

熱力学から見た統計力学・場の理論

Akira SHIMIZU

東京大学大学院 総合文化研究科

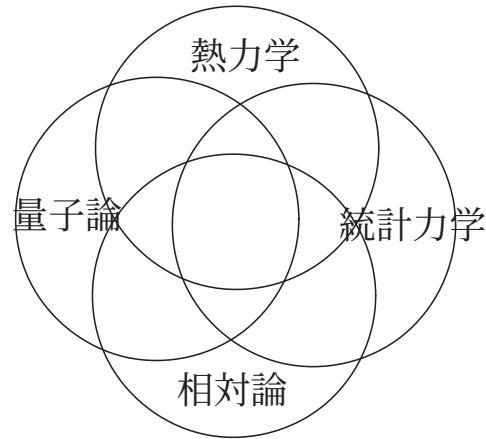
A talk based on a part of 「熱力学の基礎」(東京大学出版会)
2006年6月に出版…できればいいな

1. 熱力学の簡単な復習 (やや宣伝気味…)
2. 熱力学から統計力学・場の理論を見る (やや挑発気味…)

注意：これは口頭発表用のスライドですので、注意や仮定が省かれています。従って、このスライドをご覧になっただけでは、何らかの誤解をされる可能性があります。またスライド用の表現に変えたときに誤りが進入した可能性が少なからずあります。従って、出版予定の本よりも精度はかなり落ちます。

熱力学の簡単な復習

熱力学・統計力学・量子論・相対論は、お互いに依存しあい関係しあって、現代の物理学の根幹を成している。



量子論は、熱力学・統計力学がなければ、マクロ系に対してはほとんど予言能力ゼロ！

熱力学で予言できること

- 平衡状態におけるマクロ変数の期待値
- **平衡状態間遷移規則（←統計力学ではできない！）**

熱力学の様々な流儀

- **相加変数** : $X = \sum_i X^{(i)}$.

均一な状態では**示量変数**になる : $X^{(i)} \propto V^{(i)}$.

- **示強変数** : 示量変数に「共役な」量

(注意 : ゆえに本書では、示量変数の密度は示強変数とは呼ばない)

どちらを基本的な変数に選ぶか？

- A. 相加変数 (エネルギーや粒子数など) だけ
- B. 一部を示強変数 (特に温度) にする

Bは相転移がある場合に不完全になる→Aでやる

熱力学の2つの要請（公理）

要請I：平衡状態への移行

- (i) 孤立系を十分長い時間放置すれば、どんなマクロ変数も時間変化しない特別な状態へと移行する。この特別な状態を**熱平衡状態**と名付ける。
- (ii) 平衡状態にある系の任意の部分系の状態は、平衡状態にある。
- (iii) 平衡状態は、与えられた内部束縛条件のもとで、エネルギーといくつかの相加変数の値の組と、一対一に対応する。

定義：マクロ変数の完全系

与えられた内部束縛条件のもとで、平衡状態を一意的に指定するのに必要かつ十分なマクロ変数の組を、**マクロ変数の完全系**と呼ぶことにする。

要請Iによると：マクロ変数の完全系を、エネルギー U を含む**相加変数の完全系** $U, X_1, X_2, \dots, X_t$ に選べる。

要請II：エントロピー

- (i) 任意の系のそれぞれの平衡状態ごとに実数値が一意的に定まる**エントロピー**という量 S が存在する。
- (ii) 単純系のエントロピーは、 U の関数としては滑らかで、微係数の値の下限は0で上限はない。
- (iii) 複合系のエントロピー S は、どの部分系も単純系になるように任意に分割したときに、その部分系たちのエントロピー $S^{(i)}$ との間で

$$S(U, X_1, \dots, X_t; C_1, \dots, C_b) \geq \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}) \quad (1)$$

を満たし、等号は、 $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}$ の値が複合系が平衡状態にあるときの値を持つときに、そしてその場合に限り成立する。

均一な平衡状態にある単純系

相加変数の完全系→示量変数の完全系

$$U, X_1, X_2, \dots \equiv X_0, X_1, X_2, \dots$$

基本関係式: 均一な単純系のエントロピーを、示量変数の完全系 $U, X_1, \dots$ の関数として与える関数

$$S = S(U, X_1, \dots).$$

基本関係式を知れば、任意の複合系に関する完全な熱力学的知識を得たことになる。

→ 均一な平衡状態にある単純系の $S(U, X_1, \dots)$ の性質を調べよう。

同次性： 任意の正数 λ について

$$S(\lambda X_0, \cdots, \lambda X_t) = \lambda S(X_0, \cdots, X_t).$$

エントロピー密度：

$$S(U, V, N, \cdots, X_t) = V s(u, n, \cdots, x_t)$$

と表せる。ただし、

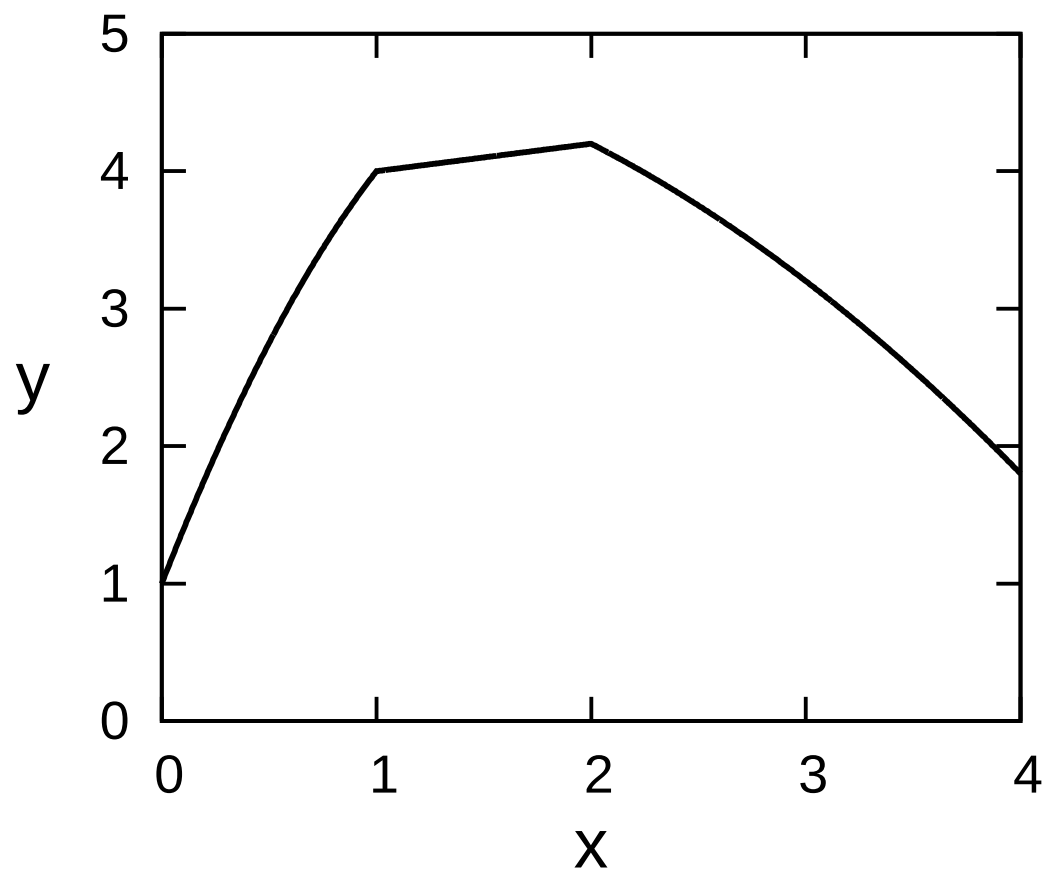
$$u \equiv \frac{U}{V}, \quad n \equiv \frac{N}{V}, \quad \cdots, \quad x_t \equiv \frac{X_t}{V}.$$

