとき [常磁性体に磁場をかけたとき]

式 (50.16) 右辺において $\tanh \left\{ \frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT} \right\} \simeq \frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT}$ とすると

$$\zeta = \frac{\mu_B \mathcal{H}}{k(T - T_c)}, \quad (50.19)$$

$$\therefore \chi = \frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{N\mu_B \zeta}{\mathcal{H}} = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{Curie-Weiss の法則}) \quad (50.20)$$

となる [ここでも $C = N\mu_B^2/k$: (50.13), 上式 (50.19) の導出を本稿次節で補足].

- $T < T_c$ のとき [つまり強磁性体に対して]

[強磁性体に対しても] 磁化 $M = N\mu_B \zeta$ の, 磁場がないときの値 $M_0 = N\mu_B \zeta_0$ (自発磁化) との差を

$$\Delta M \equiv M - M_0 = \chi \mathcal{H}$$

と書いて係数 χ を定義する (磁場 \mathcal{H} が弱いとき). これは図9の磁化曲線の $\mathcal{H} = 0$ におけるスロープであり,

$$\chi \simeq \frac{1}{2} \frac{C}{T_c - T} \quad (50.22)$$

と計算される [ここでも $C = N\mu_B^2/k$: (50.13), 導出は本稿次節].

強磁性体の磁化のゆらぎ

強磁性体では自由エネルギーの展開 (50.3) は適当でない [展開 (50.3) から導かれる関係 (50.4): $M = \chi \mathcal{H}$ は磁場 $\mathcal{H} = 0$ での自発磁化 $M_0 (\neq 0)$ に反するから]. そこでこれを $\Delta M = M - M_0$ に関する展開

$$F(M) = F(M_0) + \frac{1}{2\chi} (\Delta M)^2 + \dots \quad (50.23)$$

に改めて χ を定義すると, 式 (50.2) は

$$\mathcal{H} = \frac{\partial F}{\partial M} = \frac{\Delta M}{\chi}$$

となるので, 式 (50.4) は

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T : \text{微分磁化率}$$

に置き換わる.

強磁性体においてもゆらぎと磁化率の関係 (50.7): $\chi = \langle (\Delta M)^2 \rangle / kT$ は正しい. ところが強磁性体の微分磁化率 χ は式 (50.22) に従い, $T \rightarrow T_c$ で発散する. これは磁化のゆらぎもまた $T = T_c$ で発散することを意味する.

媒質の密度のゆらぎによる光の散乱 \rightarrow 臨界点での大きな散乱
(光の臨界散乱 (§ 47)),
強磁性体の磁化のゆらぎによる中性子の散乱 \rightarrow Curie 温度での大きな散乱
(中性子の臨界磁気散乱).

ここで式 (50.10) より

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \mu_B^2 \left\{ \sum_i \langle \sigma_i^2 \rangle + \sum_{j, i(\neq j)} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \right\} = N \mu_B^2 \left(1 + \sum_{i \neq 0} \langle \sigma_i \sigma_0 \rangle \right)$$

となるので [ここでは式 (50.11) を仮定していないので, 上式は強磁性体に対しても正しい], ゆらぎ $\langle (\Delta M)^2 \rangle$ の発散は T_c において, 相関関数 $\langle \sigma_i \sigma_0 \rangle$ が消えるまでの距離 (相関の長さ) が非常に大きくなることを意味している.

§ 50 について

■式 (50.1): $F(M) - M\mathcal{H} = \text{Min}$, 式 (50.2): $\partial F(M)/\partial M = \mathcal{H}$ について 式 (50.1) 左辺の自由エネルギー $F(M) - M\mathcal{H}$ については, 問題 I.5 の略解

$$dE = TdS + \mathcal{H}dM, \quad \therefore dF = d(E - TS - \mathcal{H}M) = -SdT - Md\mathcal{H}$$

を参照. ここから

$$\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} = -M$$

となる (関連: 問題 V.5(2)). これと式 (50.2): $\partial F(M)/\partial M = \mathcal{H}$ の混同に注意する.

