8.2　可積分系に統計力学を適用することの正当化

3.3.2 節において，可積分系は熱力学の要請を満たせないと述べた．ところが前節において，我々は理想気体に統計力学を適用した．理想気体とは相互作用がない粒子よりなる気体なので，それが可積分系であることは自明である．となれば，前節の計算はどう正当化できるのか？3.3.2 節ではさらに，実在する物理系はどれも可積分系ではないと述べた．であれば，理想気体なんぞを考えても仕方がないのではないか？本節ではこの問題を論じよう．

実在の気体粒子の間には，もちろん相互作用がある．従って，そのハミルトニアンは，式 (8.1) に相互作用項を付加した，

$$H = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{k,l\ (k \neq l)} u(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_l) \tag{8.23}$$

のようなものであるはずだ．ここで，$u(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_l)$ は，k 番目の粒子と l 番目の粒子の間の相互作用ポテンシャルである．3.3.2 節で述べたように，どんな状態から出発してもやがて平衡状態に達するためには（つまり熱力学の要請 I を満たすためには），u は不可欠だ．ただし，自由度が巨大なために，3.4.2 節で述べたように，その大きさは小さくてもよい．

そこで，u が十分に小さい系を考えてみよう．$u(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_l)$ の値は粒子間の距離 $|\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_l|$ に依存するので，これは，気体の密度が薄くて粒子間の平均距離が大きい場合に相当する．「大きい」とか「小さい」というのは比較の対象があって始めて意味を成す[3] ので，正確に言うと，

$$[1\text{ 個の粒子が感ずる } u \text{ の平均値}] \ll k_{\mathrm{B}}T \tag{8.24}$$

となるようなケースである．左辺は粒子密度が薄いほど小さくなるし，右辺は高温になるほど大きいので，これは，**高温低密度領域**を考えていることになる．11.1 節で示すように，右辺は，1 個の粒子の運動エネルギーの平均値と同程度である．従って，この不等式は，**運動エネルギーの方が相互作用エネルギーよりも圧倒的に大きい**，と言っていることになる．

平衡状態に達するためには，小さくてもいいから u が必要だ．しかし，**一旦平衡状態に達した後では**，高温低密度領域においては運動エネルギーの方が相互作用エネルギーよりも圧倒的に大きいのだから，相互作用がないときと大同小異であろう．つまり，**平衡統計力学を使う範囲内では，u が十分に小さい実在気体を $u = 0$ の理想気体で近似しても，高温低密度領域では誤差は大きくない**と期待できる．そして、理想気体であれば、前節で行ったように、あらゆる量が顕わに求まり計算も簡単だから、**実在気体を考える際の出発点として便利**である。これが，理想気体に統計力学を適用することの正当化と，理想気体を実在気体の近似とすることの意義である．

同様に，一般の可積分系のモデルを採用することの正当性と意義も，次のように考えることができる．可積分系になるのは，線形系か，あるいは，非線形系でも系に特別に高い対称性がある場合に限られる．実在系は，線形系でもないし、特別に高い対称性を持つわけでもないので，可積分系ではない．たとえば、エネルギーが低い極限[4] とか磁場が強い極限などを考えると特別に高い対称性を持ったりするが、**実験で「極限」は不可能だから、それは理想気体のような理想極限であり、実在系とはゼロではないズレがある**。しかし，そういった線形性や対称性を失わせる項が小さい場合には、その項は平衡状態に達するまでは必要だが，**一旦平衡状態に達した後で平衡統計力学の公式を使う限りは**，その項がない可積分系のモデルで近似しても，誤差は大きくないようなケースもある、と期待できる。ただし、気体の場合には、高温低密度領域では実際にこの期待通りになっているわけだが，**一般の場合については、このケースに当てはまるかどうかは、個別に検討する**しかない[5]。そのため、実際の運用では、とりあえず可積分系として計算しておいて、そこからのずれを後から見積もったり、実験と比較したりして判断する必要がある。また、理想気体の場合もそうだったように、理想極限をおさえておくことは何かと有用なので、それが可積分系のモデルで計算する動機になり、むしろ実験系をそれに合わせる努力がなされる場合もある。たとえば、**実在系のある種の側面が、理想極限から見えてくるかもしれない**。これらの理由から[6]，可積分系のモデルはよく用いられている．

