この統計力学 II の授業では、相転移現象と非平衡統計力学をあつかう。

1 相転移現象

1.1 Introduction：対称性の自発的破れ

1.1.1 相

まず「相」というのは、マクロな振舞いが劇的に異なる状態のことである。身の回りにあるものでは、気体-液体-固体の相がある。温度や圧力などのパラメータによって相が変わることを相転移という。

統計力学でで扱うのは、粒子数がアボガドロ数のオーダーまでの状態である。考えている系に N 個の粒子がある場合、座標に関して x, y, z があるので $3N$ の自由度があり、運動量に関しても $3N$ の自由度がある。これらすべての運動を（量子力学的に）解くことができれば、系は完全に記述できるはずであるが、初期状態もわからないし、運動方程式（シュレーディンガー方程式）を解くわけにもいかない。

しかし $N \to \infty$ の領域では、物質を特徴づけるパラメータが極端に少なくなる。たとえば (p, V, T) だけになる。このようにミクロな状態を考えることなく、マクロな物理変数 (p, V, T) だけによって状態が記述できるという点に、統計力学が成立する余地が残されている。

その結果、相が明確に区別できる。逆に、N が小さい少数系では相の境界はあいまいになる。この場合は crossover という。

1.1.2 系の対称性

物理では「対称性」という言葉を通常の意味とは少し違った使い方をする。ある「対称操作」を系にほどこしたときに、系がその操作に対して不変であるかどうかによって「対称性」を定義する。

- **例）** 並進対称性：任意の大きさで系の位置を移動させることを並進対称性という。気体や液体の場合は、並進対称性の操作を行っても系の見かけは変わらない。つまり気体や液体は並進対称性に関して「対称である」という。一方、固体の場合は、並進対称性の操作で規則的に並んだ原子の位置がずれるので、「対称ではない」という。（もちろん結晶格子の格子定数だけ動かせば、元に戻るといえるが、これは離散対称性になる）「対称である」場合を「対称性をもつ」または「対称性が破れていない」という。逆に「対称ではない」場合を「対称性が破れている」という。

この意味で、液体-固体の間の相転移では「対称性」が変わるといえる。この場合、相転移は対称性の変化を伴う。相転移の片側は対称性があり、逆側は対称性が破れているので、1 か 0 なので両側が混ざることは永久にない。したがってこの場合には、相境界は p, T 平面上で永遠に続く。

一方、気体-液体の間の相転移では、「対称性」は変わらない。このような場合、相境界が p, T 平面上のどこかで途切れてもおかしくはない。実際、気体-液体の相境界は臨界終点において途切れ、それ以上の圧力-温度領域では、気体と液体の区別はなくなるのである。実際、図のような経路を通れば、液体だったものがいつのまにか気体に移り変わっているということが可能である。

- **例）** 磁石の場合：磁性は固体中のスピンによって引き起こされる。この場合の対称性は「スピンの回転対称性」である。磁石になっている状態は、スピンの向きがある方向に揃っている状態である。この状態に「スピンの回転操作」をほどこすと、元とは違った方向にスピンが向くので、「スピンの回転に対して対称ではない」（対称性が破れている）という。一方、磁性がなくなっている状態では、各スピンがバラバラな方向を向いていて、全体の磁化は 0 である。この状態に「スピンの回転操作」をほどこしても、やはりスピンの方向はバラバラであり、全体の磁化は 0 のままである。つまりこの場合は、スピン回転に関して系は対称であるといえる。

1.1.3　相転移の原因

相転移の原因は、系の中の粒子間の相互作用である。理想気体や自由フェルミ粒子系、自由ボース粒子系では相転移は起きない。（もちろんボース・アインシュタイン凝縮があるが、これは対称性の破れを伴わない）

1.1.4　秩序変数

対称性が変化する場合の相転移を特徴づけるものとして、「秩序（order)」という概念がある。一般に低温側の相（低温相）は秩序を持つ相であり、秩序相という。逆に高温側の相（高温相）は秩序を持たない相であり、無秩序相という。無秩序相は、一般に系が熱運動によってランダムになっている相であるといえる。