■磁化のゆらぎ (50.7) の確認 磁化 M の出現確率 (50.5) における規格化因子 A は

$$\begin{aligned} 1 &= \int \frac{1}{A} e^{-\beta F(M)} dM = \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \int e^{-\alpha M^2} dM \quad \left(\alpha \equiv \frac{\beta}{2\chi} \right) \\ &= \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \therefore A = e^{-\beta F_0} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \end{aligned}$$

と定まる。磁化のゆらぎは

$$\begin{aligned}\langle(\Delta M)^2\rangle &= \int M^2 \frac{1}{A} e^{-\beta F(M)} dM = \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \int M^2 e^{-\alpha M^2} dM \\ &= \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{\chi}{\beta} : (50.7)\end{aligned}$$

と計算される。

■式 (50.7): $\chi = (\Delta M)^2/kT$ の別証 この式はまた、弱い磁場 \mathcal{H} がかった場合を想定しても導くことができる。教科書を補足しつつまとめよう。 \mathcal{H} の 1 次までの近似では、式 (50.5) の確率分布 $w(M)$ は

$$\begin{aligned}w_{\mathcal{H}}(M) &= \frac{1}{A_{\mathcal{H}}} e^{-(F(M)-M\mathcal{H})/kT} \simeq \frac{1}{A_{\mathcal{H}}} e^{-F(M)/kT} \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT}\right), \\ \therefore A_{\mathcal{H}} &= \int e^{-F(M)/kT} \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT}\right) dM \\ &= \int e^{-F(M)/kT} dM = A, \quad (\because F(M) \text{ は } M \text{ の偶関数}) \\ \therefore w_{\mathcal{H}}(M) &= \frac{1}{A} e^{-F(M)/kT} \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT}\right) = w(M) \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT}\right)\end{aligned}$$

となる。すると磁場の存在下での磁化の平均値は

$$\langle M \rangle_{\mathcal{H}} = \int M w_{\mathcal{H}}(M) dM = \int w(M) M \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT}\right) dM = \langle M \rangle_{\mathcal{H}=0} + \frac{\mathcal{H}}{kT} \langle M^2 \rangle_{\mathcal{H}=0} = \frac{\mathcal{H}}{kT} \langle (\Delta M)^2 \rangle_{\mathcal{H}=0}$$

と求まる。ここから再び

$$\chi = \frac{\langle M \rangle_{\mathcal{H}}}{kT} = \frac{\langle (\Delta M)^2 \rangle_{\mathcal{H}=0}}{kT} : (50.7)$$

が得られる。[この導出は分布 (46.1) に基づいており、カノニカル分布 $e^{-(E_0-M\mathcal{H})/kT}/Z$ による計算と等価である (§ 46).]

■ゆらぎと感受率 これまでに本章で見出された関係

$$\begin{aligned}\langle(\Delta E)^2\rangle &= kT^2 C_V : (46.10), & \langle(\Delta V)^2\rangle &= kTV \kappa_T : (46.20), \\ \langle(\Delta N)^2\rangle &= N^2 \frac{kT}{V} \kappa_T : (47.1), & \langle(\Delta M)^2\rangle &= kT\chi : (50.7)\end{aligned}$$

はいずれもゆらぎ (分散) をある種の感受率に結びつけるものであり、定性的には系のゆらぎが大きいほど、外部からの作用に対する応答の度合いも大きくなることを意味している。§ 53 では別の例として、電流密度 J と電気伝導率 σ の関係 (53.26): $\sigma = \frac{\tau}{kT} \langle J^2 \rangle$ を導く。

■Ising モデルの相互作用 (50.14) の含意について まず式 (50.14) の第 1 項において、スピン i, j の寄与 $-J\sigma_i\sigma_j$ は、スピンが

- 同じ向き (σ_i, σ_j が同符号) のとき $-J$
- 逆向き (σ_i, σ_j が異符号) のとき $+J$

となるため、隣り合うスピンは向きがそろった方が、系のエネルギーは下がることになる。

第 2 項は磁場との相互作用 $-M\mathcal{H}$ となっており、スピンは磁場と

- 同じ向きを向いた方が ($\sigma_i = +1$),
- 逆向きを向いたとき ($\sigma_i = -1$) よりも

系のエネルギーは下がる.

■Weiss 近似の式 (13) について スピン i に隣接する z 個のスピンを n.n.i で表すと, 式 (50.14) は

$$U = - \sum_i \sigma_i \left(\frac{J}{2} \sum_{j:\text{n.n.}i} \sigma_j + \mu_B \mathcal{H} \right)$$

と書き換えられる. しかしここから第 1 項を $-\frac{zJ\zeta}{2} \sum_i \sigma_i$ で置き換えるのは誤りである.

