

ランダウ理論と相転移

Physics Lab.2021 物性班 数藤 広之

2021 年 5 月 18 日

概要

物質の性質が急激に変化する相転移は、きわめて多数の構成要素が互いに影響を及ぼし合う多体系ならではの非自明な現象です。相転移は、マクロな系を研究する物性物理の中心的な話題であり、特に、対称性の自発的な破れを伴う連続相転移は、さまざまな系で共通する普遍的な性質などが注目され 20 世紀後半に盛んに研究されました。

この記事は、[Physics Lab. 2021 物性班の解説 PDF](#) として、相転移や平均場近似について簡単にまとめ、現象論として相転移を記述した先駆的なランダウによる相転移の理論を解説しています。主な対象としては、熱力学を習い終わった (東大 駒場の) 学部 1 年から専門的な勉強を始める前の学部 3 年までを考えています。統計力学や量子力学の知識がなくとも雰囲気は分かるようにしたつもりですが、知識があったほうが読みやすいと思います。この記事の目的の一つとして、Physics Lab. 2021 の Advanced な解説 PDF への橋渡しをすることがあるので、内容としてはかなり basic で minimum なものにおさえたつもりです。そのため、臨界現象の理解で重要となるゆらぎの扱い、スケーリング理論やくりこみ群のような考え方や手法には触れませんでした。この手の話が知りたい人は参考文献 [2] や [4] を読むと良いと思います。また、物性班では相転移や Ising 模型について「[相転移と臨界現象 ~Ising 模型を題材に ~](#)」という解説 PDF も作成しており、そちらでは Ising 模型の厳密解などについて触れています。こちらの解説 PDF と相補的になっているため、あまり物理学に馴染みのない方はそちらの解説 PDF を御覧になってからこの記事を読まれると良いと思います。

この記事では脚注が多く存在しますが、細部が気になる人のためのもので、ある程度の知識があれば脚注を読まずとも内容は把握できるようになっています。

目次

1	introduction	3
2	相転移	4
2.1	相転移とは	4
2.2	一次相転移	5
2.3	連続相転移と対称性の破れ	6
2.4	Ising 模型	7
2.5	秩序パラメータと長距離秩序	8
2.6	Peierls の議論	10
2.7	臨界指数と普遍性	11
3	平均場理論	13
3.1	平均場理論のモチベーション	13
3.2	Ising 模型と平均場理論	13
3.3	自己無撞着方程式	14
3.4	強磁性 Ising 模型の平均場近似での臨界指数	15
4	ランダウ理論	19
4.1	ランダウ理論の概要	19
4.2	Landau の擬似自由エネルギーの導入	19
4.3	ランダウ理論での臨界指数	21
4.4	ランダウ理論と平均場理論の関係	22
4.5	ランダウ理論と普遍性	22
付録 A	補足	23
A.1	エントロピー	23
A.2	スピンと物質の磁性	23
A.3	カノニカル分布	24

1 introduction

私達の身の回りには、たくさんの物質がさまざまな状態で存在しています。ここ数百年の科学の急速な発展を通じて、身の回りの物質がミクロにみると 100 あまりの種類の原子からなり、さらに細かい構造を探索すると、この原子も素粒子と呼ばれるクォークやレプトンなどのより基本的で少数の種類の粒子によって構成されていることがわかってきました。^{*1}このような限られた要素が組み合わさることによってさまざまな化合物ができ、その化合物や単体が非常にたくさん集まることで、相互作用やミクロな世界を記述する量子力学^{*2}の性質を通じて、多様な物質の特性 (物性) が創発します。この物質の状態の性質や違いは、硬さ、比熱、電気伝導度、磁気的性質などを通して実際にあらわれてきます。わたしたちの日常のスケールでのマクロな系の多様性が、非常に多数のミクロな構成要素が相互作用することによってどのように生まれるか、この非自明な問に向き合い、そのメカニズムを研究しているのが物性物理とよばれる分野です。

さて、私達の日常的な大きさのスケールにあるマクロな物理系をこれから考えていくことにしましょう。このような系は周りの環境と相互作用させないで孤立させ、十分長い時間経過させると、マクロな観点からは時間変化が起こらない特別な状態である熱平衡状態が実現されることが経験的に知られています。^{*3}(平衡) 熱力学は、この熱平衡状態および、熱平衡状態から熱平衡状態への遷移を、実験結果や理論の蓄積を通して、温度や圧力、エントロピー^{*4}などのマクロな系に特徴的な少数の変数 (これから熱力学変数とここでは呼ぶことにします) を用いて記述することに成功した物理学の規範となるような体系です。^{*5}

(熱平衡状態において) マクロに物質の性質が一樣な状態を相といい、物質がどの相を取るかは熱力学変数を指定することで指定することができます。^{*6}熱力学変数を軸とした図の上で、各点がどのような相に属するか示したのが相図であり、例えば、 H_2O では固体や液体、気体のような状態を基準にして相を記述すると図 1 が相図になります。この相図は、相境界、臨界点、三重点^{*7}などによって特徴づけられます。相境界は各相の間の境界であり、図 1 の固体、液体、気体の相を分ける線の部分に対応します。相境界を横切って熱力学変数をゆっくりと変化させると、相が急激に変化します。例えば、水の場合、1 気圧の圧力のもとでは摂氏 100 度で液体が気体、あるいは気体が液体に変化します。このように、考えている系の相が別の相に変化するような現象を総称して相転移と呼びます。相境界は臨界点で終わって続かないことがよくあります。この臨界点では 2 つの相が区別できなくなり、物質は異常な性質を示します。この臨界点で表れる相転移である連続相転移、臨界現象が今回主に扱っていく対象であり、物性物理で非常に盛んに研究されてきた現象です。

^{*1} 物質を構成するフェルミオンの素粒子はクォークとレプトンに大きく分けられ、それぞれ二系列、三世代ずつの計 6 種類が発見されています。原子はその中心にある原子核とその周りをまわるレプトンの電子からなり、原子核はクォークで構成されたハドロンである陽子や中性子が核力によって集まってできています。

^{*2} 詳しくは量子物理学班の解説などを参照してください。

^{*3} 実際に孤立系がある初期状態のもと量子力学などに従い熱平衡化するかどうかという問題はさまざまな研究がなされている難しい問題のようです。

^{*4} ここでエントロピーって何?となった方は付録の A.1 をみてください。

^{*5} 熱力学の変遷、歴史については山本義隆さんの「熱学思想の史的展開」に詳しく解説されています。

^{*6} 相の境界などでは複数の相が共存することもあります。

^{*7} 三重点は 3 つの相が同時に存在する点です。 H_2O であれば氷、水、水蒸気という 3 つの相が共存する温度 $T = 273.16 \text{ K}$ (摂氏 0.01 度)、圧力 $p = 0.61 \text{ kPa}$ の状態がこれにあたります。

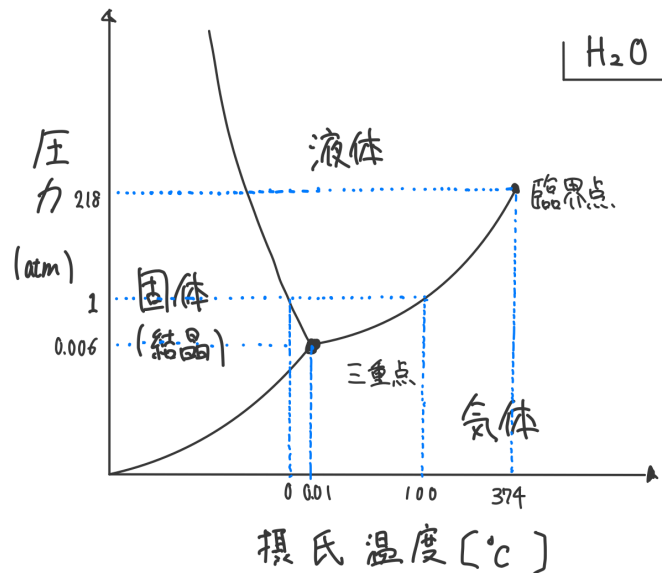


図1 H₂Oの相図の概略 便宜のために若干図での振る舞いは誇張している箇所があることに注意してください。

2 相転移

2.1 相転移とは

introduction では、定性的に相転移を導入しましたが、ここでは従来の相転移^{*8}を熱力学関数を通してもう少し定量的にみていきます。ある熱力学変数の組を基準に系^{*9}を考えたい場合、重要となってくる概念に自由エネルギーというものがあります。例えば、系のヘルムホルツの自由エネルギー F は

$$F = U - TS \quad (U \text{ は系のエネルギー、} T \text{ は系の絶対温度、} S \text{ は系のエントロピー}) \quad (1)$$

で与えられます。^{*10}有限の温度で体積を一定にしたもとでは、このヘルムホルツの自由エネルギーが最小になる状態が熱平衡状態で実現されます。式(1)をみればわかるように、有限温度ではエネルギーとエントロピーの両者を考える必要が出てきます。エネルギーが低い状態とエントロピーが高い状態の競合として起こるのが熱ゆらぎによる相転移です。^{*11}一方で、体積 V ではなく制御しやすい圧力 p をもとに考えることにした場合、ギブズの自由エネルギー G

$$G = U - TS + pV \quad (4)$$

^{*8} これは量子相転移、トポジカル相転移や非平衡相転移のようなことは考えないということです。

^{*9} 自然界から考察の対象とする注目する部分を抜き出したものを物理学では系と呼びます。

^{*10} 正確にいうと、後で出てくるギブズの自由エネルギーもそうですが、熱力学においては熱平衡状態で自由エネルギーは定義されており、Legendre 変換によって自由エネルギー間の関係は記述することができます。ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F(T, V, N) = \min_S \{U(S, V, N) - TS\} \quad (2)$$

のようになります。(, ,) の中身は自由エネルギーを与える熱力学変数の組です。 $\min_S$ は S を動かして最小になるようなものを取ることを意味しています。このように変換することで熱力学関数(自由エネルギー)のような凸関数では情報を失わずに、引数となる変数を変更することができます。後で登場するギブズの自由エネルギーもこれと合わせて

$$G(T, P, N) = \min_V \{F(T, V, N) + pV\} \quad (3)$$

のように定義されます。Legendre 変換については参考文献[3][5]などを参照してください。

^{*11} 参考文献[9]にあるように「相転移現象は極簡略的に考えれば、秩序化を促す協力的相互作用とそれを妨げるゆらぎの競合のバランスに生ずる」ものだと捉えられます。今回扱う相転移ではゆらぎを引き起こすのは、温度が高くなるにつれて大きくなる熱ゆらぎです。