いいかえると、均一な単純系では

$$s \equiv \frac{S(U, V, N, \cdots, X_t)}{V}$$

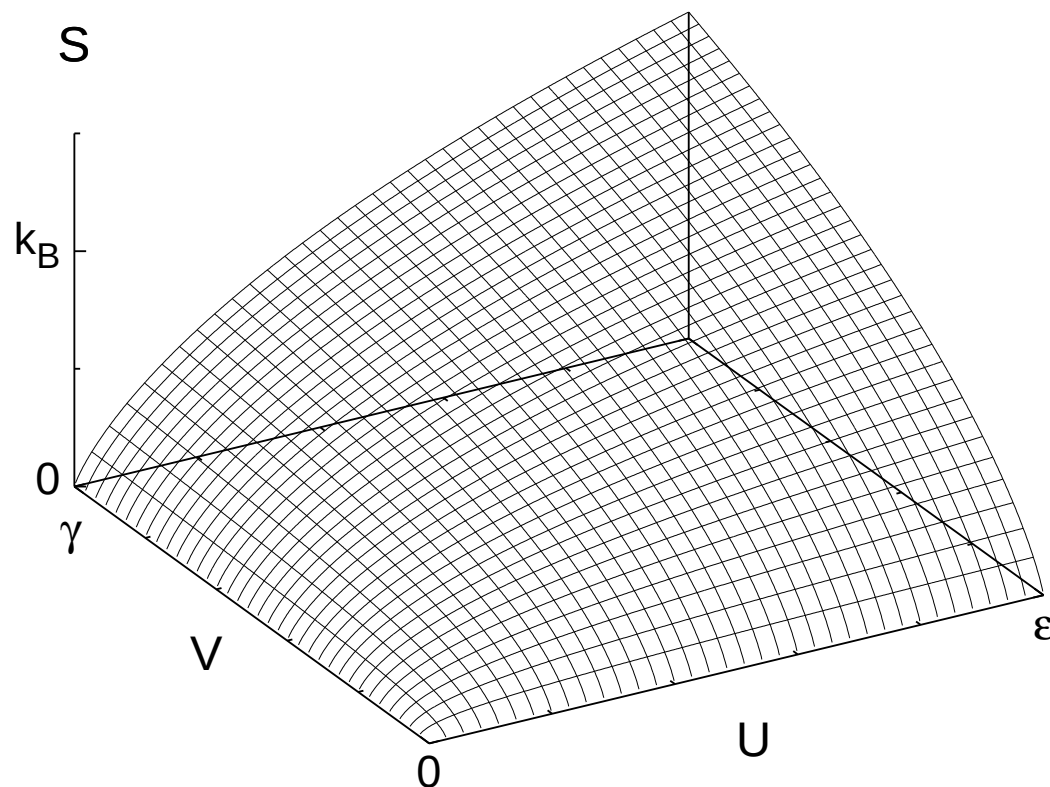
が $u, n, \cdots, x_t$ だけの関数になる。

凸性：「上に凸」＝下向きに出っ張ったところがない（直線も含む）



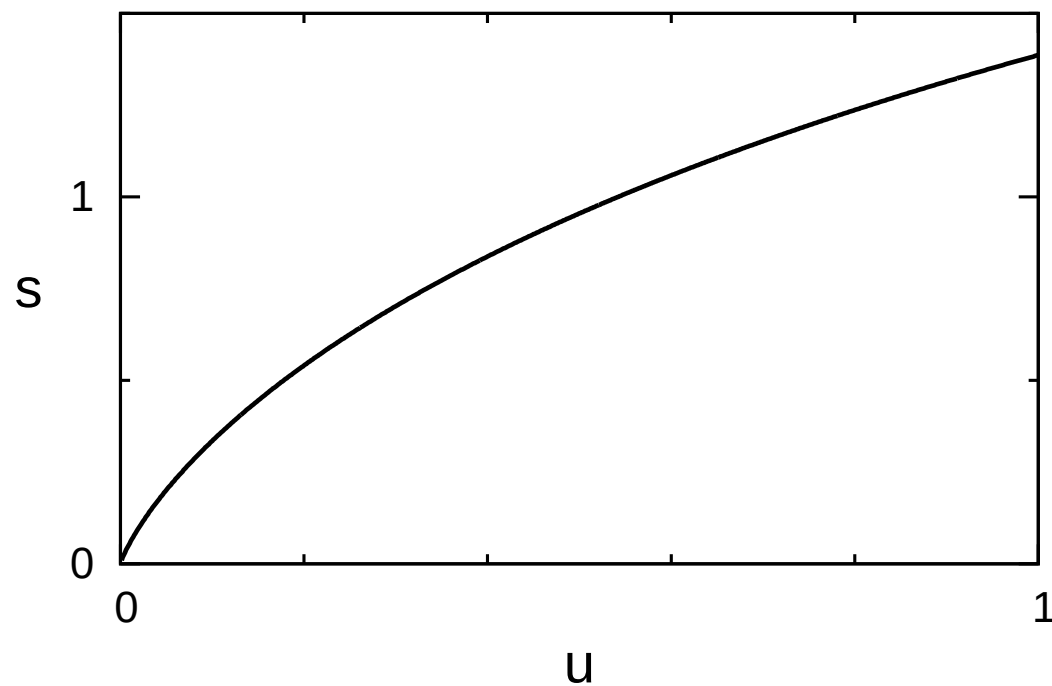
上に凸な関数の例

定理： 均一な平衡状態にある単純系のエントロピーは、示量変数の完全系 $U, X_1, \dots, X_t$ について上に凸な関数である。



凸性を持たない勝手な関数をエントロピーに持つ物質を想像したら、それは熱力学が成り立たない奇妙な物質だということになる。

定理： 均一な平衡状態にある単純系のエントロピー密度 s は、 $u, n, \dots, x_t$ について上に凸な関数である。



エントロピーとエントロピー密度の解析性

定理： 基本関係式 $S(U, X_1, \dots, X_t)$ は、どの変数についても、連続で、左偏微分係数も右偏微分係数も有し、高々可算個の点を除けば左右の微係数は一致し（偏微分可能）て連続な減少関数である。

定理： エントロピー密度についても同様である。

などなど、多数のことが、要請I, IIだけから言える！

エントロピー表示とエネルギー表示

要請IIより、 $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$ は U について一意的に逆に解ける：

$$U = U(S, X_1, \dots, X_t).$$

両者は全く等価な情報を与える

- **エントロピー表示**

示量変数の完全系： $U, X_1, \dots, X_t$

基本関係式： $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$

- **エネルギー表示**

示量変数の完全系： $S, X_1, \dots, X_t$

基本関係式： $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$

任意の系が与えられたとき、その部分系を成す単純系について、どちらかの表示の基本関係式が知れば、系の熱力学的性質に関する完全な知識を得たことになる。

エネルギー表示の基本関係式の性質

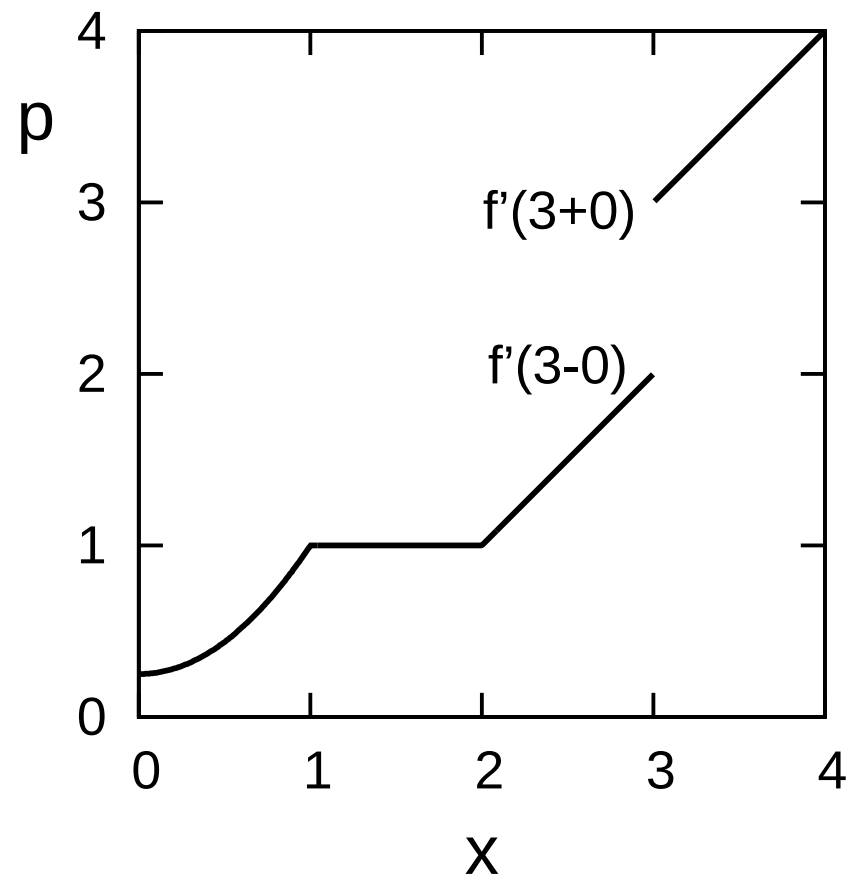
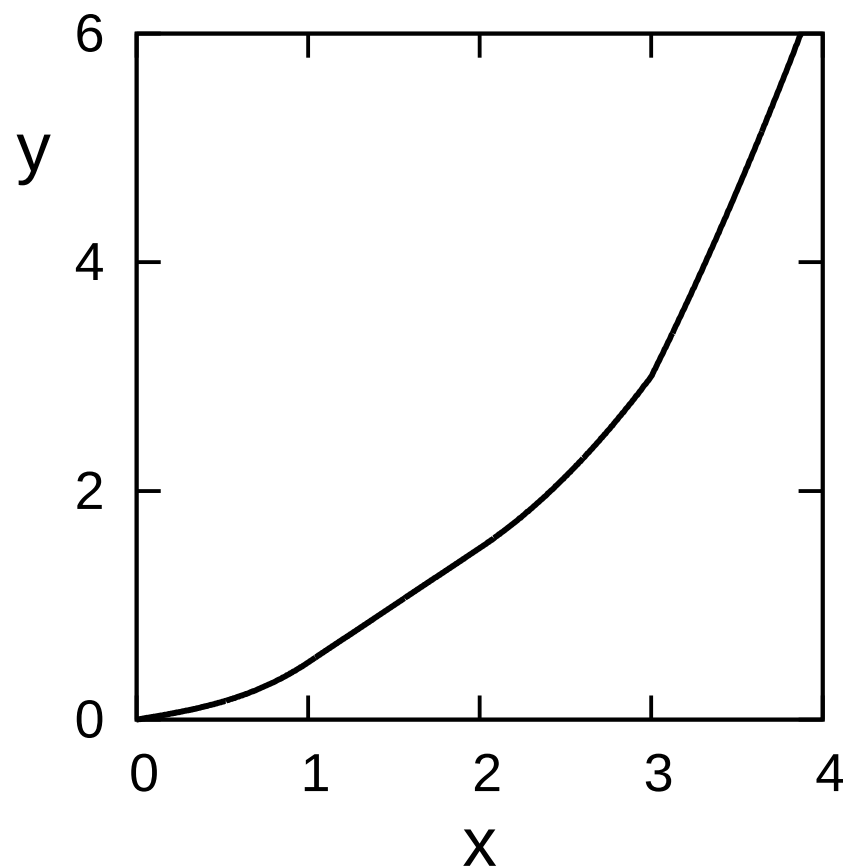
- 1 次同次関数である。
- $s \equiv S/V, x_2 \equiv X_2/V, \dots, x_t \equiv X_t/V$ の関数であるエネルギー密度 u を用いて表せる：

$$U(S, V, X_2, \dots, X_t) = V u(s, x_2, \dots, x_t).$$

- $U(S, V, X_2, \dots, X_t)$ も $u(s, x_2, \dots, x_t)$ も下に凸
- 連続で、左偏微分係数も右偏微分係数も有し、高々可算個の点を除いて偏微分可能
- 偏微分係数はその可算個の点を除いた集合の上で増加関数
- 特に、 S の関数としては、常に偏微分可能で、偏微分係数は正で連続な増加関数