この近似を正確に理解するために, スピンの変数 σ_i を平均値 ζ とそこからのズレ ($\sigma_i - \zeta$) に分けて書き, ズレについて 2 次の微小量を捨てよう. すると相互作用 (50.14) の第 1 項において

$$\begin{aligned} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j &= \sum_{\langle i,j \rangle} \{\zeta + (\sigma_i - \zeta)\} \{\zeta + (\sigma_j - \zeta)\} \\ &\simeq \sum_{\langle i,j \rangle} \{\zeta^2 + \zeta(\sigma_i - \zeta) + \zeta(\sigma_j - \zeta)\} \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle} \{\zeta(\sigma_i + \sigma_j) - \zeta^2\} \end{aligned}$$

となる. ここで

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i = \frac{1}{2} \sum_i \sigma_i \sum_{j:\text{n.n.}i} 1 = \frac{z}{2} \sum_i \sigma_i, \quad \sum_{\langle i,j \rangle} 1 = \frac{Nz}{2}$$

なので,

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \simeq z\zeta \sum_i \sigma_i - \frac{Nz}{2} \zeta^2$$

と書き換えられる. 右辺第 2 項は単なる定数なので落としてしまい, 全体を $(-J)$ 倍すれば式 (13) の第 1 項が得られる. なおここで示した手法 (Weiss 近似) は隣接するスピン間の相互作用を, 各スピンと隣接したスピンの平均配向による平均場との相互作用として扱う措置であるため, 平均場近似とも呼ばれる [5, p.444].

■式 (50.19) について 置き換え

$$\tanh \left\{ \frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT} \right\} \simeq \frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT} = \frac{T_c}{T} \zeta + \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}$$

は, 弱い磁場 \mathcal{H} , したがって小さな ζ に関する 1 次近似として理解できる. $T_c/T < 1$ であることも, この近似にとって好都合である. 上式を ζ と等置し, ζ について解くと式 (50.19) が得られる.

■強磁性体に対する χ の式 (50.22) の導出 教科書の説明を補足しつつ導出を行う. 式 (50.16) と ζ_0 の満たす式 (50.17) を辺々引き, $\Delta\zeta = \zeta - \zeta_0$ と \mathcal{H} について 1 次までとると,

$$\begin{aligned} \Delta\zeta &= \tanh(\phi_0 + \Delta\phi) - \tanh \phi_0 \quad \left(\phi_0 \equiv \frac{\mu_B A \zeta_0}{kT}, \Delta\phi \equiv \frac{\mu_B (A \Delta\zeta + \mathcal{H})}{kT} \right) \\ &= \frac{\Delta\phi}{\cosh^2 \phi_0} \\ &= (1 - \tanh^2 \phi_0) \Delta\phi \end{aligned}$$

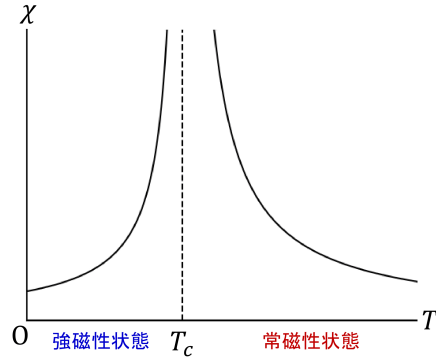


図10 磁化率 χ と温度 T の関係

となる。最右辺において再び式 (50.17): $\zeta_0 = \tanh \phi_0$ を考慮すると

$$\Delta\zeta = (1 - \zeta_0^2) \left(\frac{T_c}{T} \Delta\zeta + \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \right)$$

であり、これを $\Delta\zeta$ について解くと

$$\Delta\zeta = \frac{(1 - \zeta_0^2) \mu_B \mathcal{H}}{k\{T - T_c(1 - \zeta_0^2)\}} \quad (50.12)$$

を得る。§ 45 の合金モデルの解析との類似性より、式 (45.17) は今の場合 $\zeta_0 = 3^{1/2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$ を意味するので、

$$1 - \zeta_0^2 = 3 \frac{T}{T_c} - 2$$

となる。上式 (50.12) の分母の $\{\dots\}$ 内は、これを代入すると $2(T_c - T)$ となる。他方、式 (50.12) の分子ではこれを $1 - \zeta_0^2 = 1$ とおいてしまえば、

$$\Delta\zeta = \frac{\mu_B \mathcal{H}}{2k(T_c - T)}, \quad \therefore \chi \equiv \frac{M - M_0}{\mathcal{H}} = \frac{N\mu_B \Delta\zeta}{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \frac{C}{T_c - T} : (50.22)$$

が得られる。

■磁化率と温度の関係 磁化率の温度依存性 (50.20), (50.22) は図10のようにまとめられる。ここで $T > T_c$ の磁化率と $T < T_c$ での微分磁化率は、同じ定義式 $\chi = \partial M / \partial \mathcal{H}$ にまとめられる。磁化率 χ は Curie 温度 T_c で発散する。

■Ginzburg-Landau の自由エネルギー 磁場との相互作用項も含めた磁性体の自由エネルギー

$$F = F(M) - \mathcal{H}M$$

は、 $F(M)$ の高次の項を考慮すると

$$F = F_0 - \mathcal{H}M + \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4, \quad a = \frac{1}{\chi} = \frac{T - T_c}{C}$$