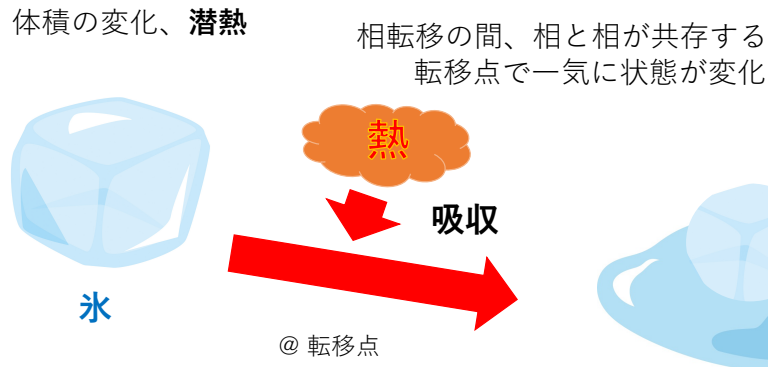


図2 氷から水の状態変化 (融解) のイメージ

が用いられます。有限の温度で圧力を一定にしたもとでは、このギブズの自由エネルギーが最小になる状態が熱平衡状態として実現されます。以下の相転移の分類ではこのギブズの自由エネルギーが用いられます。従来の相転移では、ギブズの自由エネルギーの温度や外場に関する1次微分または高階微分に不連続性や発散が現れます。この相転移の起こる温度を**転移温度**といいます。外場や他の熱力学変数の変化によっても生じることから、一般的には**相転移点**、**転移点**といいます。転移点において、ギブズの自由エネルギーの1階微分^{*12}が不連続になるときを**1次相転移**または**不連続相転移**、2階微分以上に不連続性ないし発散が起こるとき**連続相転移**と呼びます。そのなかでも、今回主に扱うのは2階微分で不連続性、発散が起こる場合の**2次相転移**とよばれるものです。

2.2 一次相転移

ここでギブズの自由エネルギーの1次微分に相当する体積やエントロピー^{*13}で不連続性が見られる一次相転移について簡単に触れることにします。この一次相転移には、私達の生活で身近なH₂Oの**凝固**、**融解**、**蒸発**などが含まれています。具体的に、氷の融解を考えてみましょう。転移点において、氷(固体)の相が水(液体)の相に変化するとき、氷は熱(融解熱)を吸収して水になります(図2)。この融解熱や蒸発のときに必要な気化熱を総称して**潜熱**といい、このような熱のやり取りが一次相転移には必要になってきます。一次相転移の状態変化で必要になってくる熱 Q は

$$Q = T\Delta S \quad (T \text{ は絶対温度, } \Delta S \text{ は遷移する状態間のエントロピー差}) \quad (7)$$

と表され、転移点でそれぞれの相のエントロピーが異なり、不連続性があることを反映したものです。また、氷と水では密度が異なることからわかるように、相転移の間で体積の変化 ΔV が存在します。このように、転移点で相と相が共存し、一気に状態が急激に変化することが一次相転移の特徴です。

^{*12} これは体積やエントロピー、磁化などが相当します。

^{*13} これらはギブズの自由エネルギーの1次微分として、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S(T, p, N) \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V(T, p, N) \quad (6)$$

のように与えられます。ここで、左辺の下添字は、これらの熱力学変数を一定にしながら微分するという意味のものです。 $(T$ は系の温度、 N は系の全粒子数、 p は系の圧力を表しています。)

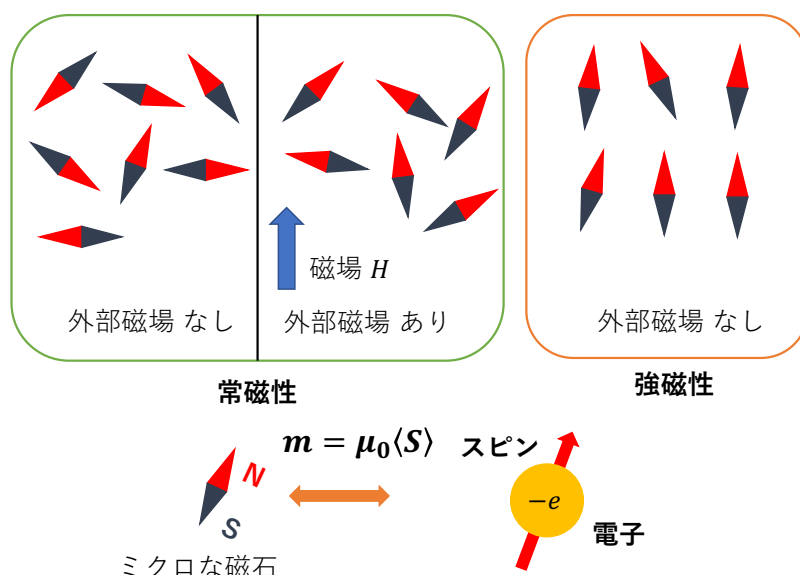


図3 常磁性と強磁性のマイクロなイメージ。スピンをマイクロな磁石としてみなしています。

2.3 連続相転移と対称性の破れ

多くの連続相転移では、一次相転移ほど相転移点で急激に状態が変化することではなく、相転移の前後でゆっくりと連続的に状態が変化しますが、転移点の前後で対称性が変化していることがその特徴としてあげられます。相転移間の2相のうちの一方の相の対称性は相対的に高く、他方の相の対称性は低いのです。^{*14}

低温にしていくと常磁性^{*15}から強磁性^{*16}に転移する常磁性-強磁性相転移を例にしましょう(スピンや物質の磁性については付録A.2を見てください)。常磁性と強磁性のマイクロなイメージは図3のようになっています。外部磁場があるときは磁場とスピンの相互作用によって磁場の向きにスピン(マイクロな磁石の方向)がおおよそ揃う傾向が存在します。しかし、外部磁場がないときを考えてみると、常磁性ではさまざまな方向にスピンが向いていてスピンの方向に特殊な向きがない(回転対称性がある)のに対して、強磁性では、スピンが揃っていた方が安定であり一方向にスピンが向いている(常磁性体では存在した対称性が破れている)ことがわかります。このように外部磁場がなくとも^{*17}磁化^{*18}が0でない有限の値をもつとき、これを自発磁化と呼びます。群論を知っていれば、これは常磁性体ではマクロにSO(3)の回転対称性があり、その対称操作に対して不変であるのに対して、強磁性体ではSO(3)の対称操作による不変性はなく部分群の対称操作に対してのみ不変であるということから理解できます。一般には磁気相転移を起こす物質での相互作用自体には、特殊な方向というものはありません。このように相互作用を記述するモデル自体は対称性を有していても、実現される安定な状態がもともと持っている対称性を破っている現象を、**対称性の自発的破れ**と呼びます。これは素粒子物理などでも非常に重要な概念です。

^{*14} この解説PDFでは触れませんが、臨界現象では、あらゆるスケールのゆらぎが同時に発生し、系のマイクロな局所的変数の相関がおおよそ目安の距離である相関距離が臨界点で発散することも非常に重要な性質の一つです。

^{*15} 外部磁場が無いときにはマクロに磁石の性質(磁化)を持たず、磁石を近づけるとわずかにひきつけられるような物質の性質。

^{*16} 物質内のマイクロな磁石(電子のスピンに対応)が外部磁場の方向に揃う傾向が非常に強く、磁石に強くひきつけられる物質の性質。外部磁場がなくとも磁石の性質(磁化)が存在します。

^{*17} 正確には外部磁場の大きさを限りなく小さく0に近づけた状態で、外部磁場が完全に無いわけではないです。しかし、外部磁場による安定化の効果は明らかに無視でき、ほぼ磁場がない空間的な対称性をもった状況として捉えられます。

^{*18} 今回の場合は、スピンの熱平衡状態での期待値にスピン一つの磁気モーメントをかけたもの。磁化がノンゼロの値をもつと磁石の性質をおびることになります。

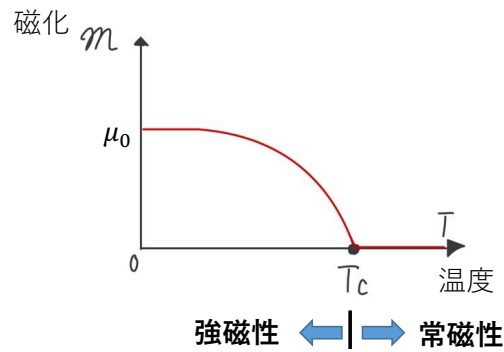


図 4 横軸を温度、縦軸を磁化としたときの磁気相転移のイメージ

一般に、対称性の自発的破れを記述し、対称性が破れるとその値が 0 でなくなるような量を**秩序変数**もしくは**秩序パラメータ**と呼びます。常磁性-強磁性転移の例では磁化がこれにあたります。図 4 のように秩序パラメータである磁化 m の振る舞いによってこの磁気相転移は記述することができます。一般的に、対称性の自発的破れを伴う相転移では、対称性が破れていない相を**無秩序相**、破れている相を**秩序相**と呼び、秩序パラメータが 0 であるかどうかで区別することができます。^{*19}このような秩序相と無秩序相の間の相転移を**秩序無秩序転移**と呼びます。秩序パラメータは対称性が破れる転移点近傍において非常に小さいとみなせ、かつ系の重要な情報を担っているため、ランダウ理論においては Landau の擬自由エネルギーの引数になり、実現される状態での値がゼロからノンゼロに変わることによって相転移が起きたとみなせます。

2.4 Ising 模型

磁気相転移を記述できるようなミクロなモデルを考えてみましょう。このようなモデルとして非常に汎用性が高く有名なものが Ising 模型です。^{*20}Ising 模型については物性班の「[相転移と臨界現象 ~Ising 模型を題材に~](#)」という記事も参考になると思うので是非ご覧ください。