なお，もちろん，線形性や対称性を失わせる項が小さくない系もたくさんある．そういう系は，相互作用がないモデルとか可積分系のモデルではどうしても近似できないので，他の近似を用いるなどして扱うことになる．

[3]たとえば，蟻は大きいか小さいか？鯨と比べたらずっと小さいが，アメーバに比べればずっと大きい．

[4]固体の 1 個のエネルギーバンドだけに限定して解析するのも、これに相当する。実際には、他のエネルギーバンドからの寄与はゼロではない。

[5]系のあらゆるエネルギースケールよりも $k_{\mathrm{B}}T$ が圧倒的に大きいような高温極限では、ハミルトニアンがゼロと同じなので、自明にこのケースになる。

[6]もちろん、可積分系なら厳密に計算できるから嬉しいとか、純粋に数学的な興味で、などの理由で可積分モデルを採用する人もいる。

第16章　熱容量と感受率

量子統計力学では、熱容量や感受率を計算することが多い。この章では、その計算や解析に便利な公式を解説しよう。

16.1　力学変数の期待値

ハミルトニアンが、あるパラメーター x の関数 $\hat{H}(x)$ であるとする。そのとき、古典論であれば、

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta H(x)} = -\beta e^{-\beta H(x)} \frac{\partial}{\partial x} H(x) \tag{16.1}$$

となるが、量子論では、$\hat{H}(x)$ と $\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x)$ が一般には可換でないために補正され、次のようになる：

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta \hat{H}(x)} = -\int_0^\beta e^{(\lambda-\beta)\hat{H}(x)} \left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right) e^{-\lambda \hat{H}(x)} d\lambda \tag{16.2}$$

$$= -\int_0^\beta e^{-\lambda \hat{H}(x)} \left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right) e^{(\lambda-\beta)\hat{H}(x)} d\lambda. \tag{16.3}$$

これは、$e^{-\beta \hat{H}(x)}$ を無限級数で表して項別微分したときに、例えば n 次項であれば

$$\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x)^n = \sum_{m=0}^{n} \hat{H}(x)^m \left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right) \hat{H}(x)^{n-m-1} \tag{16.4}$$

のように、$\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x)$ が様々な位置に来る項の和になるからである。その結果を表す一つの仕方が、上記のような積分なのである（問題@@）。

このように (16.2) 式は古典論とは大きく異なるにもかかわらず、その両辺の Tr をとると、

$$\frac{\partial}{\partial x} \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(x)} \right] = -\int_0^\beta \mathrm{Tr}\left[e^{\lambda \hat{H}(x)} e^{-\beta \hat{H}(x)} \left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right) e^{-\lambda \hat{H}(x)} \right] d\lambda \tag{16.5}$$

$$= -\int_0^\beta \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(x)} \frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right] d\lambda \tag{16.6}$$

$$= -\beta \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(x)} \frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right] \tag{16.7}$$

となり、あたかも古典的な結果 (16.1) 式が成り立つかのような結果を得る。従って、その対数微分についても、

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(x)} \right] = -\beta \frac{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(x)} \frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(x)} \right]} \tag{16.8}$$

$$= -\beta \left\langle \frac{\partial}{\partial x}\hat{H}(x) \right\rangle \tag{16.9}$$

