統計力学 I（2004 年度第 1 学期）メモ（その 7）

北海道大学工学部応用物理学科

2004 年 7 月

担当　固体量子工学講座

土家　琢磨

第 5 章　低温と量子効果

前章の古典統計力学近似では、量子状態のエネルギー差$\Delta\varepsilon$と熱エネルギー$k_{\mathrm{B}}T$の間に$k_{\mathrm{B}}T \gg \Delta\varepsilon$の関係が成り立つ高温では、分配関数$Z$を古典力学的な近似を用いて求めることが出来ることを学び、それをいくつかの例に応用した。

しかし低温では、粒子の振る舞いを古典力学で近似することはできず、量子力学的な効果（**量子効果**）が重要になる。

本章では、まず初めに調和振動子・回転分子系を例にとって、低温、特に絶対零度でのエントロピーについて考察する。次に第 3 章で導いた分配関数Zを用いる例題として、低温での磁性体について考える。

5-1 熱力学の第 3 法則

第 3 章の自由エネルギー最小の原理から、エネルギーとエントロピーは競合関係にあり、低温ではエネルギーが、高温ではエントロピーが支配的であることを学んだ。絶対零度では系の平衡状態はエントロピーとは無関係にエネルギーが最低の状態になるが、このときのエントロピーはどうなっているのであろうか。

本節では、絶対 0 度でのエントロピーの振る舞いを、二つの例を通して考察し、**熱力学第 3 法則**を導く。

復習

熱力学第 0 法則：熱平衡の存在

熱力学第 1 法則：エネルギー保存

熱力学第 2 法則：エントロピー増大

調和振動子の場合

最初は調和振動子の集まりを考える。3-3 節で求めたように、N個の調和振動子からなる系の自由エネルギーは

$$F = N\left[\frac{1}{2}\hbar\omega + k_{\mathrm{B}}T\log\left(1 - e^{-\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T}\right)\right]$$

である。これを用いるとエントロピーは

$$
\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\omega \\
&= Nk_\mathrm{B}\left[\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}-1} - \log\left(1-e^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}\right)\right]
\end{aligned}
$$

であることがわかる。

低温、すなわち$k_\mathrm{B}T \ll \hbar\omega$では$\exp\left[\hbar\omega/k_\mathrm{B}T\right] \gg 1$であるから

$$
S \cong \frac{N\hbar\omega}{T}e^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}
$$

となり、絶対 0 度の極限では

$$
\lim_{T\to 0} S = 0
$$

となる。

回転分子系の場合

次に 4-4 節で考えた回転する分子の系を見てみよう。この系のハミルトニアンは

$$
H = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot p_\varphi^2\right)
$$

で、括弧内の

$$
p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}\cdot p_\varphi^2 = L^2
$$

は角運動量の 2 乗である。量子力学を用いると、その値は

$$
L^2 = l\left(l+1\right)\hbar^2 \qquad \left(l = 1, 2, 3, \cdots\right)
$$

と量子化される。従って回転分子の量子状態のエネルギーは

$$
\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I}l\left(l+1\right)
$$

で与えられ、さらに同じエネルギーの状態が$2l+1$個存在することがわかっている。このことを考えると 1 個の分子の分配関数は、$e^{-\varepsilon/k_\mathrm{B}T}$の和を全ての量子状態に対して取ればよいから

$$
z = \sum_{l=1}^{\infty}\left(2l+1\right)\exp\left[-\frac{\hbar^2}{2Ik_\mathrm{B}T}l\left(l+1\right)\right]
$$

となる。

低温、すなわち$k_\mathrm{B}T \ll \hbar^2/2I$では$l$の大きい項は無視できて、最初の 2 項を残すと

$$
z \cong 1 + 3\exp\left[-\frac{\hbar^2}{Ik_\mathrm{B}T}\right]
$$

となる。これより自由エネルギーϕとエントロピーsはテーラー展開

$$
\log\left(1+x\right) \cong x
$$

を用いて

$$
\begin{aligned}
\phi &= -k_{\mathrm{B}} T \log z \\
&\cong -k_{\mathrm{B}} T \log\left[1 + 3e^{-\hbar^2/Ik_{\mathrm{B}}T}\right] \\
&\cong -3k_{\mathrm{B}} T e^{-\hbar^2/Ik_{\mathrm{B}}T},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
s &= -\frac{d\phi}{dT} \\
&= 3k_{\mathrm{B}} e^{-\hbar^2/Ik_{\mathrm{B}}T} + \frac{3\hbar^2}{IT} e^{-\hbar^2/Ik_{\mathrm{B}}T} \\
&\cong \frac{3\hbar^2}{IT} e^{-\hbar^2/Ik_{\mathrm{B}}T}
\end{aligned}
$$