無秩序相から温度を下げていくと、粒子間の相互作用を解くするように凝縮しようとする力が、エントロピーを増やそうとする力（熱運動）に打ち勝って秩序相に移行すると考えられる。

このことを Helmholz の自由エネルギーから見てみよう。統計力学または熱力学の一般論から、Helmholz の自由エネルギーは

$$F = E - TS, \tag{1}$$

で与えられる。ここで E は内部エネルギー、T は絶対温度、S はエントロピーである。有限温度の平衡状態は F が最低になるという条件から決まる。

図のように温度の関数として F を書くと、高温では $-TS$ の項によって F が下がるので、エントロピー S が大きい状態が安定である。逆に、低温では E の項の方が重要になるので、相互作用を得して E が低い状態が安定となる。これが秩序相である。もちろん絶対零度では E が最低の状態、つまり基底状態となる。

大雑把にいうと、これらの 2 つの境目が相転移温度である。まとめて書くと

$$\begin{array}{lll} T > T_{\mathrm{c}} & \text{無秩序} & \cdots \quad \text{系が対称性を持つ} \\ T < T_{\mathrm{c}} & \text{秩序} & \cdots \quad \text{対称性が破れている} \end{array} \tag{2}$$

（注：この節の最初に書いたように、このように分類できるのは、対称性が変化する場合の相転移の場合である。気体-液体相転移のような相転移では対称性が変化しないので、このようには書けない。）
秩序を特徴づける物理量を「秩序変数（order parameter)」という。たとえば、液体-固体の相転移での秩序変数は、原子や分子の密度波であり、磁石の相転移での秩序変数は、磁化である。

さらに物理数学で習う群論を用いると、この対称性の変化が数学的に記述することができる。まず高温の系が対称性を持っているときの対称操作のなす群を考える。この状態から低温の対称性を破る状態になると、残った対称性のなす群は、元の高温の群の部分群となっていることになる。たとえば、磁化の場合はもともとの対称性はスピンの回転操作がつくる O(3) の群であるが（スピンは古典的に扱っている）、これが対称性を破ってある方向にスピンが向いてしまうと、残っている対称操作はスピンの向いている方向の軸を中心とした U(1) の群となる。U(1) の群は O(3) の群の部分郡である。

1.1.5　自発的対称性の破れ

次に相転移をもっとミクロに考えてみよう。重要な「自発的対称性の破れ」という概念がある。系に対称性があるという場合、シュレーディンガー方程式のハミルトニアンがその対称操作に関して対称である。たとえば、液体-固体相転移を考えるときのハミルトニアンは原子・分子の運動エネルギーと粒子間のクーロン相互作用を持つものを考える。クーロン相互作用は粒子間の相対座標にしか依存しないから、ハミルトニアンは並進操作に関して対称である。それにも関わらず、低温の固体相では並進対称性が破れる。

また磁石の相転移の場合にはスピンの相互作用をもつハミルトニアンを考えるが（後出)、このハミルトニアンはすべてのスピンを一斉に反転させる操作に対して対称である。（つまりハミルトニアンが不変である）それにも関わらず、低温の磁性を持った状態では、ある方向にスピンの期待値が揃うのである。

ハミルトニアンは温度に依存しないから、これは波動関数（または系の状態）の方が「自発的に」対称性を破っているということになる。これを自発的対称性の破れという。

1.1.6 $N \to \infty$ の意義

以下でいろいろな場合に計算するように、統計力学では分配関数と自由エネルギーを計算すれば答えが得られる。分配関数は量子統計力学では

$$Z = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta \hat{H}}, \tag{3}$$

とあらわされる。さらにハミルトニアンが対格化できれば、Tr は対格化された固有状態に関して Tr をとればよいので、その固有エネルギー E_n を用いて

$$Z = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta \hat{H}} = \sum_n\ e^{-\beta E_n}, \tag{4}$$

を計算すればよい。さらに自由エネルギーは

$$F = -k_{\mathrm{B}} T \ln Z, \tag{5}$$

である。

ここで粒子数 N が少数であり、Z の和 Σ_n が有限個の和であるとしよう。そうすると、Z も F も温度 $T(\neq 0)$ に関して無限回微分可能である。つまり、温度 T に関して何ら特異性が現れず、したがって相転移などは起こらないことになってしまう。