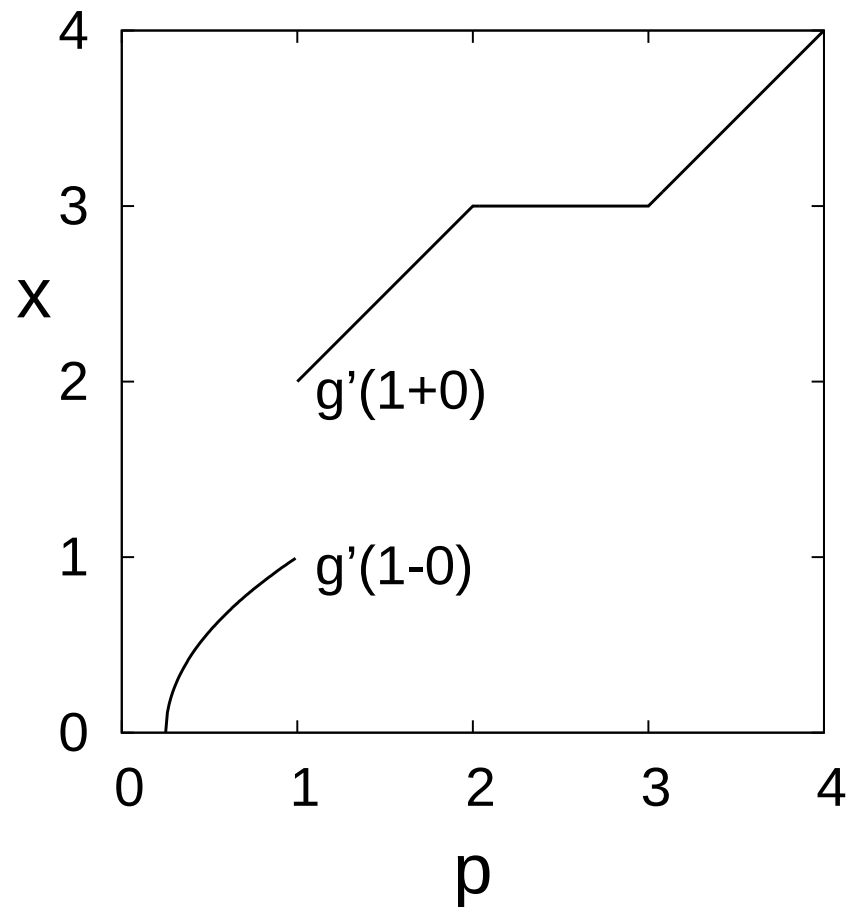
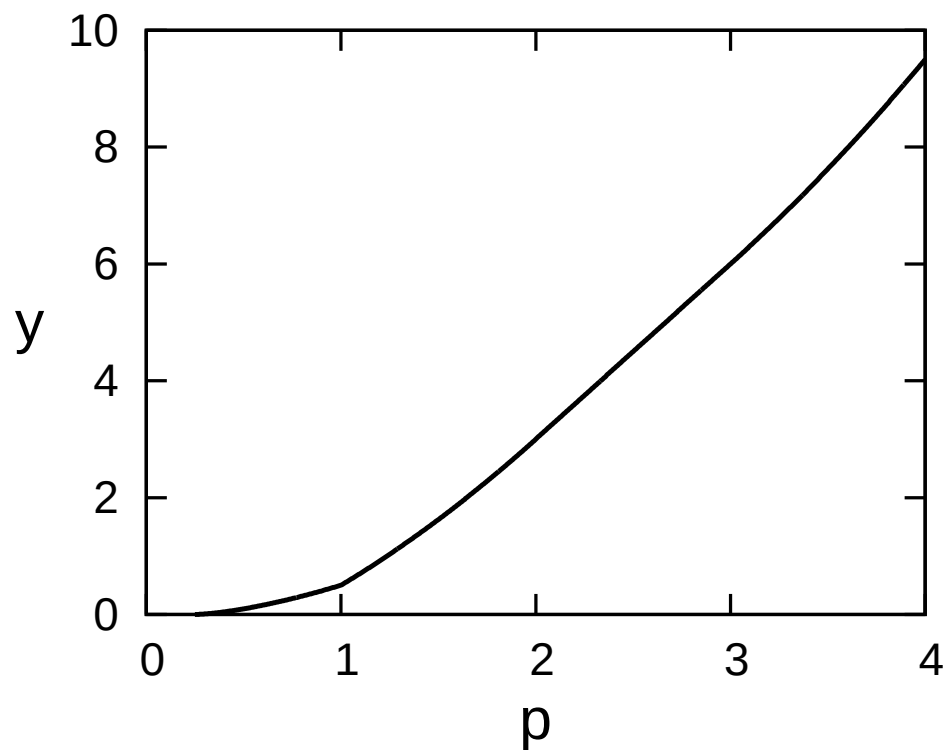
などなど、多数のことが、要請 I, II だけから言える！

特異性のある一般の凸関数のルジャンドル変換



$$g(p) \equiv xp - f(x) \quad \text{at } x \text{ such that } f'(x-0) \leq p \leq f'(x+0)$$

at 以下は、「不等号を満たすような x の値を（一意的でなければどれでもいいから）入れなさい」



凸関数をルジャンドル変換すると凸関数になる

$f(x)$ の左右の微係数が一致しない点 $\longleftrightarrow$ $g(p)$ が直線

$f(x)$ が直線になる領域 $\longleftrightarrow$ $g(p)$ の左右の微係数が一致しない点

多変数に拡張 (buy and see my 教科書！)