絶縁体の強磁性体を考えるために、結晶中の各々の原子が一つずつ不対電子を持っていて、これらの電子は結晶にある原子の上に束縛されており、スピンの自由度だけをもっているとします。ここで、磁気相転移のような振る舞いを調べるために、隣り合ったスピン同士を揃えようとする相互作用が働いているとしてみましょう。モデルとして図 5 のような一辺が L の d 次元立方格子のそれぞれの格子点にスピンが局在しており、全格子点の数が $N = L^d$ となるような場合を考えます。^{*21}格子点 i のスピンを表すスピン変数 $S_i = \pm 1$ とし、スピンの上向き (up) のとき +1、スピンの下向き (down) のとき -1 をとるものとし

^{*19} 対称性が破れている相は、大抵の場合、エントロピーによる乱雑さによる安定化にエネルギーによる安定化が打ち勝ち、性質の揃った状態になることで秩序があるとみなすことができます。

^{*20} 参考文献 [7] にあるとおり、Ising 模型は実在の磁性体のモデルとしては全く忠実ではない単純化されたモデルですが、強磁性体での相転移の本質をみるためには極めて優れたものになっています。

^{*21} スピンがどのように局在しているか、その幾何学的状況を指定することは、非常に重要です。後で見るように次元によってそもそも相転移が起こるか起こらないかなどの状況が変わってきたり、反磁性の場合ではその幾何学的状況によってフラストレーションが生じ面白い物理が見られたりします。フラストレーションについては参考文献 [8] などを参照してください。

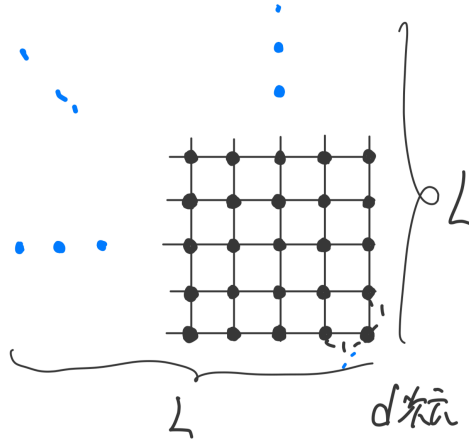


図5 一辺が L の d 次元立方格子のイメージ

す。^{*22}ここでこの系を記述する Hamiltonian を次のように与えます。^{*23}

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j - \mu_0 \sum_{i=1}^N h \cdot S_i \quad (8)$$

ここで $\langle i,j \rangle$ は最近接のペアで和を取ることを表し、 μ_0 はスピン一つの磁気モーメントを表す定数、 h は外部磁場としています。第一項はスピン間の交換相互作用^{*24}、第二項は外部磁場 h とスピン磁気モーメントの相互作用を表す項です。

ここで、

$$-JS_i \cdot S_j = \begin{cases} -J & (S_i = S_j \text{ スピンの方向が揃っているとき}) \\ J & (S_i \neq S_j \text{ スピンの方向が揃っていないとき}) \end{cases} \quad (9)$$

より $J > 0$ であれば低温においてスピンの揃いやすい強磁性体の性質を再現できることが分かります。^{*25}

このモデルでは、互いに隣り合ったスピンのみが相互作用し、その相互作用の影響が隣から隣へと伝わることで、間接的にスピン同士が影響を及ぼしているようになっています。

2.5 秩序パラメータと長距離秩序

2つ前の小節で秩序無秩序転移や秩序パラメータというものを導入しましたが、ここではもう少し詳しくみていくことにしましょう。秩序無秩序転移の中でも常磁性-強磁性転移においては磁化が秩序パラメータになるのです。

磁化 m は数式で表すと素朴には次のようになります。

$$m := \left\langle \frac{1}{N} \sum_j \mu_0 S_j \right\rangle \quad (10)$$

^{*22} このようにスピン変数が離散的な値で1成分しかとらないとするのが Ising 模型の特徴です。これは実際の磁性体で考えてみると、スピンの向く方向が上向き、下向きになる傾向が非常に強い（それ以外の方向に向く傾向が相対的に弱い）ということである。なんらかの異方性をもった強磁性体ということになります。このように異方性があっても上向き、下向きという $\mathbb{Z}_2$ の対称性は破れていないので対称性の自発的破れという機構が使えます。複数成分をもつベクトルスピンを考え、ベクトルの大きさが一定で向きは任意とした XY 模型（2成分）や Heisenberg 模型（3成分）などには連続対称性があり、Ising 模型のような離散系にはない振る舞いが得られます。詳しくは参考文献 [2] などを参照してください。

^{*23} Hamiltonian がわからない人は、エネルギーを与える式のように考えてもらえれば良いです。

^{*24} スピンが揃う傾向を有したり、逆に反並行になりやすい傾向を有するのはこの相互作用が原因です。このような交換相互作用の背景には量子力学的効果があります。詳しくは参考文献 [8] などを参照してください。

^{*25} 逆に $J < 0$ とすると反強磁性体のモデルになります。

上のように磁化は、ミクロな格子に局在しているスピン変数に対してマクロな領域 (ミクロに見れば非常に大きな領域) で和をとり格子数で割ったものの期待値として定義されているのです。

常磁性、強磁性の区別で問題になるのは、外部磁場 h が 0 とみなせるとき磁化 m がゼロであるかどうかということになります。外部磁場 h が存在すると Hamiltonian の $-\mu_0 \sum_{i=1}^N h \cdot S_i$ の項によって、スピンの安定な方向が存在しスピンのもつ対称性を破る効果がありますが、外部磁場 h がなければ対称性が Hamiltonian の時点では破れていないことが分かります。マクロな物理量である磁化 m を求めたいので、ミクロには原子 (格子) が無限にあるとして熱力学極限 $N \rightarrow \infty$ および先程述べた磁場 $h \rightarrow 0$ の極限を考えるのですが、ここで重要になってくるのが極限のとり方です。ミクロな力学に関する情報からマクロな系の性質を求める統計力学^{*26}では

$$m = \lim_{h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{N} \sum_j \mu_0 S_j \right\rangle_{N,T} \quad (11)$$

のように磁化 m を計算する必要があります。^{*27} この極限を逆にして、 $\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{h \rightarrow 0}$ のようにするとこの量は必ず 0 になってしまいます。^{*28} 本質的に、相転移を議論するためには熱力学的極限が重要で、先に熱力学的極限を取る必要があるのです。

先述した、先に熱力学的極限をとり、その後に系にかけている外場 h を 0 にして秩序パラメータを求めて議論する方法では、対称性を破る外部磁場の存在を仮定し極限をとることで計算していますが、このような人工的な外場 h を導入せずとも本来は秩序は存在しているはずです。それを表現するのが長距離秩序です [14]。例えば、格子上のスピン系である強磁性 Ising 模型を例にすることになると、格子のサイト i と j の距離を r_{ij} として、秩序パラメータである磁化 m のミクロな対応物であるスピン変数 $\mu_0 S_i$ を用いた

$$\langle \mu_0 S_i \mu_0 S_j \rangle$$

上記のような期待値 (熱平均) で表現される相関関数が、 $\lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} \langle \mu_0 S_i \mu_0 S_j \rangle$ という極限でノンゼロの値に収束するときに長距離秩序が存在するといいます。長距離秩序が存在するとき、全空間にわたって秩序が保たれていると考えられます。あとで臨界指数を考える際に、連結相関関数

$$G(r_{ij}) = \langle \mu_0 S_i \mu_0 S_j \rangle - \langle \mu_0 S_i \rangle \langle \mu_0 S_j \rangle$$

を考えることになりますが、この量はスピンの間の相関の指標となり、ノンゼロの値をとるときに相関があるとみることができます。スピンの相関自体は遠方になればなるほど弱まり、 $\lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} G(r_{ij})$ の極限を取ると必ず連結相関関数は 0 になります。

秩序パラメータとあわせて長距離秩序を考えるために、あえて外部磁場 h の存在を仮定し、外部磁場 $h \rightarrow 0+$ という極限をとって相関関数を計算することにしましょう。すると、

$$\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} \langle \mu_0 S_i \mu_0 S_j \rangle = \left(\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \mu_0 S_i \rangle \right) \left(\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \mu_0 S_j \rangle \right) = m^2 \quad (12)$$

^{*26} 統計力学は、参考文献 [13] の言葉を借りれば

「任意のマクロな系の平衡状態のマクロな性質を、系のミクロな力学に関する情報にもとづいて計算することを (原理的に) 可能にしてくれる」ミクロな側の理論的な枠組みです。

この記事では主に統計力学のカノニカル分布の枠組みを使っています。カノニカル分布って何? となった方は付録 A.3 をみてください。

^{*27} 極限を取るまで外部磁場 h は 0 とはしていません。

^{*28} 熱力学的極限のような極限的な状況を考えることで統計力学で計算される自由エネルギーに特異性が生じているため、磁化 m がゼロになっており、そのような極限を考えないと自由エネルギーの解析性が良いままで、対称性によって自由エネルギーから計算される磁化のような量は 0 になってしまうというのが概要です。

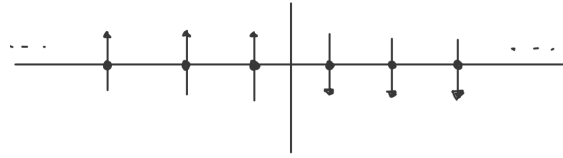


図 6 1 次元の Peierls の議論においてスピンの向きがある点の間を境にして変わるような状況

となります。途中で、無限遠離れているとスピン間の相関が 0 になることを用いました。このように秩序パラメータがノンゼロであるとき、長距離秩序が存在することが分かります。

2.6 Peierls の議論

式 (8) の Hamiltonian で記述される強磁性 Ising 模型 ($J > 0$) において、相転移における次元の影響や長距離秩序の存在の有無が、エネルギーとエントロピーのバランスによって決まってくることがわかる直観的な議論として Peierls の議論があります。この小節では、Peierls の議論について簡単に紹介します。なお、ここでは磁場は十分小さいものとして式 (8) の第二項の影響は考えません。