という、古典的の場合と同じ結果がでる。

たとえば、磁場中の磁性体のハミルトニアン

$$\hat{H}(h) = \hat{H} - h\hat{M} \tag{16.10}$$

について、$x = h$ として上記を適用すると、

$$\frac{\partial}{\partial h} \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(h)} \right] = \beta \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}(x)} \hat{M} \right] \tag{16.11}$$

これは、

$$\Xi \equiv \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{H}(h)}\right] \tag{16.12}$$

について、

$$\frac{\partial}{\partial(\beta h)}\ln\Xi = \langle\hat{M}\rangle \tag{16.13}$$

が成り立つことを示している。この式の左辺は、$\ln\Xi$ がマシュー関数だから、熱力学で磁化を求める式になっており、右辺は、量子力学で磁化の期待値を求める式である。従って、この等式は、熱力学と量子力学の結果がきちんと一致することを示している。また、分配関数から力学変数の期待値を求める公式としても有用である。

では、この力学変数の期待値 $\langle\hat{M}\rangle$ の、β や h に関する微分はどうなるか？それを以下で考える。

16.2　力学変数の温度微分

ハミルトニアン $\hat{H}$ を用いたカノニカル密度演算子 $e^{-\beta\hat{H}}/Z$ による、力学変数 $\hat{A}$ の期待値（平衡値）を、

$$A \equiv \langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}} \equiv \mathrm{Tr}[Z^{-1}e^{-\beta\hat{H}}\hat{A}] \tag{16.14}$$

と書き、力学変数からその平衡値を差し引いた演算子を

$$\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}} \tag{16.15}$$

と記すことにする。

平衡値 A の温度微分を計算するには、

$$\frac{\partial}{\partial T} = -\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta} \quad \text{つまり} \quad \boxed{T\frac{\partial}{\partial T} = -\beta\frac{\partial}{\partial\beta}} \tag{16.16}$$

であるから、β についての微分を計算すればよい。それは、下の問題に示したように、

$$\boxed{-\frac{\partial A}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}} = \langle\hat{H}\hat{A}\rangle_{\hat{H}} - \langle\hat{H}\rangle_{\hat{H}}\langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}} = \langle\Delta\hat{H}\Delta\hat{A}\rangle_{\hat{H}}} \tag{16.17}$$

と計算できる。つまり、力学変数の逆温度に対する変化率は、右辺のような相関に等しい。これを温度に対する変化率に翻訳すると、

$$\boxed{T\frac{\partial A}{\partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{T}\langle\Delta\hat{H}\Delta\hat{A}\rangle_{\hat{H}}} \tag{16.18}$$

つまり、形式的に、

$$T\frac{\partial}{\partial T}\langle\bullet\rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{T}\langle\Delta\hat{H}\Delta\bullet\rangle_{\hat{H}} \tag{16.19}$$

が成り立つ。

たとえば、定積（かつ N 一定の）熱容量は

$$C_{V,N} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{16.20}$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T}\langle\hat{H}\rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{T^2}\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle_{\hat{H}} \tag{16.21}$$

というように、エネルギーのゆらぎ（に逆温度の自乗ををかけたもの）に等しい。

16.3　熱容量

$C_{V,N}$ については、定義は (16.20) だが、これが単純に、力学変数であるエネルギーの微係数に等しいことが示せるので、(16.21) のように簡単に計算できた。しかし、「熱力学の基礎」で述べたように、定圧（かつ N 一定の）熱容量 $C_{P,N}$ については、

$$C_{P,N} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \neq \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{16.22}$$

なので、そう簡単にはいかない。そこで、その代わりになるような便利な公式を紹介する。それは、Gibbs の自由エネルギー $G(T,P,N)$ と

$$G(T,P,N) = -T \ln Y(T,P,N) \tag{16.23}$$

で結びつく（T-P 分布の）分配関数

$$Y(T,P,N) \equiv \int_V \mathrm{Tr} e^{-\beta(\hat{H}+PV)} \tag{16.24}$$

から直接 $C_{P,N}$ を求める公式である。

定義から明らかに

$$\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Y(T,P,N) = -\langle \hat{H} + PV \rangle = -(E+PV) = -(G+TS) \tag{16.25}$$