$$S(U, V, N)$$

↓ U について逆に解く

$$U(S, V, N)$$

S についてルジャンドル変換 ↙ ↘ V についてルジャンドル変換

$$F(T, V, N) \quad H(S, P, N)$$

V についてルジャンドル変換 ↘ ↙ S についてルジャンドル変換

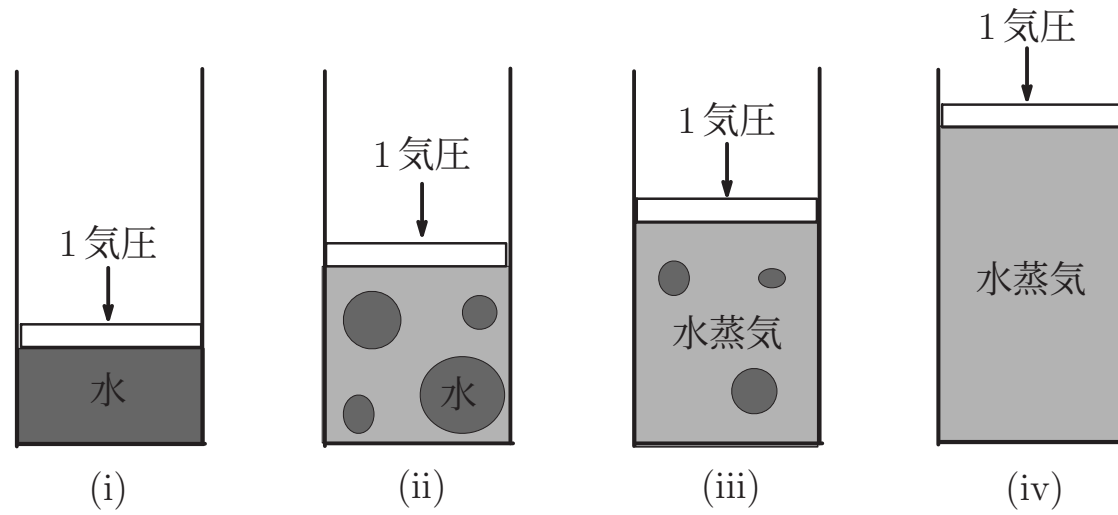
$$G(T, P, N)$$

逆ルジャンドル変換で元に戻れる→どれもが基本関係式を与える

TVN 表示や **TPN 表示**では、

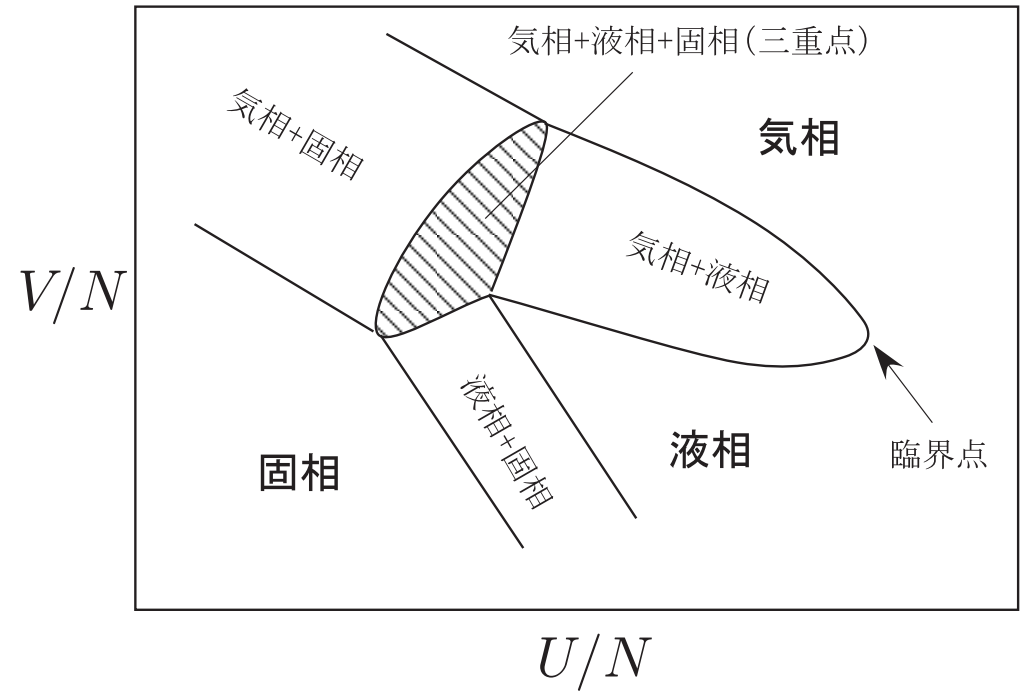
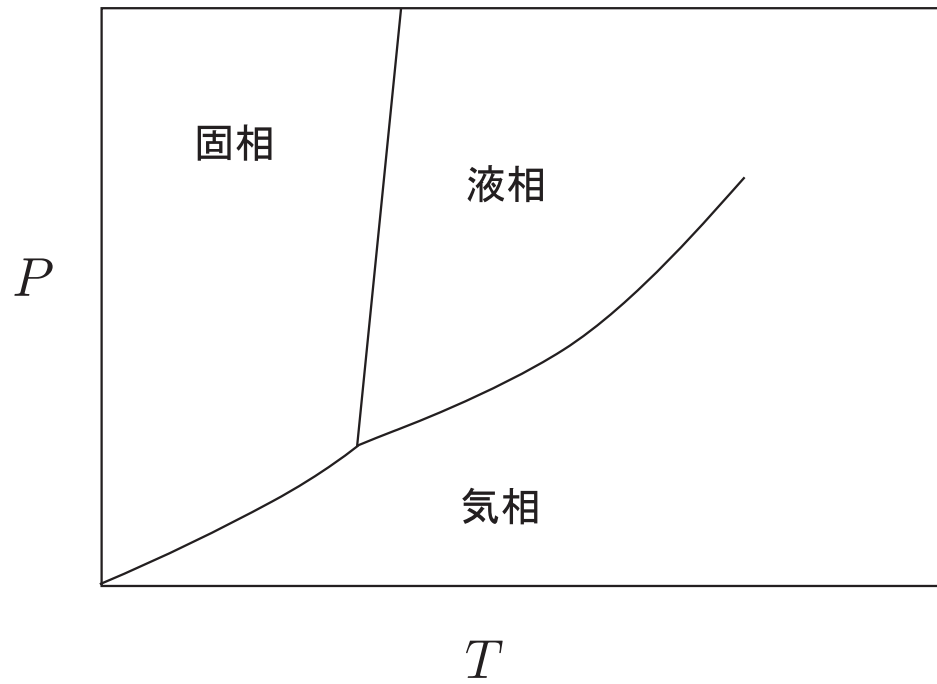
- 状態の指定は不完全になる
- しかし、必要ならいつでも **UVN 表示**（エネルギー表示）に戻れる

相転移

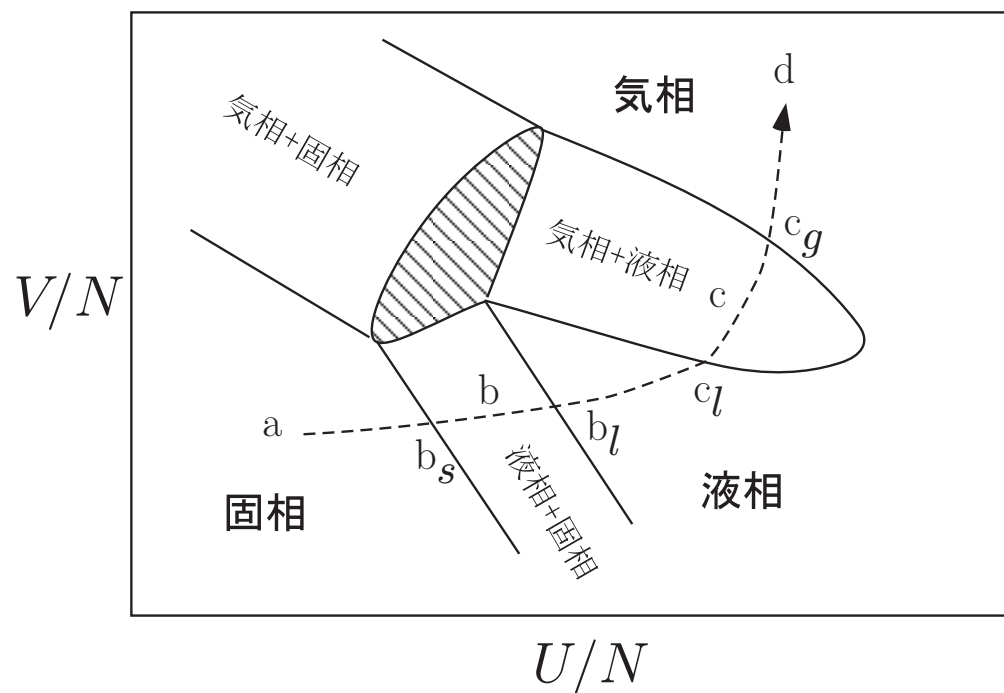
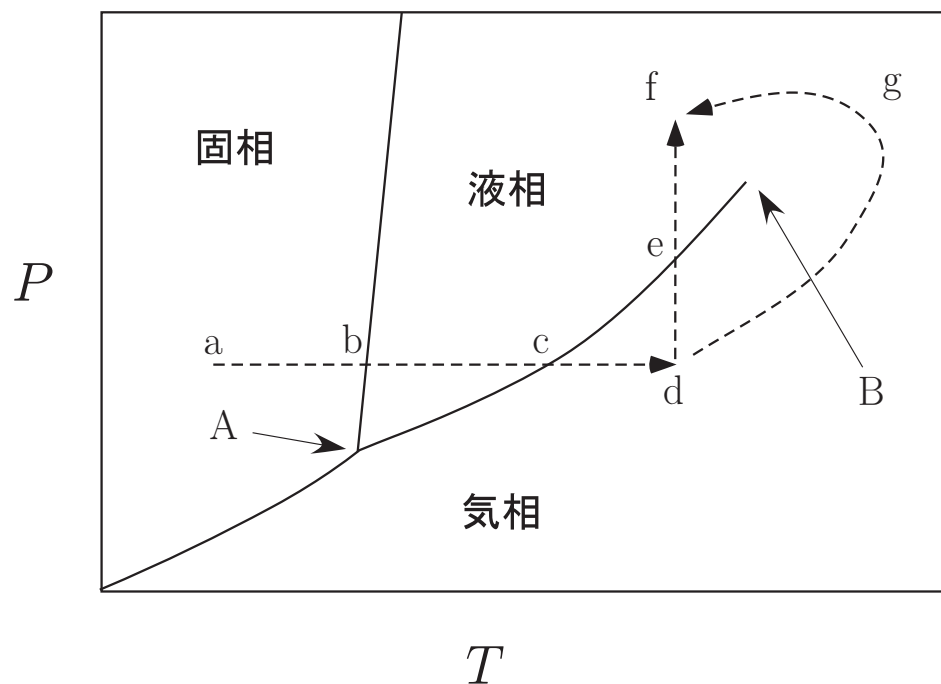