まずは 1 次元 Ising 模型を考えてみましょう。1 次元 Ising 模型では長距離秩序が有限温度では存在しないことが知られています。具体的に長さ L の一次元鎖上の Ising 模型を考えることにします。まずは、絶対零度の場合を考えると、この場合はエネルギーが最小の状態 (基底状態) が実現されるため、スピンが一律に揃い、すべて上向きまたは下向きの状態になっています。磁場が無視できるほど小さく正だとするとスピンは上向きに揃います。ここで温度を上げると、スピンの熱ゆらぎが生じ、図 6 のようにところどころでスピンの向きが反転する箇所が出始めると考えられます。ここである点を境にスピンの値が反転している状態にある系の安定性を、スピンが全体で揃った状態にあるときとの自由エネルギーの差 ΔF をもとに考えてみましょう。スピンが揃っていない近接したペアが一つできることになるので、2 対の近接したスピンが揃っているときと揃っていないときのエネルギーの差を考えればエネルギーは $2J$ 増えていることがわかるでしょう。一方でどこをスピンが反転する境にするのか選ぶ自由度が大雑把に N あるため、エントロピーは $k_B \ln N$ 増えます。このために自由エネルギーの変化としては全体で

$$\Delta F = 2J - k_B T \ln N \quad (13)$$

のようになります。第二項はマクロな系を考えて熱力学的極限 ($N \rightarrow +\infty$) をとると、 $\Delta F \rightarrow -\infty$ となります。これが物理的に意味することは、1 次元 Ising 模型では全てのスピンが同じ方向を向くような強磁性状態は不安定であり、長距離秩序が存在しないということです。

同様の議論を 2 次元の強磁性 Ising 模型において行ってみましょう。二次元系で、全てのスピンが上向きの配位の中に、スピンが下向きの領域 (島) ができたとします。この島の周囲の長さを l としましょう。このような島を作るのに有するエネルギーは、上向きスピンと下向きスピンの境界となる部分の長さに対応し、 $2Jl$ と求めることができます。一方、エントロピーを求めるにはこのような島の作り方を考える必要があります。この島の作り方の場合の数をおおまかに見積もってみましょう。一つずつ進みながら長さ l の輪のように進むことを考えると、進み方としては直前の場所に戻るものを除くと 3 通りあることから、スタートする点を固定して考えれば、大胆な近似ではあるものの約 3^l 通りの輪の作り方がありことがわかります。ここでスタートの点を移動させることも考えれば約 $3^l N$ 通りあると最終的にみなせます。^{*29} エント

^{*29} 今回はエントロピーの評価をしており、場合の数に対数をとったものとしてエントロピーは表れるので、ざっくりとしたオーダーの評価でもある程度意味があります。

ロピーは島の大きさ (周囲の長さ) を十分大きくとったときを考えて

$$S \simeq k_B (l \ln 3 + N) \sim k_B l \ln 3 \quad (14)$$

となります。こうして、自由エネルギーの増加分 ΔF は、

$$\Delta F \simeq l (2J - k_B T \ln 3) \quad (15)$$

となります。よって、おおまかに温度が $T_c = 2J/(k_B \ln 3)$ より小さければ強磁性状態はスピンの反対向きの島の生成に対して安定であり、大きければ不安定であることが予想されます。

Peierls の議論は、空間の次元が相転移の有無や様子を決定する大事な要素であることを示しています。この議論では、スピンの状態が異なる境界 (ドメイン壁) を考えていました。 d 次元の系において、ドメイン壁の次元は $d - 1$ 次元となり、島の大きさを l とすると、エネルギーの増加分は l^{d-1} に比例する形となります。これが $d = 1$ の場合は、境界が点になることから定数となり、エネルギーの増分に比べてエントロピーの増加による安定の効果のほうが大きいため、強磁性の状態が有限温度ではできなくなります。これが Ising 模型における 1 次元の特殊性です。一般に、熱ゆらぎの効果は低次元で大きく秩序状態が壊れやすくなり、ある次元以下では転移温度 T_c はゼロとなります。 $T_c > 0$ から $T_c = 0$ に移行する次元 d_{lc} を下部臨界次元といい、Peierls の議論からわかるように強磁性 Ising 模型では $d_{lc} = 1$ となります。

2.7 臨界指数と普遍性

Ising 模型は実際の磁性体のモデルとしては全く忠実ではない単純なモデルですが^{*30}、このようなモデルが非常に盛んに研究される背景として普遍性があります。これから、ざっくりと相転移で現れる普遍性について説明します。

相転移が生じる状況は系によってさまざまですが、相転移が起こる臨界点付近の臨界現象を観測すると、一見まったく異なる系であっても、異なる物理量の間に非常に似通った関係が見られることがあります。ここで鍵となってくるのが臨界指数です。臨界指数とは以下のように、臨界点付近の熱力学量の臨界点からのずれ $|T - T_c|$ の依存性によって定義される量です。ここでは強磁性 Ising 模型の状況で出てくる臨界指数を具体的に記載します。(微分) 磁化率 $\chi = \frac{\partial m}{\partial h}|_{h=0}$ ^{*31}、定圧比熱 C_p 、磁化 m において、

$$\begin{aligned} \chi &\propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad (T > T_c), & |T - T_c|^{-\gamma'} \quad (T < T_c) \\ C_p &\propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad (T > T_c), & |T - T_c|^{-\alpha'} \quad (T < T_c) \\ m &\propto |T - T_c|^\beta \quad (T < T_c) \\ m &\propto |h|^{1/\delta} \quad (T = T_c) \end{aligned}$$

のように臨界指数 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ が定まっています。この α の関係は臨界点付近の振る舞いとして主要な項で臨界点からのずれと熱力学量の関係をみているだけであることに注意が必要です。ここでは強磁性体の場合に関して臨界指数がどのようになっているか例示しましたが、一般には t を臨界点からのパラメータのずれとして、

- (外場がない極限での) 比熱の温度依存性

$$C \propto |t|^{-\alpha}$$

^{*30} とはいっても Ising 模型を厳密に計算するのは難しく、1, 2 次元は外部磁場がない場合では厳密解が知られていますが、3 次元になると厳密解は知られていません。3 次元 Ising 模型は共形場の理論とそれに基づく共形ブーストラップの方法によって現在でも研究が行われているようです。

^{*31} これは注目する系で温度などの環境を磁場以外一定にしなが、外部磁場を 0 から少し動かしたときの磁化の変化率 (応答) を表しています。

- (外場がない極限での) 秩序相における秩序パラメータ η の平衡値 (期待値) が 0 に収束する振る舞い

$$\eta \propto |t|^\beta \quad (\beta > 0)$$

- 外場 h に対しての秩序パラメータ η の応答を表す感受率の変化法則^{*32}

$$\chi \propto |t|^{-\gamma} \quad (\gamma > 0)$$

- 臨界点における秩序パラメータ η の外場 h への応答

$$\eta \propto |h|^{\frac{1}{\delta}}$$

のような形で定義されます。臨界指数は距離 r だけ離れた点での相関を表す連結相関関数 $G(r)$ を定義すると、他にも臨界指数 ν や ζ などが定義されます。^{*33} 普遍性はこのような臨界指数が異なる系で同じ値をとることに最も顕著に現れます。例えば、introduction で話をしたような気液相転移と今までみてきた磁性体における強磁性-常磁性転移の臨界指数がそのすべてにおいて非常に近いことが報告されています (参考文献 [2] より)。

通常、多体系のモデルはその要素数などから基本的に厳密に解くことは不可能であり次の節で紹介する平均場理論、平均場近似を用いて解析することが多いです。平均場近似を用いて臨界指数を計算すると、異なる系でもその値が似通っていることがわかるのですが、この事情を明らかにしたのがこの記事のゴールであるランダウ理論です。ランダウ理論の視座にたつと、臨界変数の値は系のミクロな詳細にはよらず、系の対称性などいくつかの基本的な要素から決まります。このようなことから基本的な要素が共通し、臨界指数が似通った値をとる **普遍クラス** というものが定義され、さまざまな系が普遍クラスによって分類されることになります。この普遍性があるために、物性物理・統計力学では、対象の系を記述するのに最も本質的なものは何かという視点から多くの単純化を行い、対象の系と同じユニバーサリティクラスに属するような **有効理論** を作ります (Ising 模型などがまさにこの例です!)。その理論や模型を調べることで現実の対象とする系のマクロな情報を得ることができるのです。

さらに、臨界指数に関しては非自明ないくつかの関係式が一般的に成り立つことが分かっています。例えば、臨界指数 α 、 β 、 γ に関して、

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (19)$$

という **スケーリング等式** を満たすことが知られています。実際、後述する表 1 において平均場近似の値であっても厳密解であってもこれを満たすことは確認できます。このような臨界指数の間に成り立つ等式は一般には証明されていませんが、**スケーリング仮説** を仮定することによって説明することが出来ます。詳しくは参考文献 [4] や [2] をみてください。

^{*32} 臨界点付近では秩序パラメータの揺らぎがさまざまなスケールに渡って支配的になり、異常に増大することが知られています。一般に揺らぎと応答には対応関係があることが知られており、臨界点付近で外場に対する秩序パラメータの応答が発散する ($\gamma > 0$) ことになります。