であるから、

$$-\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Y(T,P,N) = \frac{\partial}{\partial T}(G+TS) = T\frac{\partial}{\partial T}S \tag{16.26}$$

ゆえに、

$$C_{P,N} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Y(T,P,N) = \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln Y(T,P,N) \tag{16.27}$$

同様に、定積かつ化学ポテンシャル μ 一定の熱容量

$$C_{V,\mu} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} \tag{16.28}$$

を、大分配関数 $\Xi(T,V,\mu)$ から直接求めてみると、

$$\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi(T,V,\mu) = -\langle \hat{H} - \mu\hat{N} \rangle = -(U-\mu N) = -(J+TS) \tag{16.29}$$

より

$$-\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi(T,V,\mu) = \frac{\partial}{\partial T}(J+TS) = T\frac{\partial}{\partial T}S \tag{16.30}$$

ゆえに、

$$C_{V,\mu} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi(T,V,\mu) = \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln \Xi(T,V,\mu) \tag{16.31}$$

以上のことは、任意のアンサンブルについて成り立つので、

$$\begin{aligned}
&[\text{使ったアンサンブルの } T \text{ 以外の独立変数を固定した } C] \\
&\quad = \frac{\partial}{\partial T}\langle[\text{そのアンサンブルの密度演算子の指数関数に乗せる演算子}]\rangle \qquad (16.32) \\
&\quad = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta} \ln[\text{そのアンサンブルの分配関数}] \\
&\quad = \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln[\text{そのアンサンブルの分配関数}]. \qquad (16.33)
\end{aligned}$$

という一般的な公式が得られた。統計力学で最初に計算する量は分配関数なので、分配関数から熱容量が直接求まるこの公式は便利である。

なお、定積比熱についても、この公式から

$$C_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T}\langle \hat{H} \rangle_{\hat{H}} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z(T,V,N) \tag{16.34}$$

であるが、これはもちろん (16.21) と一致する。

16.4 ♠カノニカル相関

物理量の、（逆）温度以外のパラメーターに対する変化率は、次節に示すように、「カノニカル相関」というもので表せる。カノニカル相関は、量子統計力学でよく現れる量であり、（本書の範囲外である）非平衡統計力学でも活躍する。そこでまず本節で、カノニカル相関についてやや詳しく説明する。

自己共役（物理用語ではエルミート）とは限らない２つの（線形）演算子 $\hat{X}, \hat{Y}$ の**カノニカル相関** (canonical correaltion) を、次のように定義する：

$$\boxed{\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda \hat{H}} \hat{X}^\dagger e^{-\lambda \hat{H}} \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} d\lambda} \tag{16.35}$$

これは、ハイゼンベルグ表示の演算子

$$\hat{X}(t) = e^{-t\hat{H}/i\hbar} \hat{X} e^{t\hat{H}/i\hbar} \tag{16.36}$$

に $t = -i\hbar\lambda$ を代入した演算子を用いて、

$$\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{X}^\dagger(-i\hbar\lambda) \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{X}^\dagger \hat{Y}(i\hbar\lambda) \rangle_{\hat{H}} \tag{16.37}$$

とも書ける。

このカノニカル相関の意味を明らかにするために、まず、数学的性質を見よう。ただし、演算子$\hat{X}, \hat{Y}$は、有界なものだけに制限しておく[1]。定義から、カノニカル相関の値は複素数であるが、それは、（有界な線形演算子たちの集合である複素線形空間に定義された）演算子同士の内積と見なすことができる。実際、内積の３つの公理

$$\begin{aligned} \langle \hat{X}; \hat{X} \rangle_{\hat{H}} &\geq 0 && (16.38) \\ \langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}}^* &= \langle \hat{Y}; \hat{X} \rangle_{\hat{H}} && (16.39) \\ \langle \hat{X}; \eta\hat{Y} + \xi\hat{Z} \rangle_{\hat{H}} &= \eta \langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} + \xi \langle \hat{Z} \rangle_{\hat{H}} \quad (\eta, \xi \in \mathbb{C}) && (16.40) \end{aligned}$$