水を 1 気圧に保ったまま温める

相図



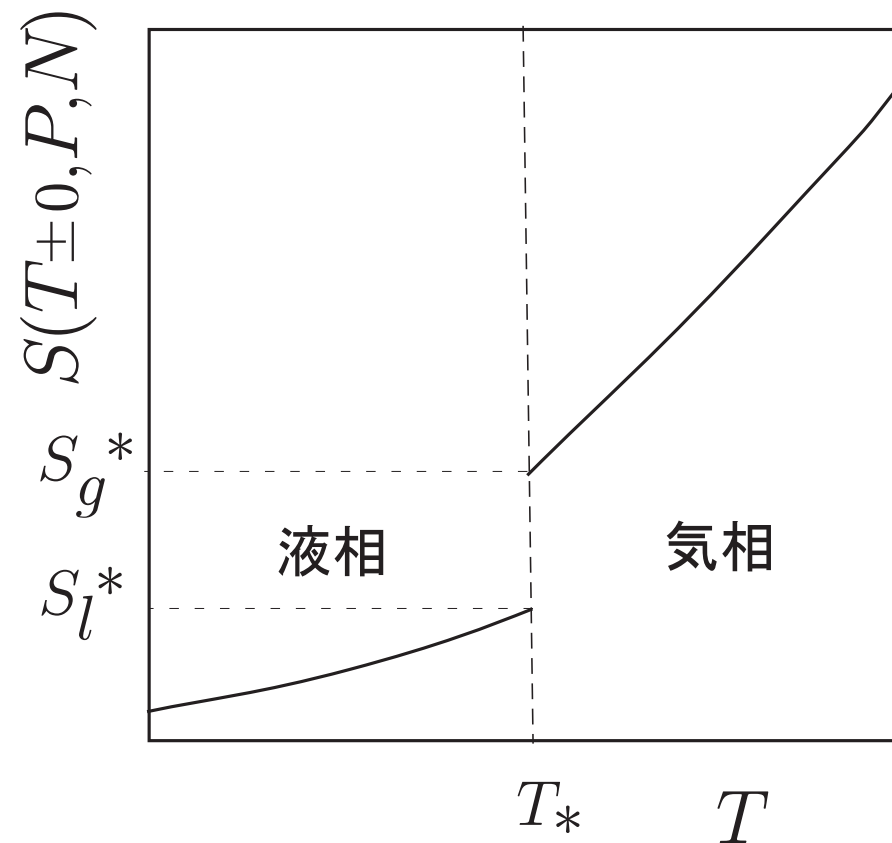
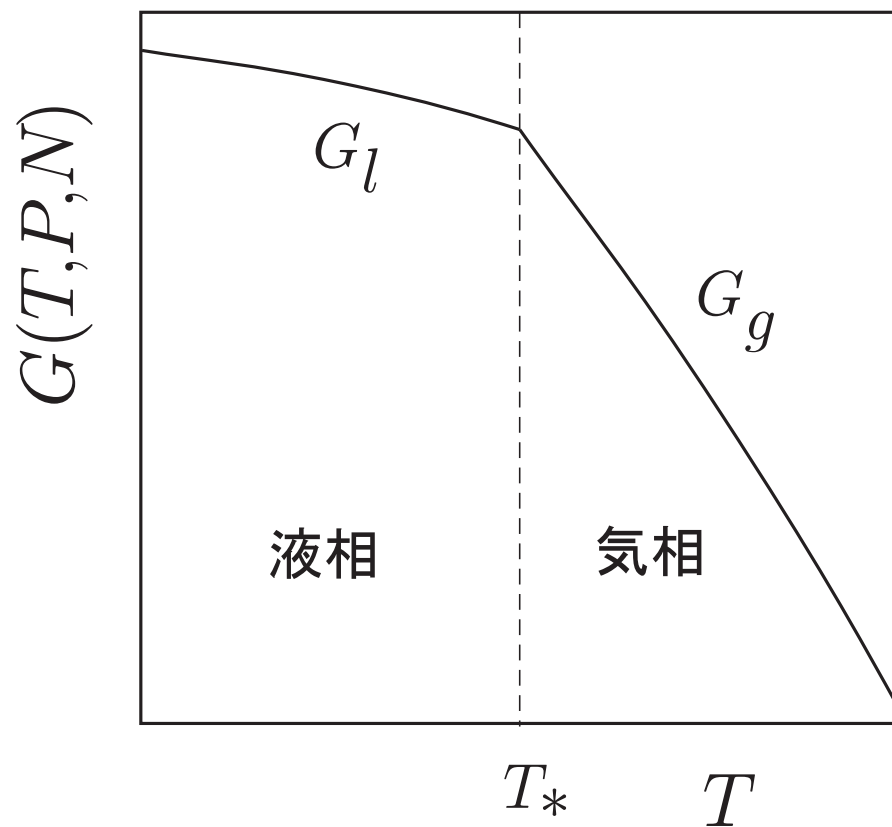
示強変数が入っていると一般にはマクロ変数の完全系にはならない



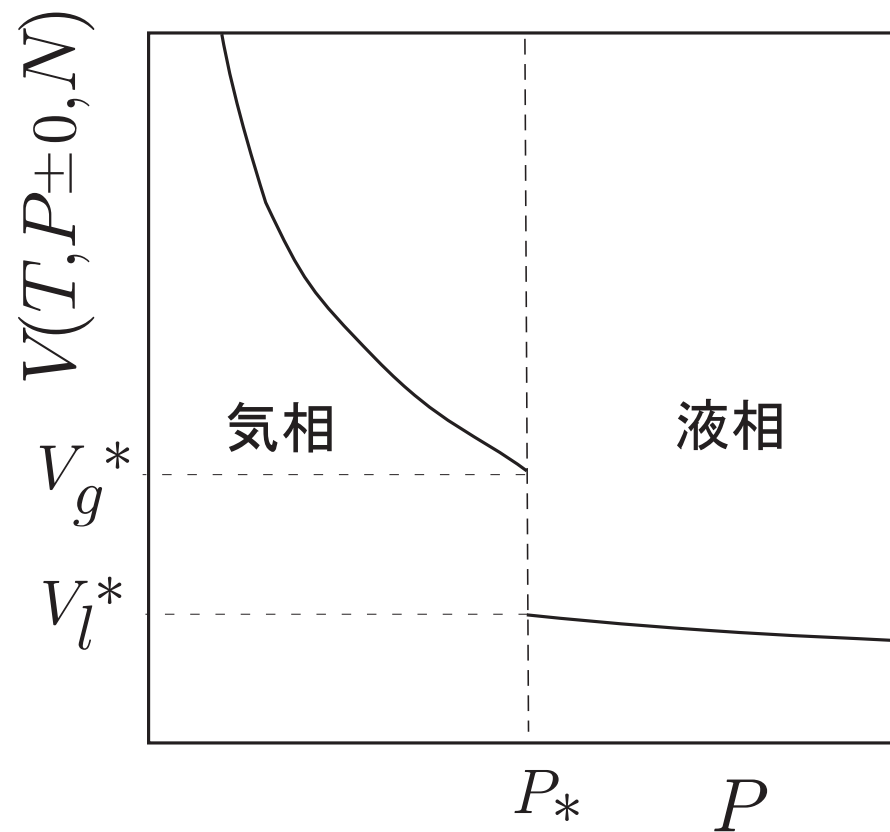
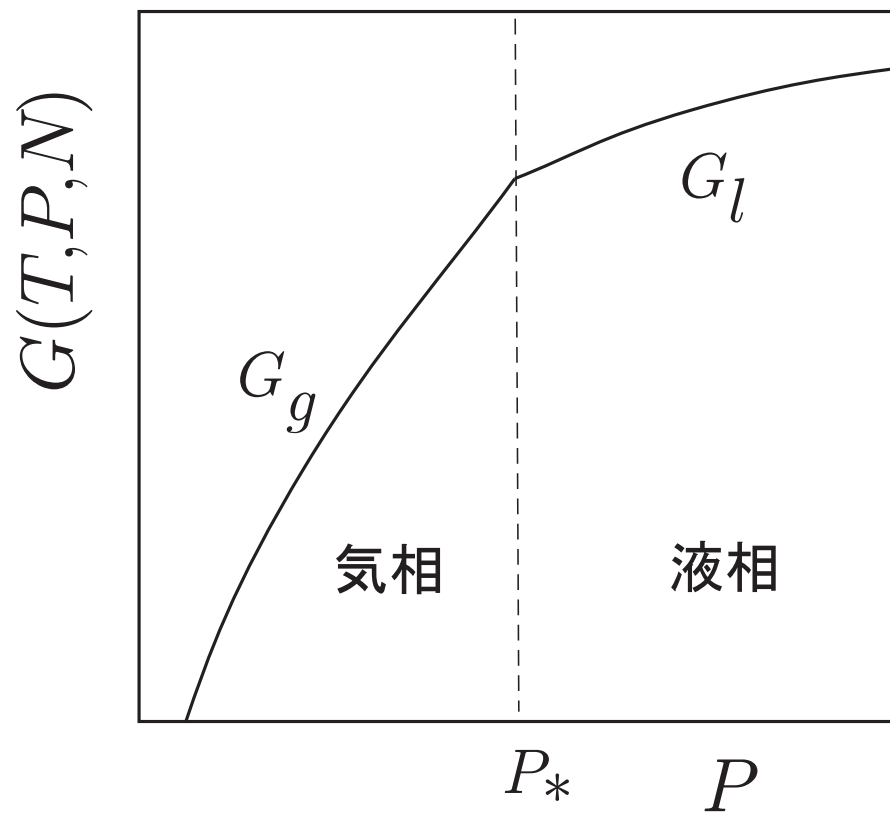
ゆっくりと熱する過程をマクロ変数の完全系である UVN 表示で見れば
(実際の実験でも！)、 S, V は連続的に絶え間なく変化してゆく。