^{*33} 例えば強磁性 Ising 模型の場合であれば、連結相関関数を $G(r) = \langle \mu_0 S_i \mu_0 S_j \rangle - \langle \mu_0 S_i \rangle \langle \mu_0 S_j \rangle$ とすると (r_{ij} を r と省略しています。)、

$$G(r) \propto r^{-\tau} e^{-r/\xi} \quad (T \neq T_c) \quad (16)$$

$$\xi \propto |t|^{-\nu} \quad (T > T_c) \quad |t|^{-\nu'} \quad (T < T_c) \quad (17)$$

$$G(r) \propto r^{-d+2-\zeta} \quad (T = T_c) \quad (18)$$

のようになります。臨界指数 ζ に関しては η とする場合が多いようですが、ランダウ [1] での説明にならい、 ζ としています。

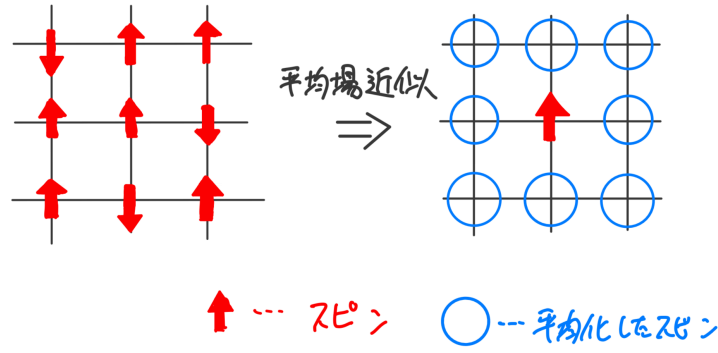


図7 Ising 模型での平均場近似のイメージ

3 平均場理論

3.1 平均場理論のモチベーション

相転移・臨界現象を理論的に調べていくには、Ising 模型のような模型を統計力学にもとづき解析し、熱力学的変数の振る舞いを求めることが求められます。しかし、現実的な系において統計力学の分配関数を計算したりするのはその要素数などから基本的に不可能であり、近似を用いて現象の本質を記述することが求められます。近似の手法として最も基本的なものがこの節で取りあげる**平均場近似**、**平均場理論**です。

3.2 Ising 模型と平均場理論

平均場理論を Ising 模型に対して適用することで、具体的に平均場理論の考え方を見ていきます。平均場理論では、すべての自由度に注目することをやめ、一つの自由度のみに着目し、それと相互作用する周りの自由度を平均値 (期待値) でおきかえて**平均場**の効果として取り込みます。Ising 模型の場合は、図 7 のように一つのスピンを考えて、周りのスピンを平均値で置き換えます。これによって、分配関数の計算において N 個のスピンの up と down の状態を考え 2^N 個の状態で和を取らなければならなかったのに対して、必要な和の数が 2 となり、簡単に計算できるようになります。

まずは、Ising 模型の Hamiltonian

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j - \mu_0 \sum_i h \cdot S_i \quad (20)$$

において、

$$S_i = \langle S_i \rangle + (S_i - \langle S_i \rangle) = \psi + \delta S_i \quad (21)$$

のように S_i をスピン変数の期待値 $\psi = \langle S_i \rangle$ と、その周りのゆらぎ $\delta S_i = S_i - \psi$ に分けます。ここで、一つのスピんに注目して相互作用する周りのスピンをゆらぎを考えずにスピン変数の期待値 ψ で置き換えると、格子点 i における局所的な Hamiltonian は近似的に

$$H_i = -Jz\psi S_i - \mu_0 h \cdot S_i \quad (22)$$

のように表せます。 z はある格子点に着目したときの最近接格子点の個数 (**配位数 (結合数)**) を表します。今回の場合は、 $z = 2d$ です。上の式はまわりのスピンの持つ磁化が外部磁場と同様な形で S_i への**有効磁場**として働いていることを表しています。このような局所的な Hamiltonian H_i によって全系の Hamiltonian を記述しようとすると、ある問題が生じます。 $\sum_i H_i$ とすれば、すべての格子点に対する局

所的な Hamiltonian を足したものになるのですが、これだとペアを二重にカウントしていることになるのです。

ここで別の方法を導入してみます。式 (20) において、ゆらぎの 2 乗を無視する近似を行うことにすると、

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (\psi + \delta S_i) \cdot (\psi + \delta S_j) - \mu_0 \sum_i h \cdot S_i \quad (23)$$

$$\sim -J\psi^2 N_B - Jm \sum_{\langle i,j \rangle} (\delta S_i + \delta S_j) - \mu_0 \sum_i h \cdot S_i \quad (\text{ここで } N_B \equiv \sum_{\langle i,j \rangle} 1 \text{ としました。}) \quad (24)$$

のように評価できます^{*34}。ここで式 (24) の第二項について具体的にある格子点 k の δS_k が表れるのは配位数 z 分であることに注意しましょう。

$$H \sim -J\psi^2 N_B - J\psi z \sum_i \delta S_i - \mu_0 \sum_i h \cdot S_i \quad (25)$$

ここから $\delta S_i = S_i - \psi$ の関係を用いることにすると、

$$H \sim -J\psi^2 N_B - J\psi z \sum_i (S_i - \psi) - \mu_0 \sum_i h \cdot S_i \quad (26)$$

$$= N_B J\psi^2 - (J\psi z + \mu_0 h) \sum_i S_i \quad (27)$$

のように評価できます。これは先程の $\sum_i H_i$ と定数項を除けば等しく、 $\sum_i H_i$ のペアによる重複を定数項によって補正したものになっているとも捉えることができます。ここで出てきた定数項はエネルギーを考えるとときには重要になってきますが、他の物理量の期待値を求めるときには、それぞれの状態でのエネルギーの違いが重要になってくるために結果的には考えなくてよくなります。その意味でここで紹介した 2 つの近似は等価といえます。

3.3 自己無撞着方程式

ここまでの Hamiltonian の近似を通して、異なるスピン間の相互作用が顕には消えており、各 S_i を独立に扱うことができるため、多自由度の問題が近似ではあるものの一自由度の問題に帰着される形になっています。ただし、ここで注意しないといけないのが、 ψ はスピン変数の平均値として定めた量であり、この値を求めなければ話は閉じないことです。空間的な一様性から $\psi = \langle S_i \rangle$ であるとみなせるので、ここから

$$\psi = \frac{\sum S_i \exp(-H/k_B T)}{Z(T)} \quad (28)$$

$$= \frac{\sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} S_i \exp(-H/k_B T)}{\sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \exp(-H/k_B T)} \quad (29)$$

$$= \frac{\sum_{S_i=\pm 1} S_i e^{(J\psi z + \mu_0 h) S_i / k_B T}}{\sum_{S_i=\pm 1} e^{(J\psi z + \mu_0 h) S_i / k_B T}} \quad (30)$$

$$= \tanh \left(\frac{J\psi z + \mu_0 h}{k_B T} \right) \quad (31)$$

により ψ が決定できます。ここから顕に d 依存性を書くことにすると、

$$\psi = \tanh \left(\frac{2J\psi d + \mu_0 h}{k_B T} \right) \quad (32)$$

^{*34} 今回は最近接格子点の間のみ相互作用が働くとしているので N_B は格子上の最近接のペアの数と捉えられます。

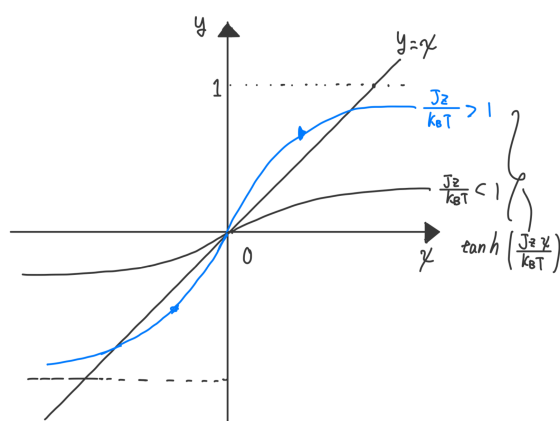


図 8 Ising 模型の平均場近似によって出てくる無撞着方程式を、 $y = \psi$ と $y = \tanh(Jz\psi/k_B T)$ の交点を求めることによって、グラフによってイメージする方法。 $Jz/k_B T > 1$ の場合には $y = \psi$ と $y = \tanh(Jz\psi/k_B T)$ の交点が $\psi \neq 0$ のところにも現れることが理解できます。

のようになります。この方程式は左辺が ψ なのに対して、右辺も ψ に依存していることから**自己無撞着方程式**と呼ばれます。

上のような無撞着方程式を、外場がない場合に対して考えることで臨界温度 T_c を求めます。図 8 のようにグラフで考えることにし、 $y = \tanh(Jz\psi/k_B T)$ の ψ に対しての振る舞いを考えることにすると、 $Jz/k_B T > 1$ のとき、 $\tanh(Jz\psi/k_B T)$ の原点における傾きが 1 より大きくなり、考えている無撞着方程式は $\psi \neq 0$ つまりは (磁化 m を $m := \mu_0 \psi$ として) $m \neq 0$ の解を持つようになります。これは、平均場近似では、臨界温度 $T_c = Jz/k_B$ 以下の温度で自発磁化が存在するような描像になることを表しています。

3.4 強磁性 Ising 模型の平均場近似での臨界指数

この小節では、強磁性 Ising 模型の平均場近似での臨界指数について簡単に導出方法をみていきます。熱・統計力学の計算が主になってくるので、計算を追いたくない、熱・統計力学をあまり知らない、結果だけ知りたいという人は表 1 を確認するだけで OK です。

表 1 強磁性 Ising 模型の臨界指数

臨界指数	平均場近似での値	1 次元 Ising 模型	2 次元 Ising 模型の厳密解	3 次元 Ising 模型
α	0	-	0 (log)	0.11008(1)
β	$\frac{1}{2}$	-	$\frac{1}{8}$	0.326419(3)
γ	1	-	$\frac{7}{4}$	1.237075(10)
δ	3	-	15	4.78984(1)

表 1 には平均場近似の結果に加えて、平均場近似を行わずに解いた場合どうなるかを 1 次元、2 次元、3 次元の場合にわたって書いています。^{*35}平均場近似は基本的にはゆらぎを無視した近似ですので、ゆらぎが支配的な低次元においては正しい臨界指数とはだいぶずれた値が出てくることになります。一方で、平均場

^{*35} Kavli IPMU の立川さんが 2020 年に行った駒場の講義「現代物理学」で Ising 模型の厳密解の話を取っており、学部 1, 2 年生向けということになっている講義の内容が HP で公開されているのでこれを見るのも面白いと思います。

理論の適用条件として、直観的には

$$(\text{平衡値、平均値からのゆらぎの大きさ}) \ll (\text{磁化の大きさ}) \quad (33)$$

のような関係が成り立っていることが要求されるわけですが、これを精緻化しうまく数式で表したものが **Ginzburg の基準** というもので、4 次元よりも次元が大きければ平均場近似によって臨界指数は正しく導かれることがわかっています。^{*36} 低次元のような揺らぎが支配的な場合の臨界指数を厳密解を使わずに導いていく方法として、**くりこみ群** という手法が知られています。詳しくは、参考文献 [2] などを読むと良いと思います。