を満たすことが容易に示せる（下の問題）。ゆえに、Schwarz 不等式

$$\boxed{\left| \langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} \right|^2 \leq \langle \hat{X}; \hat{X} \rangle_{\hat{H}} \langle \hat{Y}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}}} \tag{16.41}$$

が従う。また、(16.35) で積分変数を $\lambda' \equiv \lambda - \beta$ に置き換えれば直ちに示せるように、

$$\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{Y}^\dagger; \hat{X}^\dagger \rangle_{\hat{H}} \tag{16.42}$$

次に、カノニカル相関の物理的意味を見るために、$\hat{X}, \hat{Y}$ が、自己共役演算子 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger, \hat{B} = \hat{B}^\dagger$ である場合を考えよう。するとまず、(16.39), (16.42）より、自己共役演算子のカノニカル相関は実対称

$$\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{B}; \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \in \mathbb{R}. \tag{16.43}$$

だとわかる。また、恒等演算子 $\hat{1}$ と自己共役演算子のカノニカル相関は、平衡期待値になる：

$$\langle \hat{A}; \hat{1} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{1}; \hat{A} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \tag{16.44}$$

さらに、

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \text{ または } [\hat{B}, \hat{H}] = 0 \text{ ならば、} \langle \hat{A}; \hat{B} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{B}\hat{A} \rangle_{\hat{H}}} \tag{16.45}$$

であるから、$\hat{H}$と（どちらかが）交換する力学変数のカノニカル相関は、単なる相関（積の平衡期待値）に等しい。とくに古典極限では、あらゆる力学変数は $\hat{H}$ と交換するようになるので、どんな力学変数のカノニカル相関も単なる相関に等しくなる：

$$\boxed{\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle_{\hat{H}} \overset{\text{古典極限}}{\to} \langle AB \rangle_{\hat{H}}} \tag{16.46}$$

以上のことから、カノニカル相関とは、単なる相関（積の平衡期待値）に、若干の量子補正を施したものだと分かる。

特に、力学変数の平衡値を差し引いた

$$\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \tag{16.47}$$

のカノニカル相関

$$\langle \Delta\hat{A}; \Delta\hat{B} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{A}; \hat{B} \rangle_{\hat{H}} - \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \langle \hat{B} \rangle_{\hat{H}} \tag{16.48}$$

[1] 以下の証明では対角和の巡回不変性を用いるが、「量子論の基礎」で述べたように、**有界でない演算子では対角和の巡回不変性は必ずしも成り立たない**から、誤った結果が出ることがある。たとえば、$\hat{X} = \hat{p}, \hat{Y} = \hat{q}, \hat{H} = \hat{p}^2$ の場合に、以下に現れる公式 (16.45) を機械的に適用すると、$\langle \hat{p}\hat{q} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{q}\hat{p} \rangle_{\hat{H}}$ となって、正準交換関係に矛盾してしまう。

は、古典極限で、平衡状態における（平衡値を差し引いた真の意味の）相関 $\langle \Delta A \Delta B \rangle_{\hat{H}}$ に等しい。たとえば、同じ力学変数同士のカノニカル相関は、古典極限で

$$\langle \Delta \hat{A}; \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \overset{\text{古典極限}}{\to} \langle (\Delta A)^2 \rangle_{\hat{H}} \tag{16.49}$$

のように平衡状態におけるゆらぎになるので、$\langle \Delta \hat{A}; \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}}$ は、ゆらぎに若干の量子補正を施したものだと分かる。