ところがこのような連続的变化を TPN 表示 (のような不完全な表示) で
 見ると、 S や V の値がジャンプしたように見えてしまう。

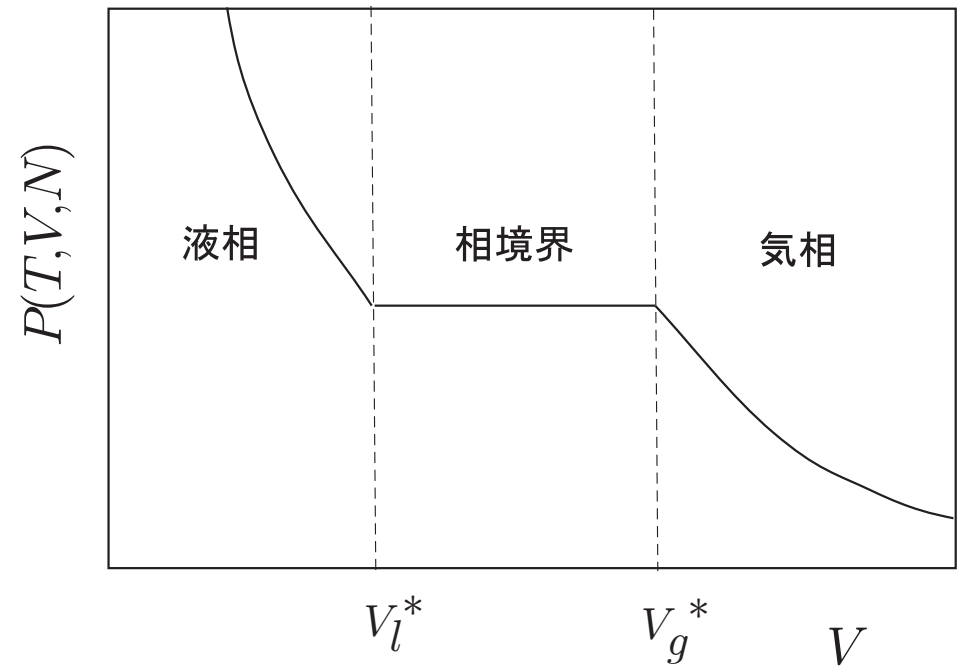
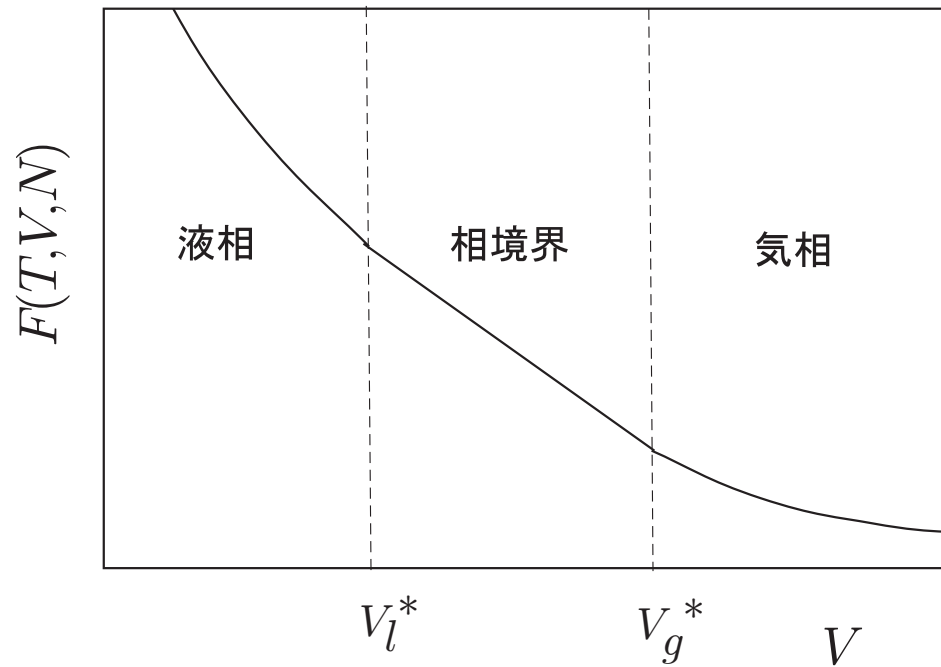
$G(T, P, N)$ の T 依存性



$G(T, P, N)$ の P 依存性



$F(T, V, N)$ の V 依存性



特異性のある関数のルジャンドル変換を理解すれば、相転移の熱力学は、三重点のような特異性がもっとも大きな状態までも、きちんと理解できる。

秩序変数の満たすべき条件

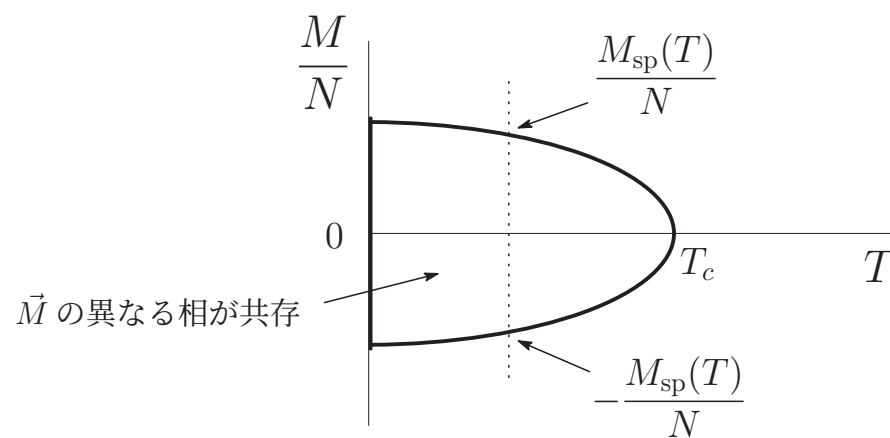
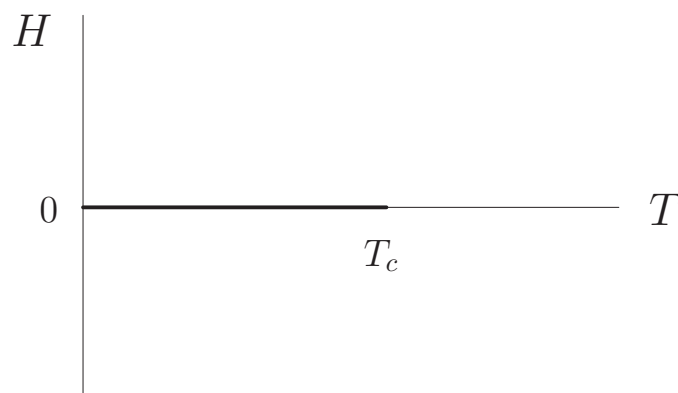
熱力学の観点からは、秩序変数は次のような性質を持つように選ぶのが理想的である：

- (i) 秩序のある相だけでなく、秩序のない相でも定義できていて、前者ではゼロでない値をとり、後者ではゼロになる。
- (ii) 秩序がない相の相加変数の完全系に秩序変数だけ加えれば、秩序がある相の相加変数の完全系になる。
- (iii) 相加的である。
- (iv) 小数個である。

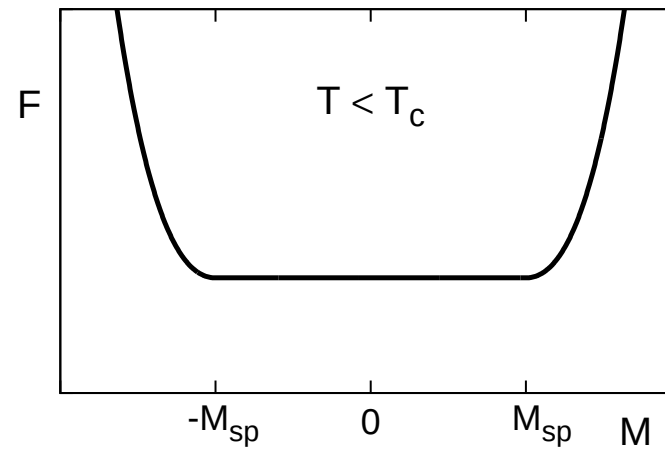
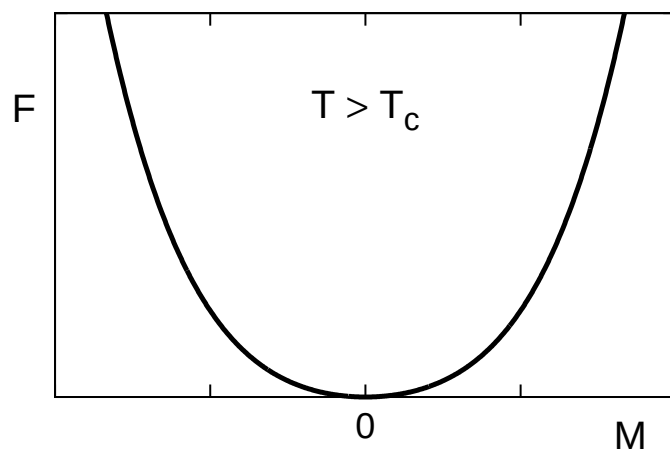
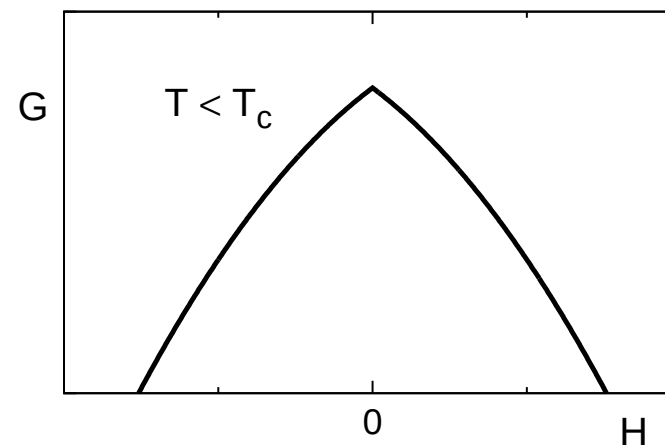
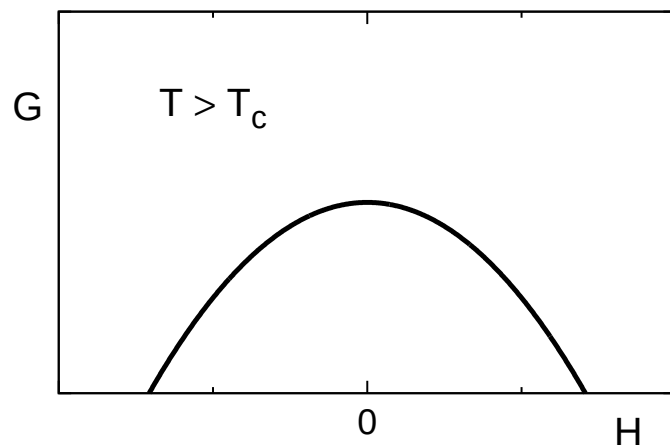
これらの条件を満たすように秩序変数を選んでやれば、きっちりと熱力学の理論に乗る。