3.4.1 臨界指数 β

臨界指数 β は $T < T_c$ の範囲において、

$$m \propto (T_c - T)^\beta \quad (34)$$

のように定義され、外部磁場 $h = 0$ において温度が臨界点に下から近づくにつれて磁化 m が 0 になる方向を記述します。ここから m の温度依存性をみるために、式 (31) の右辺を $\psi = 0$ 付近で $h = 0$ として展開することを考えます。

$$\psi = \frac{Jz}{k_B T} \psi - \frac{1}{3} \left(\frac{Jz}{k_B T} \right)^3 \psi^3 + \dots \quad (35)$$

$m \neq 0$ の解をここでは考えることになるので、上式の両辺を磁化 ψ で割り、 $\psi \sim 0$ のように ψ が十分小さい範囲で考えていることから ψ の 4 次以上の項を無視することにとすると、

$$1 \simeq \frac{Jz}{k_B T} - \frac{1}{3} \left(\frac{Jz}{k_B T} \right)^3 \psi^2 \quad (36)$$

のようになり、これを解くことにすると、

$$m \sim \mu_0 \sqrt{3 \frac{\frac{Jz}{k_B T} - 1}{\left(\frac{Jz}{k_B T} \right)^3}} \sim \mu_0 \sqrt{3 \frac{T_c - T}{T_c}} \quad (37)$$

のように評価することができる^{*37}ので、 $\beta = \frac{1}{2}$ となります。

3.4.2 臨界指数 γ

臨界指数 γ は、

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad (38)$$

のような形で定義されますが、 $T < T_c$ の領域と $T > T_c$ の領域で臨界指数が一致するのは若干非自明なので、2 つの場合に分けて計算する必要があります。まずは磁化率を求めるために式 (31) を磁場 h で微分しましょう。すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial h} &= \frac{\partial}{\partial h} \tanh \left(\frac{J\psi z + \mu_0 h}{k_B T} \right) \\ \chi &= \frac{\mu_0}{k_B T} (J\chi z + \mu_0) \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{J\psi z + \mu_0 h}{k_B T} \right) \right) \\ &= \frac{\mu_0}{k_B T} (J\chi z + \mu_0) (1 - \psi^2) \end{aligned} \quad (39)$$

^{*36} 正確には、4 次元でも平均場理論の臨界指数でよいことがわかっています。

^{*37} 最後の評価などはつまづきやすいですが、臨界点付近の振る舞いにしか興味がないので、 $\frac{Jz}{k_B T} \sim 1$ のように考えているという感じです。

これを解けば、

$$\chi = \frac{\mu_0^2 (1 - \psi^2)}{k_B T - Jz(1 - \psi^2)} \quad (40)$$

となります。

- $T > T_c$ の場合

このとき、自発磁化はできず $m = 0$ (つまりは $\psi = 0$) となります。ここから式 (40) を次のように変形します。

$$\chi = \mu_0^2 \frac{1}{k_B (T - T_c)} \quad (41)$$

よって、臨界指数 γ は 1 となります。

- $T < T_c$ の場合

このとき、臨界指数 β の計算を利用すれば、

$$\psi^2 \sim \frac{3(T_c - T)}{T_c} \quad (42)$$

であることがわかっているので、これを式 (40) に代入して、

$$\chi \sim \frac{\mu_0^2 \left(1 - \frac{3(T_c - T)}{T_c}\right)}{k_B \left(T - T_c \left(1 - \frac{3(T_c - T)}{T_c}\right)\right)} \quad (43)$$

$$\sim \frac{\mu_0^2}{2k_B (T_c - T)} \quad (44)$$

となり、たしかに臨界指数 γ は 1 となることを確かめることができます。

3.4.3 臨界指数 δ

臨界指数 δ は以下のように定義されます。

$$m \propto |H|^{\frac{1}{\delta}} \quad (45)$$

$T = T_c$, $h \neq 0$ の場合を考えることにします。磁場が小さいとき磁化も小さいため、

$$m = \mu_0 \tanh \left(\frac{J\psi z + \mu_0 h}{k_B T_c} \right) \quad (46)$$

の右辺を展開して高次の項を無視します。

$$m \simeq \mu_0 \left\{ \left(\frac{J\psi z + \mu_0 h}{k_B T_c} \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{J\psi z + \mu_0 h}{k_B T_c} \right)^3 \right\} \quad (47)$$

$$m \simeq m + \frac{\mu_0 h}{k_B T_c} - \frac{1}{3} \mu_0 \left(\frac{m}{\mu_0} + \frac{\mu_0 h}{k_B T_c} \right)^3 \quad (48)$$

$$\frac{\mu_0 h}{k_B T_c} \simeq \frac{1}{3} \mu_0 \left(\frac{m}{\mu_0} + \frac{\mu_0 h}{k_B T_c} \right)^3 \quad (49)$$

ここで臨界指数の定義から

$$h \propto m^\delta \quad (50)$$

であると考えられるので、これをもちいて、式 (49) はざっくりとオーダーで評価すると、

$$m^\delta \sim (m + m^\delta)^3 \quad (51)$$

となり、 m の最低次の項に注目すれば、 $\delta = 3$ が導かれます。

3.4.4 臨界指数 α

臨界指数 α および、臨界指数 α' を以下のように定義します。

$$C \propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad (T > T_c), \quad |T - T_c|^{-\alpha'} \quad (T < T_c) \quad (52)$$

外部磁場 $h = 0$ であるとき、自由エネルギーは、分配関数より

$$F = N_B J \psi^2 - N k_B T \ln \left(e^{\frac{J \psi z}{k_B T}} + e^{-\frac{J \psi z}{k_B T}} \right) \quad (53)$$

となります。これを利用してエントロピーは、

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (54)$$

$$= N k_B \ln (2 \cosh(\beta J \psi z)) + N k_B T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{k_B T} \right) \right] \frac{J \psi z (e^{\beta J \psi z} - e^{-\beta J \psi z})}{e^{\beta J \psi z} + e^{-\beta J \psi z}} \quad (55)$$

$$= N k_B \ln (2 \cosh(\beta J \psi z)) - N \frac{J \psi^2 z}{T} \quad (56)$$

内部エネルギー U は、

$$U = F + TS = N_B J \psi^2 - N z J \psi^2 = -\frac{1}{2} N z J \psi^2 \quad (57)$$

比熱 C は、

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{2} N z J \frac{\partial \psi^2}{\partial T} \quad (58)$$

のようになります。ここで

$$\psi^2 \sim \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \frac{3(T_c - T)}{T_c} & (T < T_c) \end{cases} \quad (59)$$

であることから

$$C \sim \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \frac{3}{2} \frac{N z J}{T_c} = \frac{3}{2} N & (T < T_c) \end{cases} \quad (60)$$

より、比熱は臨界点で不連続な変化をすることになります。臨界指数の定義に当てはめると、 $\alpha = \alpha' = 0$ のようになります。

4 ランダウ理論

4.1 ランダウ理論の概要

前節で扱った平均場理論は、ミクロな系の物理学の記述による Hamiltonian から、統計力学の枠組みを通してマクロな熱力学的性質を導く際に、多体の効果を平均場を導入して組み込み、ゆらぎを無視することによって、近似的に熱力学関数を求める方法でした。

ランダウ理論はそれに対して、微視的な模型から熱力学的関数を求めることを一旦やめ^{*38}、擬似的な自由エネルギーの一般形からスタートします。対称性を考察して主要な項を書き出した擬似自由エネルギーから自由エネルギーを導出し、秩序パラメータに着目して相転移を考えていきます。なお、この解説では簡単のために主に Ising 模型での磁性体の相転移を念頭に考えていきますが、ランダウ理論自体は (その拡張も含めれば) 結晶の構造相転移や超伝導転移などさまざまな相転移に適用できる非常に広い枠組みです。^{*39}

4.2 Landau の擬似自由エネルギーの導入

簡単のため、一様な系を考え空間的なゆらぎはないものとしします。磁場がある際の磁性体を、磁場 h を制御するパラメータとして、1 自由度 (粒子) あたりのギブズの自由エネルギー $g(T, h)$ で記述することにしします。^{*40} 1 自由度あたりのギブズの自由エネルギーと、今まで使ってきた 1 自由度あたりのヘルムホルツの自由エネルギーとは、

$$g(T, h) = \min_m \{f(T, m) - h \cdot m\} \quad (62)$$

という関係で結ばれ^{*41}、これによって磁場を制御し磁化が結果として出てくるといように式の上でも捉えることができます。

ここから $f(T, m)$ や $g(T, h)$ を導いていきます。そこでまずは $f(T, m)$ について擬似自由エネルギー $\tilde{f}(T, m)$ でおきかえて、式 (62) によって、常磁性体から強磁性体の相転移を記述するようなギブズの自由エネルギー $g(T, h)$ を与えるようにします。一般的にランダウ理論で擬似自由エネルギーを書き下す際に、系のもつ対称性を考慮し、特異性を擬似自由エネルギーには与えないことに注意します。^{*42}

臨界点に近ければ磁化が小さいと考えられるので、特異性がないと仮定したことから $\tilde{f}(T, m)$ を m について展開することができます。空間的な対称性より $\tilde{f}(T, m) = \tilde{f}(T, -m)$ が成立し、 $\tilde{f}(T, m)$ は m に関し

^{*38} 微視的な模型の情報は実際に Landau 自由エネルギーを具体的に求める際に必要になってきます。

^{*39} ランダウ理論は、対称性の自発的破れとともに物質の相を理解する上で指導的な役割を果たしてきました。逆にこのような枠組みでは記述できないような物質の相が近年注目されており、トポロジカルな性質がそのような相では関わってくることが多いです。詳しくは、同じく物性班の [SPT 相の解説](#) や [量子ホール効果の解説](#) をご覧ください。