なお、線形非平衡統計力学では、異なる時刻のカノニカル相関 $\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle_{\hat{H}}$ が登場するが、それについての解説は、（いつか書く予定の）線形非平衡統計力学の教科書に記すことにする。

16.5 ♠ 等温感受率

ハミルトニアンが、外部磁場などの外部パラメーター x を含む、$\hat{H}(x)$ である場合を考える。x を変化させたときの力学変数 A の平衡値の変化率

$$\chi^A(x) \equiv \frac{\partial A}{\partial x} \tag{16.50}$$

を、A の**感受率** (susceptibility) と呼ぶ。比熱と同様に、何を一定にするかという条件次第で、感受率の大きさは変わる。そこで、特に、温度一定の条件で x を変化させたときの感受率

$$\chi^A_T(x) \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T \tag{16.51}$$

を、A の**等温感受率** (isothermal susceptibility) と呼ぶ。量子統計力学ではこれは、カノニカル分布における期待値の（T を一定にして微分した）微係数に等しい：

$$\chi^A_T(x) = \frac{\partial}{\partial x} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \tag{16.52}$$

これを求めるには、$\langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)}$ を計算して微分すればいいのだが、次のようにして求めることもできる。

いま、$\hat{H}(x)$ の変化率を

$$\hat{R}(x) \equiv -\frac{d}{dx} \hat{H}(x) \tag{16.53}$$

とおくと、

$$\hat{H}(x + dx) = \hat{H}(x) - \hat{R}(x) dx + o(dx) \tag{16.54}$$

これを用いると、下の問題に示したように、

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \quad = \quad \langle \hat{R}(x); \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} - \langle \hat{R}(x) \rangle_{\hat{H}(x)} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \tag{16.55}$$

となる。そこで、

$$\Delta \hat{R}(x) \equiv \hat{R}(x) - \langle \hat{R}(x) \rangle_{\hat{H}(x)} \tag{16.56}$$

などとおき、(16.44) を用いると、

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} = \beta \langle \Delta \hat{R}(x); \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \tag{16.57}$$

という、(16.17) に似た公式が得られる。つまり、形式的に

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle \bullet \rangle_{\hat{H}(x)} = \beta \langle \Delta \hat{R}(x); \Delta \bullet \rangle_{\hat{H}(x)} \tag{16.58}$$

こうして、等温感受率がカノニカル相関に等しいことが分かった：

$$\boxed{\chi^A_T(x) \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T = \beta \langle \Delta \hat{R}(x); \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)}} \tag{16.59}$$

感受率は、x を $x + dx$ に増やしたときの A の変化、すなわち dx に対する A の**応答** (response) であった。この公式は、その応答が、x を増やす前の力学変数の平均値からのずれ $\Delta \hat{R}(x), \Delta \hat{A}$ のカノニカル相関に比例し、その比例係数は（系の詳細に依らずに）逆温度である、という普遍的な関係式になっている。これを、**揺動応答関係** (fluctuation-response relation) と呼ぶ。

たとえば、磁場がかかった磁性体は、磁場 h 方向の全磁化の成分を単に $\hat{M}$ と記すと、

$$\hat{H}(h) = \hat{H} - h\hat{M} \tag{16.60}$$

であるから、$\hat{R} = \hat{M}$（h に依らない）となり、**等温磁気感受率** (isothermal magnetic susceptibility)[2] が、

$$\chi_T^M(h) \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial h}\right)_T \tag{16.61}$$

$$= \frac{\partial}{\partial h}\langle \hat{M}\rangle_{\hat{H}-h\hat{M}} = \beta\langle \Delta\hat{M}; \Delta\hat{M}\rangle_{\hat{H}-h\hat{M}} \tag{16.62}$$

と求まる。特に $h = 0$ では、

$$\chi_T^M(h=0) = \beta\langle \Delta\hat{M}; \Delta\hat{M}\rangle_{\hat{H}} \tag{16.63}$$