となり、$T \to 0$ の極限を考えると、やはり

$$
\lim_{T \to 0} s = 0
$$

となる。

熱力学第 3 法則

上に述べた二つの例では**絶対零度でエントロピーが 0** になったが、実はこれは一般的に成り立つ法則で**熱力学の第 3 法則（重要）**または**ネルンストの定理**と呼ばれる。ここではこれを一般的に考察してみよう。

低温の場合を考えているので、エネルギー E_0 の基底状態とエネルギー E_1 の第一励起状態（励起状態の中で最もエネルギーの低い状態）のみを考えれば十分である。それぞれの縮重度（縮退度）を g_0, g_1、温度はエネルギー差よりも十分低く $\Delta E \equiv E_1 - E_0 \gg k_{\mathrm{B}} T$ であるとする。このとき系の分配関数は

$$
Z \cong g_0 e^{-E_0/k_{\mathrm{B}}T} + g_1 e^{-E_1/k_{\mathrm{B}}T}
$$

となる。これより自由エネルギーは

$$
\begin{aligned}
F &\cong -k_{\mathrm{B}} T \log\left(g_0 e^{-E_0/k_{\mathrm{B}}T} + g_1 e^{-E_1/k_{\mathrm{B}}T}\right) \\
&= -k_{\mathrm{B}} T \left[\log\left(g_0 e^{-E_0/k_{\mathrm{B}}T}\right) + \log\left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] \\
&= E_0 - k_{\mathrm{B}} T \log g_0 - k_{\mathrm{B}} T \log\left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T}\right) \\
&\cong E_0 - k_{\mathrm{B}} T \log g_0 - \frac{g_1}{g_0} k_{\mathrm{B}} T e^{-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T}
\end{aligned}
$$

となり、さらにエントロピーは

$$
\begin{aligned}
S &= -\frac{dF}{dT} \\
&\cong -\frac{d}{dT}\left(E_0 - k_{\mathrm{B}} T \log g_0 - \frac{g_1}{g_0} k_{\mathrm{B}} T e^{-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T} \right) \\
&= k_{\mathrm{B}} \log g_0 + \frac{g_1}{g_0} k_{\mathrm{B}} e^{-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T} + \frac{g_1}{g_0} k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}} T^2} \right) e^{-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T} \\
&\cong k_{\mathrm{B}} \log g_0 + \frac{g_1 \Delta E}{g_0 T} e^{-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T}
\end{aligned}
$$

となることがわかる。この第 2 項は絶対零度の極限で 0 となるから

$$
\lim_{T \to 0} S = k_{\mathrm{B}} \log g_0
$$

となる。この値は $g_0 > 1$ では 0 にならず、熱力学第 3 法則を満たしていない。

じつはこれはモデルを簡略化しすぎたために出てきた結果である。量子力学では縮退した状態間の相互作用により縮退した状態は分裂する（エネルギーに差が出来る）ため、$g_0 = 1$ となりエントロピーは絶対 0 度で常に 0 となるのである。

5-2 磁性体のエントロピー

量子力学で基底状態の縮退が解ける例として、**常磁性体**の問題を考えてみよう。

相互作用のないスピン系

2-5 節で取り上げた常磁性を示すスピン 2 準位系を考えるが、せっかくだからここではカノニカル分布で取り扱ってみよう。最初は相互作用を無視する。

上下 2 方向のスピン磁気モーメントを示す N 個の原子からなる固体を磁束密度 B の中におくと、各原子は $\pm\mu B$ のエネルギーをとる 2 準位系となる。このとき j 番目の原子の分配関数は

$$
z_j = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T} = e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T} + e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T}
$$

である。原子間の相互作用がないとすると、系の自由エネルギーは部分系の自由エネルギーの和として書けるから

$$
\begin{aligned}
F &= \sum_{j=1}^{N} \left(-k_{\mathrm{B}} T \log z_j \right) \\
&= -N k_{\mathrm{B}} T \log\left(e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T} + e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T} \right)
\end{aligned}
$$

エントロピーは

$$
\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B \\
&= Nk_{\mathrm{B}} \log\left(e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T} + e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right) - \frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\frac{e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T} - e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T}}{e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T} + e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T}}\right) \\
&= Nk_{\mathrm{B}}\left[\log\left(e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T} + e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right) - \frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\tanh\left(\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right]
\end{aligned}
$$