^{*40} 粒子数密度 n は固定されているものとして略記しています。ここで出てくるギブズの自由エネルギーは相転移の分類に際して導入したギブズの自由エネルギーと考え方は同じですが、今回は磁性体を考えているので、制御するのが圧力ではなく磁場になっていることに違いがあります。簡単に考えれば、 pV が $\sum -h \cdot m$ に変わっているような感じです。このようにギブズの自由エネルギーを与えることで、

$$m = - \frac{\partial g(T, h)}{\partial h} \quad (61)$$

のように磁化が自由エネルギーの 1 階微分として与えられます。

^{*41} このような変換は Legendre 変換と呼ばれ、(凸) 関数の変換として物理学では頻繁に用いられます。熱力学においては、Legendre 変換によってさまざまな熱力学関数 (自由エネルギー) が結び付けられます。凸関数においては逆変換によって元の関数に戻るなど非常にいい性質を持つため凸関数に限定して用いられることが多いですが、今回は Landau の擬似自由エネルギーにもこの変換を便宜のため適用します。Legendre 変換については参考文献 [3], [5] などを参照してください。

^{*42} 擬似自由エネルギーは後述する関数形のように自由エネルギーとしてもつべき性質である凸性を必ずしも満たしていないので、それ自身はきちんとした熱力学関数 (自由エネルギー) としてみることはできません。このような性質はゆらぎを無視し、Peierls の議論で考えたようなドメイン壁の存在を考えていないことに対応します。

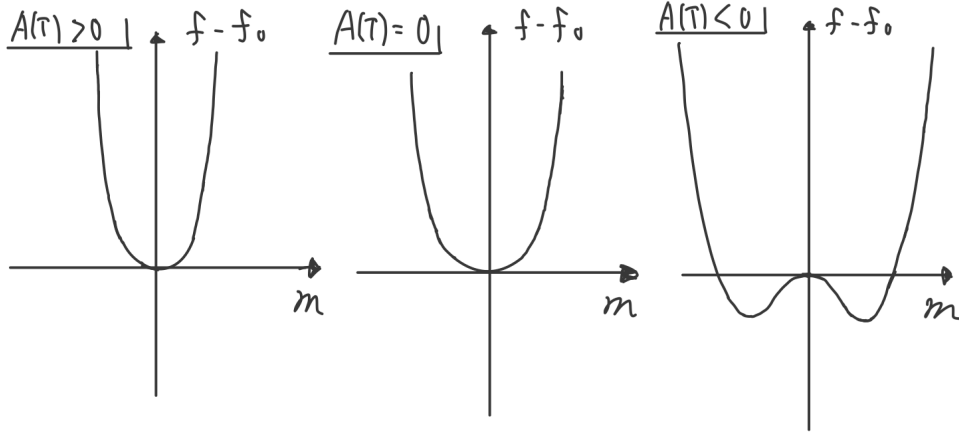


図9 磁場 $h = 0$ のときの $\tilde{f}(T, m) - h \cdot m$ の振る舞いの概形

て偶関数であると考えられます。ここでは、4次までの項を考え、

$$\tilde{f}(T, m) = f_0(T) + A(T)m^2 + B(T)m^4 \quad (63)$$

のように展開することになります。^{*43}このように展開した $\tilde{f}(T, m)$ を **Landau の擬似自由エネルギー**といいます。

Landau の擬似自由エネルギーが定まれば、あとはそこから導かれる性質を解析していけばよいです。まず、式 (62) の $f(T, m)$ に $\tilde{f}(T, m)$ を代入し、

$$g(T, h) = \min_m \{ \tilde{f}(T, m) - h \cdot m \} \quad (64)$$

$$= \min_m \{ f_0(T) - h \cdot m + A(T)m^2 + B(T)m^4 \} \quad (65)$$

のようにギプスの自由エネルギーを求めます。^{*44}ここから一旦温度 T は固定して考えていきます。4次の項まで考えているので、有限な m で最小値を $\tilde{f}(T, m) - h \cdot m$ が持つためには、 $B(T) > 0$ が要請されます。また、 $A(T)$ の符号に応じて、 $\tilde{f}(T, m) - h \cdot m$ の振る舞いは変わってくることが $\tilde{f}(T, m) - h \cdot m$ が極値をとる条件を考えることで分かります。極値条件

$$h = 2A(T)m + 4B(T)m^3 \quad (66)$$

より磁場 $h = 0$ のときを考えると、 $m = 0$ の解以外に

$$m^2 = -\frac{A(T)}{2B(T)} \quad (67)$$

という非自明な解が、 $A(T) < 0$ のとき物理的な解として存在するのです。実際、磁場 $h = 0$ のときの $\tilde{f}(T, m) - h \cdot m$ の振る舞いの概形を図示すると、図9のようになり、 $A(T) \geq 0$ のときは $\tilde{f}(T, m) - h \cdot m$ の最小値は $m = 0$ のときにとるのに対して、 $A(T) < 0$ のときは $\tilde{f}(T, m) - h \cdot m$ の最小値は $m \neq 0$ ($m = \pm \sqrt{-\frac{A(T)}{2B(T)}}$) のときにとることが分かります。このように $A(T)$ の正負によって磁化がゼロであるか否かが決まるので、 $A(T)$ の連続性を仮定すれば、温度が転移点に十分近いときには $A(T)$ は以下のように書けることが予想されます。

$$A(T) \simeq a(T - T_c) \quad (T \text{ が転移温度 } T_c \text{ に近いとき}) \quad (68)$$

^{*43} 今回は4次まで考えますが、三重臨界点が存在するような場合を考えたいときは6次まで考える必要があるなど、どの次数まで考えて展開するかは考えたい状況によります。

^{*44} Landau の擬似自由エネルギーを導入した仮定からあくまで臨界点近傍での近似であることは注意が必要です。

ただしここで、 a は正の定数としています。よって、この表式だと $T \leq T_c$ のとき、

$$|m| = \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2B}} \quad (T \text{ が転移温度 } T_c \text{ に近いとき}) \quad (69)$$

となります。このような磁化 m の振る舞いは図 4 のような常磁性-強磁性転移での磁化の様子をよく再現します。

4.3 ランダウ理論での臨界指数

さて、Landau の擬似自由エネルギーの導入が済んだところで、ランダウ理論での臨界指数を求めてみましょう。

まず、式 (69) より臨界指数 β は $\frac{1}{2}$ と求まります^{*45}。

ギブズの自由エネルギー $g(T, h)$ は、外部磁場 h がないときには、

$$g(T, 0) = \begin{cases} f_0(T) & (T \gtrsim T_c) \\ f_0(T) - \frac{a^2(T_c - T)^2}{4B} & (T \lesssim T_c) \end{cases} \quad (70)$$

で与えられます。 $f_0(T)$ は具体的には定めないものの、不連続性や発散などの特異性はないものとしています。

1 自由度あたりの比熱 c は、

$$c = -T \frac{\partial^2 g(T, 0)}{\partial T^2} = \begin{cases} c_0(T) & (T \gtrsim T_c) \\ c_0(T) + \frac{a^2}{2B} T & (T \lesssim T_c) \end{cases} \quad (71)$$

のようになります。 $(c_0(T)$ は $f_0(T)$ による寄与とし、 B は臨界点近傍を考えているので一定と仮定しています。) 比熱は臨界点で不連続になっているため、臨界指数 α は 0 となります。

微分磁化率は、極値条件であった式 (66) を h で微分すると得られ、

$$1 = 2A\chi + 12Bm^2\chi \quad (72)$$

より、

$$\chi = \frac{1}{2A + 12Bm^2} = \begin{cases} \frac{1}{2a(T - T_c)} & (T \gtrsim T_c) \\ \frac{1}{4a(T_c - T)} & (T \lesssim T_c) \end{cases} \quad (73)$$

のようになることから $\gamma = 1$ が得られます。

$T = T_c$ では $A = 0$ となると仮定していたので、式 (66) から

$$h = 4Bm^3 \quad (74)$$

となると臨界点では考えられ、臨界指数 $\gamma = 3$ となります。ここまで、ランダウ理論によって臨界指数を求めてきましたが、求めた臨界指数の値を表 1 と比較すると平均場近似での値と一致していることが分かります。ランダウ理論で得られたこの臨界指数を**臨界指数の古典的な値**と呼ばれ、臨界現象の解析の出発点となります。

^{*45} B の温度依存性は臨界点の近傍の振る舞いには補正として効いてくる程度で臨界指数を $\frac{1}{2}$ から変化させることはありません

4.4 ランダウ理論と平均場理論の関係

さて、強磁性 Ising 模型の平均場近似だとヘルムホルツの自由エネルギー F_m ^{*46} は式 (53) より

$$F_m = N_B J \psi^2 - N k_B T \ln \left(2 \cosh \left(\frac{J \psi z}{k_B T} \right) \right) \quad (75)$$

のように記述できるのでした。この自由エネルギーの表式とランダウ理論で導入した Landau の擬似自由エネルギーとの対応をみるために、式 (75) を 1 自由度あたりの自由エネルギー f_m の式に変換することになると、

$$f_m = \frac{1}{N} \left[N_B J \psi^2 - N k_B T \ln \left(2 \cosh \left(\frac{J \psi z}{k_B T} \right) \right) \right] \quad (76)$$

$$= \frac{z J \psi^2}{2} - k_B T \ln \left(2 \cosh \left(\frac{J \psi z}{k_B T} \right) \right) \quad (77)$$

のようになります。これを m について 4 次まで展開することになると、

$$f_m \simeq -k_B T \ln 2 + \frac{J z \left(\frac{J z}{k_B T} - 1 \right)}{2} \psi^2 - \frac{1}{12} k_B T \left(\frac{J z}{k_B T} \right)^4 \psi^4 \quad (78)$$

となり、臨界点は $k_B T_c = J z$ で与えられることを考慮すると、 ψ^2 の係数は臨界点で 0 になり、4 次の係数が正であることが確かめられます。このことから f_m は Landau の擬似自由エネルギーの形と一致します。前小節の結果とこの小節の結果から微視的な模型から揺らぎを無視して近似する平均場近似と、自由エネルギーとして (凸性は考えずに) 臨界点近傍で秩序パラメータで対称性を満たす一般的に展開した形を擬似的に考えて相転移を記述するランダウ理論とは、視点が異なるものの出てくる結果は矛盾しないことが分かります。