となる。磁性体のモデルハミルトニアンは、$[\hat{H}, \hat{M}] = 0$ であるモデルが少なくないが、その場合には、(16.45) を用いて、

$$\chi_T^M(h=0) = \beta\langle (\Delta\hat{M})^2\rangle_{\hat{H}}. \tag{16.64}$$

と簡単になる。この公式は、磁場 h をかけたときの A の変化、すなわち h に対する A の応答が、磁場をかけていないときの磁化 $\hat{M}$ のゆらぎに比例し、その比例係数が系の詳細に依らずに逆温度だけで決まる、と言っている。これは、揺動応答関係の意味を明確に物語る例になっている。計算の仕方という観点から言うと、磁気感受率を求めるには、磁場有りのハミルトニアンで M の平衡値を求めて微分してもいいし、磁場無しのハミルトニアンで M のゆらぎを求めてもよい、ということだ。

ただし、$[\hat{H}, \hat{M}] \neq 0$ である場合には、

$$\chi_T^M(h=0) = \beta\langle \Delta\hat{M}; \Delta\hat{M}\rangle_{\hat{H}} \neq \beta\langle (\Delta\hat{M})^2\rangle_{\hat{H}}. \tag{16.65}$$

であることに注意しよう。この場合、マシュー関数の 2 階微分は、もちろん正しい磁気感受率は与えるが、磁化のゆらぎ $\langle (\Delta\hat{M})^2\rangle_{\hat{H}}$ は与えないのだ。

16.6 ♠ 熱容量や等温感受率の一般公式

(16.17) と (16.57) を、まとめて次のように書くことができる：

$$\boxed{-\frac{\partial}{\partial x}\langle \hat{A}\rangle_{\hat{H}(x)} = \left\langle \Delta\left\{\frac{d}{dx}\beta\hat{H}(x)\right\}; \Delta\hat{A}\right\rangle_{\hat{H}(x)}} \tag{16.66}$$

たとえば、この一般公式で、$x = \beta, \hat{H}(x) = \hat{H}$ ととり、(16.45) を利用すれば、(16.17) を得る。

この公式をみると、量子統計力学の基本的な量は、$\hat{H}$ というよりは $\beta\hat{H}$ であることがよく分かる。その由来は、熱力学の基本量がエントロピーであることから来ている。当然ながら量子統計力学の基本量もエントロピーになるが、一方で熱力学のオイラーの関係式

$$S = BE + \sum_k \Pi_k X_k \tag{16.67}$$

は、エネルギー E をエントロピーに翻訳するときには BE にすべし、と言っている。そして、$k_{\mathrm{B}} = 1$ という自然な単位系を用いれば $B = \beta$ であるから、$\beta\hat{H}$ が基本的な量であることが納得できる。

16.7 ♠ 断熱感受率

断熱してゆっくり x を変化させたとき（準静的断熱過程なので S が一定に保たれる）の感受率

$$\chi_S^A(x) \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_S \tag{16.68}$$

[2] 電磁気学では、全磁化 M ではなく磁化 $m = M/V$ を用いて磁気感受率を定義するので、感受率はこの $1/V$ 倍になる。

を、A の**断熱感受率** (adiabatic susceptibility) と呼ぶ。量子統計力学でこれを直接的に求めるためには、まず、準静的断熱過程を量子統計力学でどう表現するかを議論する必要がある。その議論は@@@で行うことにして、ここでは、熱力学を用いて、$\chi_S^A(x)$ を、もっと計算しやすい量で表してから量子統計力学を適用しよう。