となる。$k_{\mathrm{B}}T \ll \mu B$ の低温では

$$
\begin{aligned}
S &\cong Nk_{\mathrm{B}}\left[\log\left(e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T} + e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right) - \frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\tanh\left(\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] \\
&= Nk_{\mathrm{B}}\left[\log\left(e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right) + \log\left(1 + e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right) - \frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\frac{1 - e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T}}{1 + e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T}}\right)\right] \\
&\cong Nk_{\mathrm{B}}\left[\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T} + e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T} - \frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\left(1 - 2e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] \\
&= Nk_{\mathrm{B}}\left[e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T} + \frac{2\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right] \\
&\cong \frac{2N\mu B}{T}e^{-2\mu B/k_{\mathrm{B}}T}
\end{aligned}
$$

となる。ここでテーラー展開

$$
\frac{1-x}{1+x} \cong 1 - 2x
$$

を用いた。エントロピーは絶対 0 度で 0 となって熱力学第 3 法則がめでたく成り立っている。

ところが $B = 0$ では、エントロピーが温度に依らず

$$
S = Nk_{\mathrm{B}} \log 2
$$

となり、熱力学第 3 法則が成り立っていない。これは磁場がないときには、各原子の量子状態が 2 重に縮退し、全系の縮退度が 2^N になってしまうためである。この原因はスピン間の相互作用を無視してしまったことにある。

1 次元イジング模型（スピン間相互作用）

今まで無視してきたスピン間相互作用が働いている場合には、一般に熱力学量を求めることは難しい。しかしいくつかの単純化されたモデルでは解くことが出来る。これを用いてスピン間の相互作用によって熱力学第 3 法則が成り立つようになることを見てみよう。

教科書の図 5-4（p.141）に、上向きと下向きの 2 方向をとるスピンを有する N 個の原子が 1 次元に並んだ系を示した。隣接するスピンには強磁性相互作用、すなわち隣り合ったスピンが同じ方向を向いている場合にはエネルギーが下がり、互いに逆向きの場合にはエネルギーが上がる相互作用が働いているとする。i 番目のスピンを s_i で表し、$s_i = 1$ が上向き、$s_i = -1$ が下向きを表すとすると、この系のハミルトニアンは

$$H = -J\sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}$$

で表される。このようなモデルを１次元**イジング模型（重要）**という。

この系の分配関数は、各スピンが上向き・下向きの場合で和をとって

$$Z = \sum_{s_1=\pm1}\sum_{s_2=\pm1}\cdots\sum_{s_N=\pm1}\exp\left[\frac{J}{k_\mathrm{B}T}\sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}\right]$$

となるが、$j = J/k_\mathrm{B}T$ とおくと

$$Z = \sum_{s_1=\pm1}\sum_{s_2=\pm1}\cdots\sum_{s_N=\pm1} e^{js_1s_2}e^{js_2s_3}\cdots e^{js_{N-1}s_N}$$

と書ける。これを計算するために s_1 から順に和をとっていこう。s_1 の関係する部分だけを抜き出すと

$$\sum_{s_1=\pm1} e^{js_1s_2} = e^{js_2} + e^{-js_2}$$

となり、さらに s_2 の和をとると

$$\begin{aligned}\sum_{s_2=\pm1}\left(e^{js_2}+e^{-js_2}\right)e^{js_2s_3} &= \left(e^{j}+e^{-j}\right)e^{js_3} + \left(e^{-j}+e^{j}\right)e^{-js_3}\\ &= \left(e^{j}+e^{-j}\right)\left(e^{js_3}+e^{-js_3}\right)\end{aligned}$$

となる。このような計算を繰り返すと

$$Z = 2\left(e^{J/k_\mathrm{B}T} + e^{-J/k_\mathrm{B}T}\right)^{N-1}$$

が得られる。

これより自由エネルギーとエントロピーは

$$\begin{aligned}F &= -k_\mathrm{B}T\log Z\\ &= -k_\mathrm{B}T\log\left[2\left(e^{J/k_\mathrm{B}T}+e^{-J/k_\mathrm{B}T}\right)^{N-1}\right]\\ &= -k_\mathrm{B}T\left[\log 2 + (N-1)\log\left(e^{J/k_\mathrm{B}T}+e^{-J/k_\mathrm{B}T}\right)\right]\\ &\cong -Nk_\mathrm{B}T\log\left(e^{J/k_\mathrm{B}T}+e^{-J/k_\mathrm{B}T}\right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S &= -\frac{dF}{dT}\\ &\cong \frac{d}{dT}\left[Nk_\mathrm{B}T\log\left(e^{J/k_\mathrm{B}T}+e^{-J/k_\mathrm{B}T}\right)\right]\\ &= Nk_\mathrm{B}\log\left(e^{J/k_\mathrm{B}T}+e^{-J/k_\mathrm{B}T}\right) + Nk_\mathrm{B}T\left(-\frac{J}{k_\mathrm{B}T^2}\right)\frac{e^{J/k_\mathrm{B}T}-e^{-J/k_\mathrm{B}T}}{e^{J/k_\mathrm{B}T}+e^{-J/k_\mathrm{B}T}}\\ &= Nk_\mathrm{B}\left[\log\left(e^{J/k_\mathrm{B}T}+e^{-J/k_\mathrm{B}T}\right) - \frac{J}{k_\mathrm{B}T}\tanh\left(\frac{J}{k_\mathrm{B}T}\right)\right]\end{aligned}$$