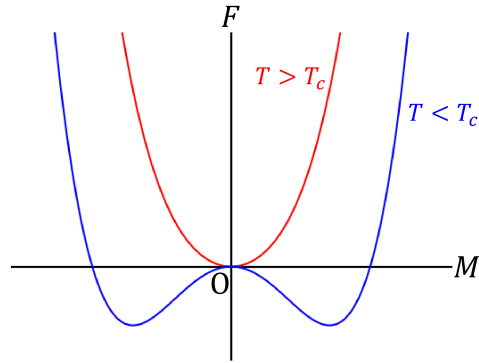


図 11 磁性体の自由エネルギー

となる. $T \geq T_c$ に応じて係数 a の符号の変化するため, 磁場 $\mathcal{H} = 0$ に対して F - M グラフの概形は図 11 のようになる ($F_0 = 0$ とした). 自由エネルギーの極小を与える平衡状態の磁化の値は, $T > T_c$ では $M = 0$ であり, $T < T_c$ では $M \neq 0$ に移ることが見て取れる ($b > 0$ の下で) [13, pp.133-134] [14, pp.199-201]*4.

空間的に非一様な系に対しては, 秩序パラメーター m を導入して自由エネルギーを

$$F = \int dV \left[f(m) + \frac{K}{2} (\nabla m)^2 \right], \quad f(m) = am^2 + \frac{b}{4} m^4 - hm$$

と書く (ここでは外場 h は \mathcal{H} そのもの). m は単位体積当たりの磁化に, $f(m)$ はエネルギー密度に当たる. また m の空間勾配があると自由エネルギーが増大することを表す簡単なモデルとして, $(\nabla m)^2$ に比例する項を導入してある ($K > 0$). 上式を Ginzburg-Landau の自由エネルギーと呼ぶ (問題 XI.6 と同じ形) [14, pp.202-203].

*4 ここでは $T < T_c$ においても, ΔM による展開 (50.23) に置き換えなくて良い. 実際ここでは M の高次の項 (係数 b の項) を含めたため, 平衡条件

$$0 = \frac{\partial F}{\partial M} = -\mathcal{H} + aM + bM^3$$

は $\mathcal{H} = 0$ のとき $M \neq 0$ であることに矛盾しない (たった今見たように).

参考文献

- [1] ファインマンほか, 2012, ファインマン物理学 II(富山小太郎訳), 株式会社岩波書店, 東京.
- [2] 前田京剛, 加藤雄介, 2007, 物性物理学演習——アシュクロフト・マーミンの問題解説, 株式会社吉岡書店, 京都.
- [3] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシッツ, 2013, ランダウ=リフシッツ理論物理学教程 力学 (増訂第3版)(広重徹, 水戸巖訳), 東京図書株式会社, 東京.
- [4] 寺沢徳雄, 2013, 振動と波動 物理テキストシリーズ7, 株式会社岩波書店, 東京.
- [5] W. グライナー他, 2002, 熱力学・統計力学 (伊藤伸泰, 青木圭子訳), シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, 東京.
- [6] ランダウ=リフシッツ『統計物理学 第1部』.
- [7] B. ツヴィーバッハ, 2013, 初級講座 弦理論《基礎編》(樺沢宇紀訳), 丸善プラネット株式会社, 東京.
- [8] 矢野健太郎, 石原繁, 2013, 基礎解析学 (改訂版), 株式会社裳華房, 東京.
- [9] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシッツ, 2015, ランダウ=リフシッツ理論物理学教程 場の古典論 (原書第6版)(恒藤敏彦, 広重徹訳), 東京図書株式会社, 東京.
- [10] 宮下精二, 今田正俊, 2019, 東京大学 工学教程 基礎系物理学 統計力学 I, 丸善出版株式会社, 東京.
- [11] L.D. ランダウ, E.M. リフシッツ, 2019, 量子力学 ランダウ=リフシッツ物理学小教程 (好村滋洋, 井上健男訳), 株式会社筑摩書房, 東京.
- [12] F. マンドル, G. ショー, 2011, 場の量子論 第1巻 量子電磁力学 (樺沢宇紀訳), 丸善プラネット株式会社, 東京.
- [13] 北原和夫, 吉川研一, 1994, 非平衡系の科学 I 反応・拡散・対流の現象論, 講談社サイエンティフィック, 東京.
- [14] 北原和夫, 1997, 非平衡系の統計力学 岩波基礎物理シリーズ8, 株式会社岩波書店, 東京.