しかし現実に相転移する系では N の値はアボガドロ数の 10^{23} くらいあり、N が無限に近い。数学的には $N \to \infty$ の極限では、Z や F が温度 T に関して特異性を持ち得る。実際に数値計算で Z や F を求めた場合、$N \to \infty$ の極限で特異性を持つように見える。(図参照）また、2 次元イジングモデルでは厳密解が得られ、実際に $N \to \infty$ で特異性が示され、相転移が起こることが示されている。これが現在考えられている相転移の理解である。

1.1.7 Goldstone モード

対称性が破れた状態で、実際に秩序変数がどのような値になるのかを考えてみよう。

磁石の相転移で T_{c} 以下で磁化が発生した場合、磁化の方向は z 軸方向でもよいし、$-z$ 軸方向でもよいし、また任意の方向を向いてよい。ハミルトニアンにスピンの回転に関する対称性があるからである。（状態の方が自発的に対称性を破っている）

もし磁化が z 軸を向いている状態で、磁化の向きを少しだけ回転させてみよう。そうしてもエネルギーは変わらない。つまり少し「力」を加えて磁化を回そうとするとエネルギー 0 で回転してしまうのである。このような動きを表す運動を Goldstone モードという。

固体の状態でも同じようなことが起こる。液体-固体の相転移をしたあとでは、固体中の結晶が並進対称性を破っている。しかし結晶の原点が実空間のどの地点にくるかの自由度が残っている。結晶の位置を少しだけ動かしてもエネルギーは変わらない。つまり結晶の並進運動がこの場合の Goldstone モードとなっている。

1.1.8　対称性を破るハミルトニアン

自発的対称性の破れは、ハミルトニアンは対称なのだが状態の方が自発的に対称性を破るものだった。ここでは逆にハミルトニアンに対称性を破る項が入っている場合を考える。

たとえば磁石の場合には、磁場が対称性を破る役割をもつ。$\hat{H}_0$ がスピンの空間回転に関して対称なハミルトニアンとする。この系に磁場を印加すると、全ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{M}, \tag{6}$$

となる。ちょっと紛らわしいが $\boldsymbol{H}$ は磁場ベクトルを表す。この全ハミルトニアン $\hat{H}$ は磁化 $\boldsymbol{M}$ を、たとえば反転させて $\boldsymbol{M} \to -\boldsymbol{M}$ とすると不変でないことがわかる。

この状態で磁化の期待値を計算すると、磁場がかかっているので、磁場の方向に値をもつ。つまり

$$\langle \boldsymbol{M} \rangle \propto \boldsymbol{H}, \tag{7}$$

となる。ハミルトニアン自体が対称性を破っているので、それに対応する波動関数も自動的に対称性を破り、結果として有限の期待値 $\langle \boldsymbol{M} \rangle$ をもつ。

ここで先ほどの N が有限か無限か、という議論と結びつく。もし N が有限であれば、$\langle \boldsymbol{M} \rangle$ は磁場 $\boldsymbol{H} \to 0$ の極限で 0 になる。つまり

$$\lim_{\boldsymbol{H} \to 0} \langle \boldsymbol{M} \rangle = 0, \tag{8}$$

この極限のあとで、N を大きくしてもやはり $\langle \boldsymbol{M} \rangle$ は 0 のままである。つまり

$$\lim_{N \to \infty} \lim_{\boldsymbol{H} \to 0} \langle \boldsymbol{M} \rangle = 0, \tag{9}$$

であるといえる。

一方、始めに N を無限大の極限をとってから磁場を 0 にすると磁化が 0 でなくなることがある。つまり

$$\lim_{\boldsymbol{H} \to 0} \lim_{N \to \infty} \langle \boldsymbol{M} \rangle \neq 0, \tag{10}$$

この極限で残る $\langle \boldsymbol{M} \rangle$ の値が秩序変数である。

上の 2 式を比べてわかるように、$N \to \infty$ の極限と $\boldsymbol{H} \to 0$ の極限が可換でないことがある。このように相転移は大変微妙な結果生じているのである。