となる。

$j \gg k_\mathrm{B}T$ の低温では

$$
\begin{aligned}
S &\cong Nk_{\mathrm{B}}\left[\log\left(e^{J/k_{\mathrm{B}}T}\right)+\log\left(1+e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T}\right)-\frac{J}{k_{\mathrm{B}}T}\left(1-2e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] \\
&\cong Nk_{\mathrm{B}}\left[\frac{J}{k_{\mathrm{B}}T}+e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T}-\frac{J}{k_{\mathrm{B}}T}\left(1-2e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T}\right)\right] \\
&\cong Nk_{\mathrm{B}}\left[e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T}+\frac{2J}{k_{\mathrm{B}}T}e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T}\right] \\
&\cong \frac{2NJ}{T}e^{-2J/k_{\mathrm{B}}T}
\end{aligned}
$$

となり、

$$
\lim_{T\to 0} S = 0
$$

である。相互作用を考慮したことにより熱力学第 3 法則が成り立つようになったのである。

内部磁場

前項のエントロピーを相互作用のないスピン系の結果と見比べると、J を μB で置き換えたものになっている。このことは J が磁場と同様な効果を有していることを示している。相互作用を磁場に見立てたものを**内部磁場（重要）**という。

断熱消磁

常磁性体の基礎がわかったので、これを用いた重要な冷却技術である**断熱消磁（重要）**について学ぼう。この技術は液体ヘリウムを用いて到達できる数 mK できる温度よりも低い極低温を実現するために用いられる。

外から熱が流入しないような装置を用いて磁性体を磁場 B_1 中に置き、断熱条件で磁場を B_2 に減少させる。2-4 節で見たとおり、断熱条件のもとではエントロピーは一定に保たれるから、初めと終わりの温度をそれぞれ T_1, T_2 とすると

$$
S\left(T_1, B_1\right) = S\left(T_2, B_2\right)
$$

が成り立つ。問題を簡単にするためにスピン間に相互作用のない常磁性体の場合を考えると、エントロピーは

$$
S = Nk_{\mathrm{B}}\left[\log\left(e^{\mu B/k_{\mathrm{B}}T}+e^{-\mu B/k_{\mathrm{B}}T}\right)-\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\tanh\left(\frac{\mu B}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right]
$$

であるから、これは B/T の関数になっていることがわかる。従って最初と最後のエントロピーが等しくなるためには

$$
\frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2}
$$

すなわち

$$
T_2 = \frac{B_2}{B_1}T_1 < T_1
$$

となり、スピン系の温度が T_2 まで下がることがわかる。

この式が $B=0$ でも成り立てば温度は絶対 0 度になるはずだが、実際にはスピン間の相互作用などのために、$B=0$ でも有限な磁場が印可されているのと同様の効果（内部磁場 B_{int}）が存在し、

$$T_0 = \frac{B_{\text{int}}}{B_1} T_1$$

までしか温度を下げることができない。

統計力学 I の簡単なまとめ

統計力学Iの整理

孤立系 エネルギー一定、粒子数一定	温度一定の系 エネルギーは変化、粒子数は一定
等確率の原理（最も基本的な仮定） 取り得る量子状態は全て等確率で実現 **ミクロカノニカル分布**	考えている系＋熱浴＝孤立系 全体では**等確率の原理**が成立 考えている系では**カノニカル分布**が実現
取り得る量子状態数 W エントロピー $S = k_{\mathrm{B}} \log W$ エントロピー最大（熱平衡） $\dfrac{1}{T} = \dfrac{dS}{dE}$	分配関数 $Z = \sum_i \exp\left(-E_i / k_{\mathrm{B}} T\right)$ （高温では古典統計力学近似） 量子状態 j の実現確率 $P_j = \dfrac{1}{Z} \exp\left(-\dfrac{E_j}{k_{\mathrm{B}} T}\right)$ 自由エネルギー $F = -k_{\mathrm{B}} T \log Z \left(= E - TS\right)$ 自由エネルギー最小（熱平衡） $E = -T^2 \dfrac{d}{dT}\left(\dfrac{F}{T}\right)$ $p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T$,　$S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ など

- 統計力学の特徴：粒子数が非常に多い→統計的な手法、粗視化、ゆらぎが極度に小さい
- 様々な結果を得るために用いた例題（理想気体、調和振動子系など）を、良く理解しておいて下さい。

以上