$\chi_S^A(x)$ では S を固定しているので、独立変数を $(S, x, \cdots)$ に選んで、A をこれらの関数として表してから x で偏微分することになる。この偏微分は、独立変数を $(T, x, \cdots)$ に選び直して、S の代わりに T を採用してやれば、T を一定にするとか T で微分するというような、計算しやすい量で表せる。それには、ヤコビアンを使って変数変換するのが楽だ：

$$\begin{aligned}
\chi_S^A(x) &= \frac{\partial(A,S)}{\partial(x,S)} \\
&= \frac{\partial(A,S)}{\partial(x,T)} \Big/ \frac{\partial(x,S)}{\partial(x,T)} \\
&= \left[\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x - \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T\right] \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \\
&= \chi_T^A(x) - \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x
\end{aligned} \tag{16.69}$$

これに、Maxwell relation のひとつ[3]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_x \tag{16.70}$$

と、定 x 熱容量

$$C_x \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \tag{16.71}$$

を代入すれば、

$$\chi_S^A(x) = \chi_T^A(x) - \frac{T}{C_x}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_x \tag{16.72}$$

特に、磁気感受率の場合は、上述のように $x = h, A = R = M$ なので[4]、

$$\chi_S^M(h) = \chi_T^M(h) - \frac{T}{C_h}\left[\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h\right]^2 \tag{16.73}$$

「熱力学の基礎」で述べたように、熱容量は熱力学的安定性から常に正であるから、上式は、

$$\chi_S^M(h) \le \chi_T^M(h) \tag{16.74}$$

も意味している[5]。$T > 0$ で両者が等しくなるのは、

$$\chi_S^M(h) = \chi_T^M(h) \text{ if and only if } C_h = \infty \text{ or } \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h = 0 \tag{16.75}$$

という場合に限られるのだ。

さて、(16.72) の右辺に、(16.18), (16.59) を代入すれば、次の公式を得る：

$$\chi_S^A(x) = \beta\langle\Delta\hat{R}(x); \Delta\hat{A}\rangle_{\hat{H}(x)} - \frac{\beta^3}{C_x}\langle\Delta\hat{H}(x)\Delta\hat{A}\rangle_{\hat{H}(x)}\langle\Delta\hat{H}(x)\Delta\hat{R}\rangle_{\hat{H}(x)} \tag{16.76}$$

右辺の C_x は、公式 (16.33) で求まる。特に、磁気感受率の場合は、

$$\chi_S^M(h) = \beta\langle(\Delta\hat{M})^2\rangle_{\hat{H}-h\hat{M}} - \frac{\beta^3}{C_h}\left[\langle\Delta\hat{H}\Delta\hat{M} - h(\Delta\hat{M})^2\rangle_{\hat{H}-h\hat{M}}\right]^2 \tag{16.77}$$

$$\chi_S^M(h=0) = \beta\langle(\Delta\hat{M})^2\rangle_{\hat{H}} - \frac{\beta^3}{C_h}\left[\langle\Delta\hat{H}\Delta\hat{M}\rangle_{\hat{H}}\right]^2 \tag{16.78}$$

のように簡単になる。

---

[3] $(T, x, \cdots)$ を自然な変数とするような完全な熱力学関数 $U - TS - xR$ が、（相転移点を除いた領域で）2 階連続的微分可能であることから直ちに導ける。

[4] 正確には、磁場も磁化もベクトル量なので、磁気感受率はテンソルであり、ここで議論しているのは、その対角要素である。

[5] この不等式は、「熱力学の基礎」定理 14.5 からも直ちに言える。

単位が欲しい人は、講義の内容で、計算を略したところとか、「自分で」と指示したところからいくつかを選んで、自分で計算した内容をレポートにしてください。

講義に触発されて自分で考えたネタでもOKです！

レポートには、講義の感想も書いておいてくださると助かります。

提出先はITC-LMSで、〆切は8月9日(日)です。

ファイルのフォーマットは、PDFかJPGかPNGでお願いします。wordで書いた場合には、PDF形式で「別名で保存」をしてPDFに変換したものを提出してください。手書きのレポートの写真やスキャンは、PDFかJPGかPNGに変換して提出してください。