4.5 ランダウ理論と普遍性

ランダウ理論は、Landau の擬似自由エネルギーを導入するときを考えれば分かるように、系の対称性のような基本的な要素にのみ依存する理論であり、ミクロな相互作用の詳細には依りません。例えば、気液相転移のモデルや 3 次元強磁性 Ising 模型では、3 次元で自由度の特徴が共通している ^{*47} ために、Landau の擬似自由エネルギーが同様の形で与えられ、平均場のレベルで同じ表 1 のような臨界指数が得られます。逆に、系の対称性のような基本的な要素が異なると、Landau の擬似自由エネルギーは異なる形をとり、系が属する普遍クラスが異なってきます。 ^{*48}

一方でランダウ理論は平均場理論で説明したようにゆらぎが支配的な低次元ではうまくいかず、Landau 理論で与える臨界指数は実験値とのずれが顕著な場合が多いです。これを解決したのが、くりこみ群やスケール理論であり、これらの枠組みで捉えることで普遍性という考え方はより理解することが出来ます。詳しくは、参考文献 [2]、[4] などを読むと良いと思います。一方で、このような枠組みが発展したのはランダウ理論が提唱されてから 40 年程度後の話であり、普遍性という観点からランダウ理論は非常に先駆的な理論であったと言えます。

^{*46} 厳密には、磁化が空間的に均一でゆらぎがないと仮定していることが影響し、熱力学関数としてもってほしい凸関数としての性質をもちません。

^{*47} Ising 模型では、各スピンが上向き下向きという自由度があり、気液相転移のモデルでは、ある空間領域に分子や原子があるかないかという自由度があります。

^{*48} 例えば、ランダウ理論で強磁性 Ising 模型と異なる Landau の擬似自由エネルギーを用いるようなものとして、秩序変数 (超伝導の場合は、BCS ギャップ関数) が複素数値をとる超伝導が挙げられます。物性班の [超伝導の解説](#) で紹介しているので、よければ見てください。

付録 A 補足

A.1 エントロピー

introduction で出てきたエントロピーは高校物理では出てこない概念で、耳なれない概念かもしれません。熱力学のエントロピーは一言で説明することが難しい多様な面を持った量であるため、ここではあまり踏み込まないことにします。代わりに、ミクロな世界の力学法則 (量子力学) やそのモデルから、熱力学にうまく立脚してマクロ系で重要になる要素を抽出する**統計力学**という分野で重要な立ち位置にある**ボルツマンの原理**で、熱力学のエントロピーにミクロな視点を与えます。

ボルツマンの原理

U を系のエネルギー、 V を系の体積、 N を系内の全粒子数とします。統計力学において、熱力学変数 (U, V, N) の組で指定される平衡状態の系を、ミクロ系の物理学で記述したとき与えられた (U, V, N) の値をもつようなミクロな状態の数が $W(U, V, N)$ であるとすると^a、

$$S_B(U, V, N) \equiv k_B \ln W(U, V, N) \quad (1)$$

で与えられる量^bは**ボルツマンエントロピー**とよばれ、これは熱力学極限^cにおいて熱力学のエントロピー S に漸近します。(参考文献 [3] より)

^a 熱力学ではマクロな量が意味をもつため、 $o(V)$ 程度のずれは許容します。

^b k_B はボルツマン定数と呼ばれる基本的な物理定数です。

^c これはエネルギー密度 U/V や、物質の密度 N/V を一定に保って、 $V \rightarrow \infty$ の極限をとったものです。

この原理に基づき、ボルツマンエントロピーの定義をもとにエントロピーを考えると、これは系がミクロにどれほどさまざまな状態をとりうるかという、系の乱雑さを表す指標として捉えることができます。

このような量が、実際にマクロな系の操作では、準静的過程を考える際に外部から系に流れ込む熱の総量 Q と、

$$Q = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} T dS \quad (\text{準静的過程, } T \text{ は系の絶対温度}) \quad (2)$$

のようにして結びつくのはとても面白いことです。他にも熱力学第二法則と呼ばれる熱力学を支える重要な法則で、エントロピーをもとにすると、ある熱平衡状態の遷移が不可能なことがいえることなど、さまざまなところに顔を出します。本稿ではボルツマンエントロピーについてもこのボルツマンの原理があるためにエントロピーと記載します。

A.2 スピンと物質の磁性

スピンは、電荷や質量とならび素粒子のもつ基本的な属性です。スピンは**角運動量**を担う物理量 (**スピン角運動量**) として扱うことができますが、電子が原子のまわりをまわることによって生じるような**軌道角運動量**と異なり、高校物理で習うニュートン力学、古典電磁気学での古典的な体系では理解する事ができない量子力学的な内部自由度です。スピン角運動量は取れる値が「量子化」されており、**換算プランク定数 $\hbar$** を単位とした飛び飛びの値をとります。物性物理で主に考えることになる電子であれば、スピン角運動量の大きさは $\frac{1}{2}\hbar$ であり、例えばある方向のスピン角運動量の成分は $\frac{1}{2}\hbar$ もしくは $-\frac{1}{2}\hbar$ をとることになります。

磁性とは、物質が示す磁気的な性質一般を表す言葉です。一言に、磁性といっても本稿で紹介した常磁性、強磁性の他にも**フェリ磁性**や**スピングラス**などさまざまな種類の磁性が知られています。一番馴染み

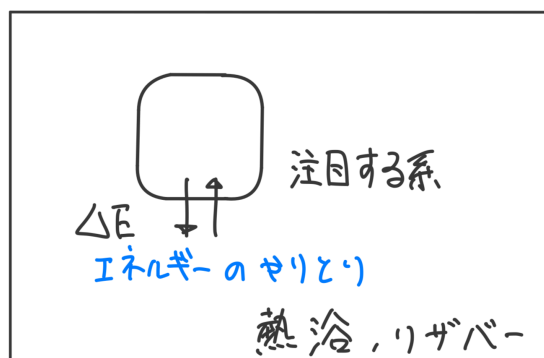


図 10 カノニカルアンサンブルの状況

が深いのは鉄などが分類される強磁性体だと思います。強磁性体は、外部から磁場を加えると磁場と同じ方向の磁気を強く帯びるとともに、外部からの磁場をゼロにしても強い磁気が残る性質を有しています。強磁性体がこのような性質を持っているのは、実は微視的な電子スピンの互いに同じ方向を向いているためです。磁石としての性質の指標となる磁化 m は、

$$m = \left\langle \frac{1}{N} \sum_j \mu_0 S_j \right\rangle \quad (3)$$

のように、スピンの期待値に比例する形で与えられることになります。(μ_0 はスピン一つあたりの磁気モーメントです。) このようにして物質の磁性と電子のスピンの結びついています。しかし、電子のスピンの揃う理由は簡単ではありません。固体中の電子の主な相互作用であるクーロン相互作用から強磁性が生じるメカニズムを考えるには、統計性などの量子力学の性質が重要となってきます。しかも連続空間での 2 電子系は強磁性を示さないことがわかっており、本質的に量子多体系の問題としてとらえることができます。参考文献 [12] から引用すると、「強磁性の起源の問題は、電子の間の強い非線型な相互作用、無数の電子が複雑に絡み合う多体量子効果、物質の波動性と粒子性の競合などが本質的な役割を果たす魅力的な難問」として物性物理で研究されています。詳しくは参考文献の [8] や [12] を参照してください。

A.3 カノニカル分布

考える状況は図 10 のように注目する体積 V で粒子数 N のマクロな量子系が、より大きな熱力学的にまっとうで特殊ではない^{*49}量子系(熱浴、リザーバー)と接触して、緩やかにエネルギーをやり取りするような状況です。このような状況で系全体が熱平衡状態にあれば、部分系も熱平衡状態にあり、注目する系は熱浴と温度 T が共通するようになります(カノニカルアンサンブル)。導出は省略します(詳しくは、参考文献 [6] など) がこのような系において、温度 T の平衡状態にある注目する系がエネルギー固有状態 i をとるような確率 $p_i^{(\text{can}, \beta)}$ は、

$$p_i^{(\text{can}, \beta)} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z_{V,N}(T)} \quad (4)$$

となります。ここで、規格化の定数として、

$$Z_{V,N}(T) = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (5)$$

^{*49} 初学者はここは気にしないでいいと思います。

を取りました。この規格化定数を**分布関数**と呼びます。これは統計力学でさまざまな期待値を計算するのに重要な量であるとともに、ヘルムホルツの自由エネルギーと

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_{V,N}(T) \quad (6)$$

のようにして結びついています。この (確率) 分布を**カノニカル分布**と呼び、エネルギー E_i が低いエネルギー固有状態ほど出現する頻度が高いような確率分布になっています。温度依存性を考えると、低温になればなるほどエネルギーが低い状態が実現されやすくなるのに対して、高温極限ではどの状態も等しい確率でとるようになります。

参考文献

- [1] 統計物理学 第三版, ランダウ, リフシッツ著, 上・下, 岩波書店
- [2] 相転移・臨界現象とくりこみ群, 高橋和孝・西森秀稔 共著, 丸善出版
- [3] 熱力学の基礎 第一版, 清水 明 著, 東京大学出版
- [4] 相転移・臨界現象の統計物理学, 西森 秀稔 著, 培風館
- [5] 熱力学 -現代的な視点から-, 田崎 晴明 著, 培風館
- [6] 統計力学 I, 田崎 晴明 著, 培風館
- [7] 統計力学 II, 田崎 晴明 著, 培風館
- [8] SGC ライブラリ 125 重点解説 スピンと磁性 現代物理学のエッセンス, 川村 光 著, サイエンス社
- [9] 光誘起相転移, 腰原伸也 TADEUSZ M. LUTY 著, 共立出版
- [10] Statistical Mechanics of Superconductivity, Takafumi Kita, Springer
- [11] 物性物理と相転移 今田正俊 http://ics-com.biz/imadagroup/pdf/admission_doc2.pdf
- [12] スピンはそろろう — 強磁性の起源をめぐる理論 田崎晴明 <https://www.gakushuin.ac.jp/~881791/pdf/Ferro.pdf>
- [13] 熱伝導系の熱力学 田崎晴明 <http://www.netsu.org/JSCTANetsuSokutei/pdfs/36/36-3-157.pdf>
- [14] 量子スピン系における秩序 久保 健 <https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/96904/1/KJ00004711269.pdf>