1.1.9　1 次相転移

この節の最後に 1 次と 2 次の相転移を定義しておこう。以後、関数の引数を丁寧に示しておくことにする。

まず Helmholz の自由エネルギー $F(T, V, N)$ を考える。熱力学で習うように F の全微分は

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \tag{11}$$

と書ける。したがって、F の 1 階偏微分は

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \qquad p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \qquad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}, \tag{12}$$

となる。(熱力学では、止めておく変数、たとえば S の場合は V と N などを偏微分の添え字としてつけていたが、ここでは 3 変数が明らかなので書いていない。変数が紛らわしいときには具体的に

$$S = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T}, \qquad p = -\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V}, \qquad \mu = \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N}, \tag{13}$$

と書くのがよい。しかし統計力学では主に F を扱うので省略した。以下、必要が出たときには変数を明示する。)

さて、F の 1 階偏微分係数が飛びをもったりする場合を 1 次相転移という。

- **例）** 氷が水になる場合を考えてみよう。この場合、潜熱がある。潜熱 ΔQ はエントロピーと

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}, \tag{14}$$

という関係があるから、氷のエントロピーと水のエントロピーの差 ΔS が存在する。つまり自由エネルギー F の 1 階微分であるエントロピーに飛びがあることになる。つまり 1 次相転移であるという。同じように、体積一定で氷が水になった場合を考えると、氷であったときと水になったときの圧力には差がある。これも F の 1 階微分である圧力 p に飛びがあることを意味する。

化学ポテンシャル μ は、熱力学ではあまり議論しなかったと思うが、重要な物理量である。これは「粒子を 1 つ系に付け加えるときに必要なエネルギー」ということができる。

- **例）** 少し難しいが、金属-絶縁体転移を例にとって説明する。金属とは、後述するフェルミエネルギーというところまで電子が詰まった状態である。これに 1 つ電子を付け加えようとすると、フェルミエネルギーのすぐ近くに電子がまだ詰まっていない状態があるから、ここに付け加えればよい。（すでに詰まっているところにはパウリの排他律で新しい電子は入ることができない。）たとえば、金属に電流を流すときは、このように導線から電子が 1 つ付け加わって、逆側の導線を通して電子が 1 つ出ていく、と考えてよい。一方、絶縁体の場合にはこのようにはいかないので電流が流れない。つまり 1 つ電子を絶縁体に付け加えようとするとかなり高いエネルギーが必要になるのである。つまり絶縁体での化学ポテンシャルは金属のそれよりも高いといえる。もし、ある物質でパラメータを変えたとき（温度や圧力など）、金属-絶縁体の相転移が起こったとすると、ここでは化学ポテンシャルに飛びがあることになる。

金属-絶縁体転移の場合は化学ポテンシャルを粒子数 N の関数として書いた場合に図のようなカスプになる。

1.1.10　2 次相転移

以上が 1 次相転移であったが、同じように 2 次相転移も定義できる。今度は F の 1 階偏微分係数は連続であるが、F の 2 階偏微分係数が飛びをもったり発散したりする場合を 2 次相転移という。

たとえば比熱は F の 2 階偏微分係数の 1 つである。まず内部エネルギー E は

$$E = F + TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T}, \tag{15}$$

と書ける。これをもう一度 T で偏微分すると等積比熱が

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}, \tag{16}$$

であることが分かる。つまり 2 次相転移では等積比熱が飛びをもったり、発散したりする。

- **例）** 磁石の場合：同じように F を磁場に関して 2 階偏微分したものが帯磁率になる。変数を増やして $F(T, V, N, \boldsymbol{H})$ とする。ここで $\boldsymbol{H}$ は磁場ベクトルである。磁場に関して微分したものが磁化になる。たとえば z 成分なら

$$M_z = \frac{\partial F}{\partial H_z}, \tag{17}$$

である。さらにもう一回偏微分したものが帯磁率

$$\chi = \frac{\partial M_z}{\partial H_z} = \frac{\partial^2 F}{\partial H_z^2}, \tag{18}$$

という。もし M_z 自体が飛びを持てば 1 次相転移、M_z は連続だが帯磁率が発散すれば 2 次相転移ということになる。