強磁性体の場合

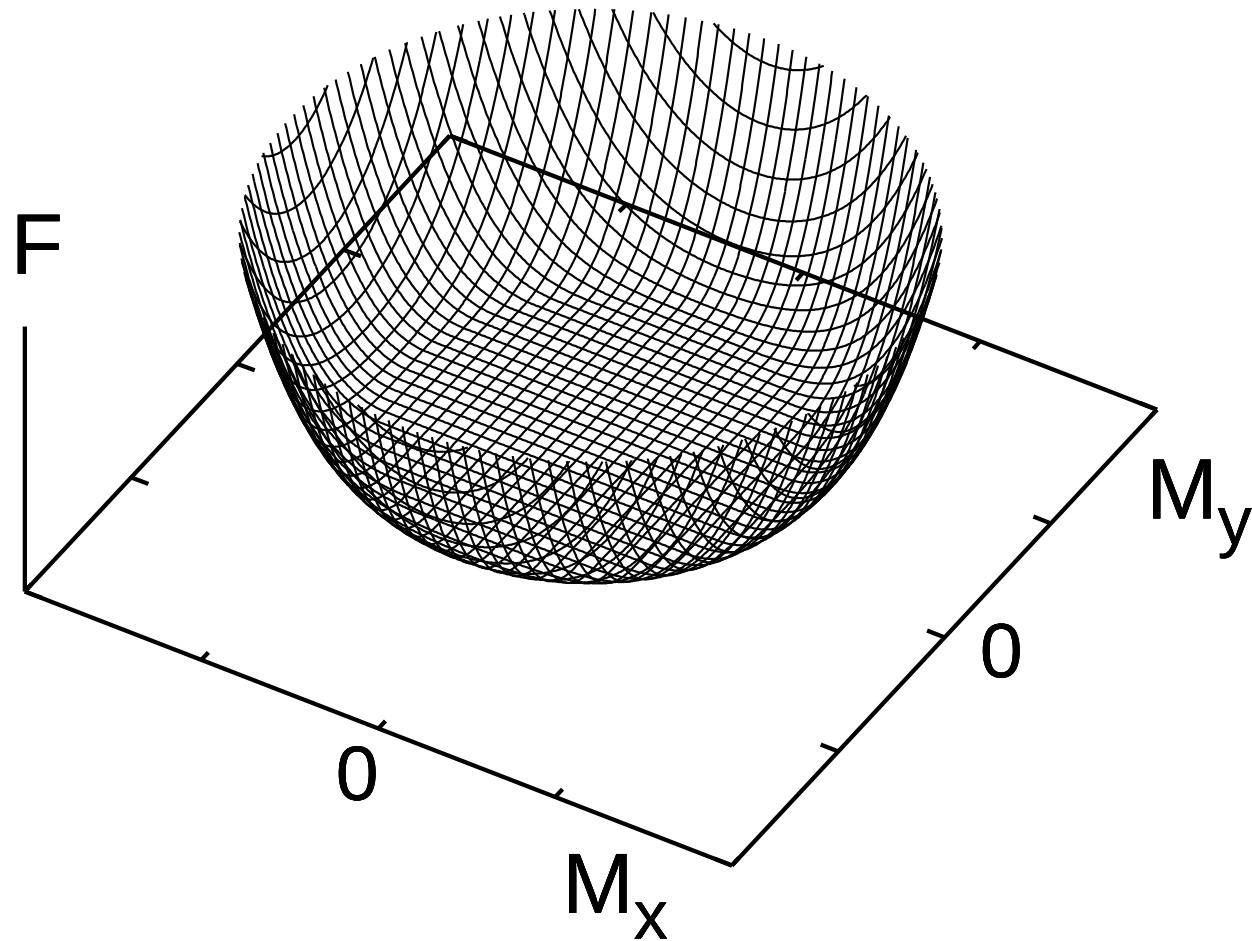
$$\vec{M} = \sum_{\vec{r}} \vec{\mu}(\vec{r}).$$



G と F はちゃんと凸関数になっている！



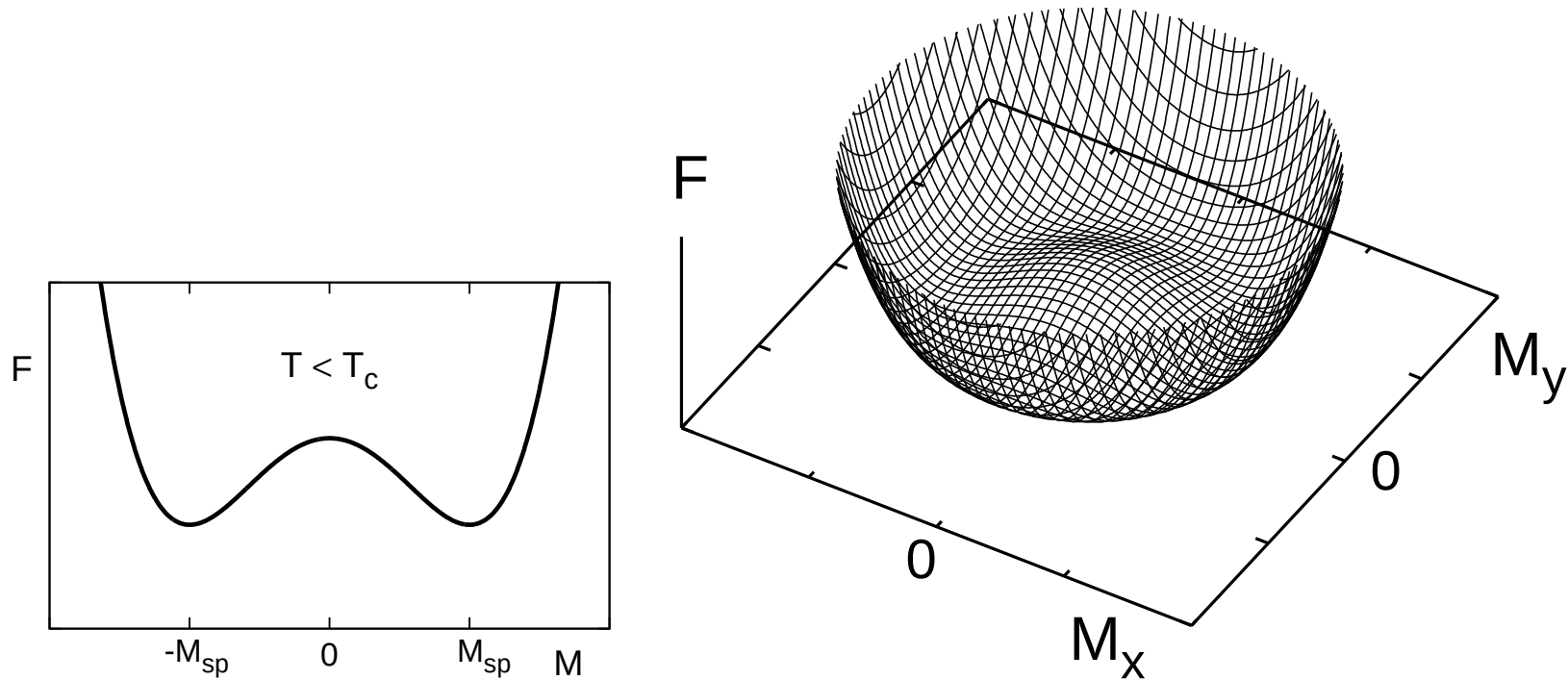
F の 3 次元プロット



F は滑らかだが、平らな部分がある

F の平らな部分 $\rightarrow G$ の特異性 $\rightarrow$ 相転移

平均場近似もしくはランダウ理論

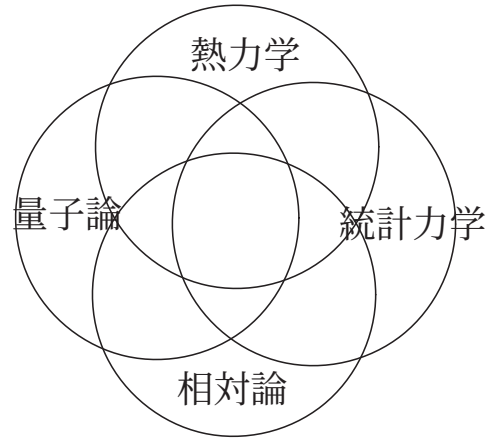


凸関数でないから間違っている！

限定された状態たちだけを考慮していて、正しい図の水平な部分にあるような（単純な平均場近似では扱えないような）状態を考慮していない。

統計力学・場の量子論などとの関係

熱力学・統計力学・量子論・相対論は、お互いに依存しあい関係しあっている。



統計力学との関係

ボルツマンエントロピー

$$S_B(U, V, N) \equiv k_B \ln W(U, V, N)$$

と熱力学エントロピー $S(U, V, N) = V s(u, n)$ ($u = U/V, n = N/V$) は、

$$s(u, n) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S_B(Vu, V, Vn)}{V}.$$

