熱統計力学演習 II

2　相転移 I

2.1　分子場近似

N 個の磁性原子が規則的な格子を組んでいる。各原子は上下 2 方向のみを取りうるスピンを持ち、その磁気モーメントの大きさを μ とする。隣り合う 2 つのスピン間には $-J$ $(J > 0)$ の強磁性的な相互作用が働いているとする。H を外部磁場とするとき、系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \tag{2.1}$$

で与えられる。このような模型をイジングモデルと呼ぶ。ここで、σ_i はサイト i の原子のスピン状態を表し、上向き、下向きに対してそれぞれ $+1$、-1 とし、和 $\langle i, j \rangle$ は隣り合うスピンの組についてとる。

このモデルを分子場近似で扱おう。サイト i に注目し、隣接するスピンを (無次元の) 平均磁化 m で置き換えると、スピン σ_i には平均的に Jzm の有効磁場が作用していることになる。ここで、z は隣接するスピンの数である。$h \equiv \mu H$ とおくと、平均場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\mathrm{MF}} = -(Jzm + h) \sum_{i=1}^{N} \sigma_i + \frac{N}{2} Jzm^2 \tag{2.2}$$

となる。右辺最終項は、相互作用の数えすぎを補正する付加項である。

(a) この系の分配関数 Z_{MF} を求めよ。

(b) 磁化 m が、$m = \langle \sigma_1 \rangle_{\mathrm{MF}} = \mathrm{Tr}[\sigma_1 \exp(-\mathcal{H}_{\mathrm{MF}}/k_{\mathrm{B}}T)]/\mathrm{Tr}\exp(-\mathcal{H}_{\mathrm{MF}}/k_{\mathrm{B}}T)$ で与えられるという条件から、m に対する自己無撞着な方程式を求めよ。

(c) 磁場 $h = 0$ のケースを考える。上で求めた磁化の式は、十分低温において非自明な解 $m = \pm m_s (m_s > 0)$ をもつ。これは、常磁性状態から強磁性状態への相転移を表す。この転移温度 T_{c} を求めよ。また、T_{c} 以下における自発磁化 m_s の温度依存性を図示し、T_{c} 付近での振る舞いを調べよ。

(d) 弱い磁場をかけた際の磁化 m の振る舞いを調べることで、1 原子あたりの磁化率 $\chi = \mu^2(m - m_s)/h$ $(h \to 0)$ の T_c 前後における温度依存性を調べよ。

2.2 反強磁性転移

前問では、イジングモデルで $J > 0$（強磁性体）の場合を考えた。現実には、$J < 0$ のような物質も存在する。$J < 0$ では隣接スピンは反平行になった方がエネルギーを得するので、これは、反強磁性体のモデルである。

格子が、チェッカーボードのように、グループ a に属する格子点とグループ b に属する格子点に分離できるとしよう。このとき、a に属する格子点の隣は b に属する格子点、b に属する格子点の隣は a に属する格子点になっている。このグループのことを副格子という。以下、外部磁場がない場合を考えると、絶対零度では、副格子 a のスピンはすべて上向き、副格子 b のスピンはすべて下向き、またはその逆、のようにそろうことが期待される。このとき、副格子 a の磁化を m とすれば、副格子 b の磁化は $-m$ となる。

(a) このときの平均場ハミルトニアンを求めよ。なお、前問と同様、隣接するスピンの数を z とする。

(b) 分配関数 Z_MF が強磁性の場合と同様の形になることを示せ。

(c) m を求める方程式を導き、反強磁性状態への転移温度 T_N を求めよ。

2.3 Bragg-Williams 近似

2 種類の原子 A、B を同数混ぜた合金 AB について考える。これらの原子は結晶格子 (格子点の総数 N) を組んでおり、各格子点は A または B いずれかの原子で占有されている。同種原子が AA、BB のように並ぶよりも異種原子が AB のように並んだ方がエネルギー的に安定な場合、十分低温においては、異種原子が $ABAB$ のように交互に並ぶような規則格子

が形成されうる。そこで、前問のように結晶格子を副格子 a と b に分け、

$$\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix} = \frac{N}{4}(1+m), \quad \begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix} = \frac{N}{4}(1-m), \\ \begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix} = \frac{N}{4}(1-m), \quad \begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix} = \frac{N}{4}(1+m), \tag{2.3}$$

とおこう。ここで、$\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix}$ は副格子 a にある A 原子の数という意味である。また、パラメータ m は秩序度を表し、$m=\pm 1$ は完全な規則状態、$m=0$ は完全な不規則状態にそれぞれ対応する。各格子点の配位数を z として、以下の問に答えよ。

(a) 隣り合う原子が AA、BB、AB であるような対の平均数 $\bar{N}_{AA}$、$\bar{N}_{BB}$、$\bar{N}_{AB}$ をそれぞれ求めよ。ただし、原子間の相関を無視する。

(b) 隣り合う原子間の相互作用エネルギーを、AA、BB、AB 対に対してそれぞれ V_{AA}、V_{BB}、V_{AB} と書く。Bragg-Williams 近似では、全エネルギー E を近似的に

$$E = V_{AA}\bar{N}_{AA} + V_{BB}\bar{N}_{BB} + V_{AB}\bar{N}_{AB} \tag{2.4}$$

にしたがって計算する。その結果が、

$$E = E_0 - \frac{zNV}{2}m^2 \tag{2.5}$$

の形に表せることを示せ。ただし、E_0 は m によらない定数、$V \equiv \frac{1}{4}(V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB})$ である。

(c) この系のエントロピー S を、m を用いて表せ。

(d) 温度を T として、自由エネルギー $F(=E-TS)$ が極小になる条件から m を決める式を求め、これが前問における m に関する自己無撞着な方程式と等価であることを示せ。