つまり、

$$S(U, V, N) = S_B(U, V, N) + o(V) \quad (U/V, N/V : \text{一定})$$

$S_B(U, V, N)$ と $S(U, V, N)$ は $o(V)$ だけ違っていい

つまり、実際にやっていることは、

$$S(U, V, N) = V \lim_{V' \rightarrow \infty} \frac{S_B(V'u, V', V'n)}{V'} \quad (u = U/V, n = N/V)$$

にて有限体積の基本関係式を計算している。

ひとたび基本関係式が求まってしまえば、あとは熱力学で予言できる。

- 平衡状態におけるマクロ変数の期待値（←統計力学でも予言できる）
- **平衡状態間遷移規則（←統計力学ではできない！）**

現在の統計力学では、特に要請I-(i)を示すのが難しくて出来ない。しかし、この要請が様々な遷移規則を導いた！！

- **有限の V について熱力学で相転移を論じるのは一向に構わないし、それが普通かつ自然でもある。**

マクロ系の性質として最も意外で重要だったのは、遷移規則であった。それが予言できないのだから、**熱力学の助けを借りなければ統計力学の予言能力はきわめて寂しいものなのだ。**

熱力学と統計力学は、お互いに助け合っている

熱力学から得られる統計力学・場の量子論に関する知見

経験：長距離力が本質的になる場合を除くと、平衡状態になるまで十分長い時間待ちさえすれば、全てのマクロ物理系は熱力学に従う。

現在知られている中で最大最強の繰り込み！

なぜこのような不思議なことが起こるのかはよく判っていない。

しかし、**これを逆さまに見ると面白いことが言える！**

場の量子論や統計力学におけるミクロなモデルが、現実の自然現象を記述する良いモデルであるならば、**マクロな現象については全て熱力学と整合しないといけない。**

これは、ミクロなモデルに対する大変強い制限であり知見になる！

- 制限：**勝手なモデルではいけない**
- 知見：**わざわざ解いてみなくても熱力学の定理から様々なことが言える**

EXAMPLES 1. $W(U, V, N)$ の振る舞い

- $\ln W(U, V, N) \sim V \times (U/V, N/V \text{ だけの関数})$
- $\ln W(U, V, N) \sim$ 上に凸
- U で微分したら常に正
- etc.

制限：このような条件を満たす**統計熱力学的に正常な**モデルでないといけない！

知見・応用： $1/V$ 展開

EXAMPLES 2. ミクロな計算だけでは困難だった事を導く

統計熱力学的に正常なモデルだと信じるに足るモデルを採用していれば、マクロ変数と関係づけられる量に関しては、わざわざミクロな計算を試みなくても、様々なことが判る。

その知見をミクロな（量子論の）計算に取り入れる

→ミクロな計算だけでは導くのが困難だったような事が導ける！

→しかも、熱力学から得られる知見はモデルの詳細に依らないので、そうして得られた結論は、一群のモデル全体に対して示せたことになる。

実例：For general systems which exhibit the breaking of a $U(1)$ symmetry;

$$\langle \text{PPV} | \hat{H} | \text{PPV} \rangle - E_{\langle N \rangle, G} \geq O(1) > 0.$$

(A. Shimizu and T. Miyadera, Phys. Rev. E64 (2001) 056121)

EXAMPLES 3. エネルギー密度の解析性

相加変数の完全系 $S, V, X_2, X_3, \dots$ のうち、 S, V 以外の変数は場の量子論では局所物理量を表す演算子の積分で表せるはず。

従って、並進対称な状態を考えると、これらの変数の密度 $s = S/V, x_2 = X_2/V, x_3 = X_3/V, \dots$ のうち、エントロピー密度 s 以外は、局所物理量の期待値になる。

一方、エネルギー密度 $u(s, x_2, x_3, \dots) \equiv U(S, V, X_2, X_3, \dots)/V$ の絶対零度極限 $u(0, x_2, x_3, \dots)$ は、 $x_2, x_3, \dots$ の期待値を固定したときの最低エネルギー状態のエネルギー密度 $\mathcal{U}(x_2, x_3, \dots)$ と（少なくとも $V \rightarrow \infty$ で）一致するはず。従って、熱力学の u の凸性より

定理 1: 熱力学と整合する場の量子論のモデルにおいて、エネルギー表示の相加変数の完全系のうちのエントロピー以外の変数の密度の期待値を $x_2, x_3, \dots$ とする。これらを固定したときの並進対称な最低エネルギー状態のエネルギー密度 $\mathcal{U}(x_2, x_3, \dots)$ は、 $x_2, x_3, \dots$ について下に凸である。

たとえば、秩序変数 Φ を条件 (i)~(iv) を満たすように選んでおけば、その密度 $\phi = \Phi/V$ は $x_2, x_3, \dots$ のひとつになるから、 $\mathcal{U}$ は ϕ について下に凸である。

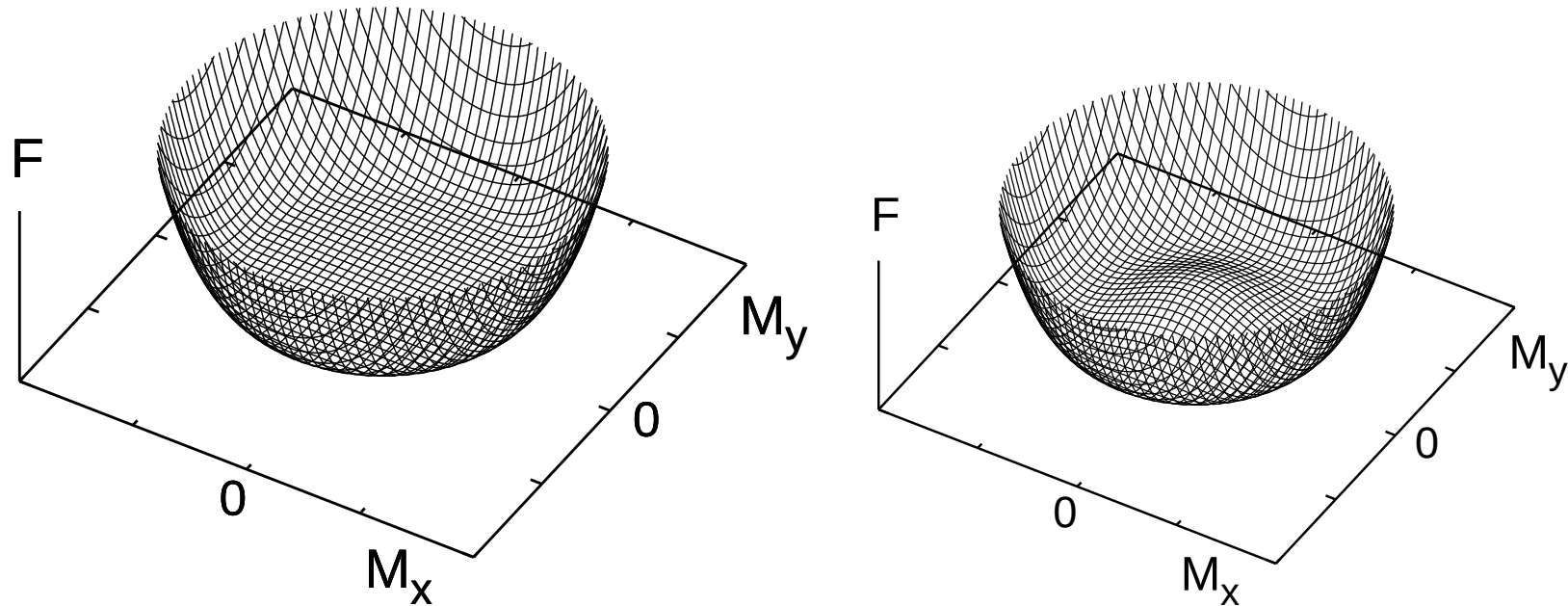
特に、もしも ϕ が場の期待値であれば、 $\mathcal{U}$ は場の量子論で**有効ポテンシャル**と呼ばれる量に対応する。従って、

定理 2: 熱力学と整合する場の量子論のモデルの有効ポテンシャルは、場の期待値について下に凸である。

- 定理1は場の理論で知られているものより一般的で、 ϕ 以外の変数についても凸性を主張している。
- ϕ についても Φ が条件 (i)~(iv) さえ満たしていれば何でもよい。

定理の応用例: 相転移が起こるときの有効ポテンシャルの持つべき性質

絶対零度極限: $F = U - 0 \times 0 = U$ だから、 F/V の振る舞いと同じ



Note: 水平な部分には、ドメイン構造を持つ状態だけではなく、**ドメイン構造を持たない高い対称性の状態**も含まれている。

EXAMPLES 4. 有限温度の場の量子論

無限体積系ではGibbs状態 $\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{H}}/Z$ で状態を表すことはできない。そこで、**Kubo-Martin-Schwinger (KMS) 条件**と呼ばれる条件を満たす状態として、熱平衡状態を定義する。

そのときに、平衡状態を指定するマクロ変数としては、 T などの示強変数を含む変数の組を採用している。

しかし、示強変数を含めてしまうと、それはマクロ変数の完全系ではないので、相境界においては状態の指定が不完全になってしまう。従って、本当は、相加変数の完全系の密度で状態を指定しなければならない

(最近、小嶋泉氏がそのような定式化に成功した！)