統計力学演習問題解答 (10)

[1]

(a) N 個の吸着点のうち,N_1 個の吸着点が分子を吸着しているとき, 吸着点の選び方は

$$
{}_N C_{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}
$$

であり, そのときのエネルギーは $\epsilon = -N_1\epsilon_0$ である. 吸着面の化学ポテンシャルは接している気体のそれと等しいので, この系の分配関数 Z_G は

$$
\begin{aligned}
Z_G &= \sum_{N_1=0}^{N} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \mathrm{e}^{-\beta(-N_1\epsilon_0 - N_1\mu)} \\
&= \sum_{N_1=0}^{N} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \left[\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}\right]^{N_1} \times 1^{N-N_1} \\
&= \left(1 + \mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}\right)^N && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

最後の変形には二項定理を用いた.

(b)

$$
\begin{aligned}
n &= \frac{1}{Z_G} \sum_{N_1=0}^{N} N_1 \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \mathrm{e}^{-\beta(-N_1\epsilon_0 - N_1\mu)} \\
&= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} \ln Z_G \\
&= \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} \ln\left(1 + \mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}\right) \\
&= \frac{N\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}}{1+\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}} && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

(c) 古典理想気体については演習問題 (5) の結果から,

$$
\begin{aligned}
F &= -NkT\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\frac{V}{N} + 1\right) \\
P &= \frac{NkT}{V}
\end{aligned}
$$

であった. これを用いて,

$$
\begin{aligned}
\mu = \frac{\partial F}{\partial N} &= -kT\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\frac{V}{N}\right) \\
&= -kT\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \ln\frac{kT}{P}\right) \\
&= kT\ln\left[\frac{P}{kT}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}\right] && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

ゆえに,

$$
\mathrm{e}^{\beta\mu} = \frac{P}{kT}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}
$$

となる．以上より, (b) の結果と合わせて

$$\begin{aligned}\frac{n}{N} &= \frac{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}}{1+\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}} \\ &= \frac{\mathrm{e}^{\beta\epsilon_0}\frac{P}{kT}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}}{1+\mathrm{e}^{\beta\epsilon_0}\frac{P}{kT}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}} \qquad \text{(答)}\end{aligned}$$

[2]

(a) まず, 第 1 項について考える． $\boldsymbol{j}$ の和の範囲が結晶全体であることに注意して,

$$\begin{aligned}\sum_{\boldsymbol{j}}\sum_{\boldsymbol{\delta}}\boldsymbol{m_j}\cdot\boldsymbol{m_{j+\delta}} &= \sum_{\boldsymbol{j}}\sum_{\boldsymbol{\delta}}\left[\langle\boldsymbol{m_j}\rangle+\Delta\boldsymbol{m_j}\right]\cdot\left[\langle\boldsymbol{m_{j+\delta}}\rangle+\Delta\boldsymbol{m_{j+\delta}}\right] \\ &\approx \sum_{\boldsymbol{j}}\sum_{\boldsymbol{\delta}}\left[\langle\boldsymbol{m_j}\rangle\cdot\langle\boldsymbol{m_{j+\delta}}\rangle+\langle\boldsymbol{m_j}\rangle\cdot\Delta\boldsymbol{m_{j+\delta}}+\langle\boldsymbol{m_{j+\delta}}\rangle\cdot\Delta\boldsymbol{m_j}\right] \\ &= \sum_{\boldsymbol{j}}\sum_{\boldsymbol{\delta}}\left[\langle\boldsymbol{m_j}\rangle\cdot\langle\boldsymbol{m_{j+\delta}}\rangle+\langle\boldsymbol{m_j}\rangle\cdot(\boldsymbol{m_{j+\delta}}-\Delta\boldsymbol{m_{j+\delta}})+\langle\boldsymbol{m_{j+\delta}}\rangle\cdot(\boldsymbol{m_j}-\Delta\boldsymbol{m_j})\right] \\ &= \sum_{\boldsymbol{j}}\sum_{\boldsymbol{\delta}}\left[-\langle\boldsymbol{m_j}\rangle\cdot\langle\boldsymbol{m_{j+\delta}}\rangle+\langle\boldsymbol{m_j}\rangle\cdot\boldsymbol{m_{j+\delta}}+\langle\boldsymbol{m_{j+\delta}}\rangle\cdot\boldsymbol{m_j}\right] \\ &= \sum_{\boldsymbol{j}}\sum_{\boldsymbol{\delta}}\left[-\left(\frac{\boldsymbol{M}}{N}\right)^2+\boldsymbol{m_{j+\delta}}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{M}}{N}\right)+\boldsymbol{m_j}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{M}}{N}\right)\right] \\ &= -\frac{\boldsymbol{M}^2}{N}d+\frac{2d}{N}\sum_{\boldsymbol{j}}\boldsymbol{m_j}\cdot\boldsymbol{M}\end{aligned}$$

【最後の等式について】
1 項目は $\boldsymbol{j}$ の和から N, $\boldsymbol{\delta}$ の和から d を乗じた．2 項目については $\boldsymbol{j+\delta=j'}$ と変数変換し, 3 項目と同じ形にしたあと, $\boldsymbol{\delta}$ の和から d を乗じた．なお, $j\to j'$ の変数変換は j, j' 共に結晶全体で和をとっていることから, このような変形ができる．

以上より

$$\begin{aligned}H &\approx -\frac{J}{2}\left(-\frac{\boldsymbol{M}^2}{N}d+\frac{2d}{N}\sum_{\boldsymbol{j}}\boldsymbol{m_j}\cdot\boldsymbol{M}\right)-\sum_{\boldsymbol{j}}\boldsymbol{m_j}\cdot\boldsymbol{B} \\ &= -\sum_{\boldsymbol{j}}\boldsymbol{m_j}\cdot\left(\boldsymbol{B}+\frac{Jd}{N}\boldsymbol{M}\right)+\frac{M^2}{N}d \\ &= -\sum_{\boldsymbol{j}}\boldsymbol{m_j}\cdot\boldsymbol{B}_{\mathbf{eff}}+\frac{M^2}{N}d\end{aligned}$$

ただし, $\boldsymbol{B}_{\mathbf{eff}}\equiv\boldsymbol{B}+\frac{Jd}{N}\boldsymbol{M}$ とした．(証終)

(b) 分配関数 Z は

$$
\begin{aligned}
Z &= \prod_{\boldsymbol{j}} \left(\frac{1}{4\pi} \int d^3 m_{\boldsymbol{j}}\, \mathrm{e}^{-\beta H} \right) \\
&= \mathrm{e}^{-\beta \frac{Jd}{2N} M^2} Z_0^N
\end{aligned}
$$

ここで,Z_0 は 1 つの格子点についての分配関数である. いま, 各磁気モーメントの状態はその向いている方向のみで決まるので, 分配関数は立体角 Ω の積分によって計算できる. $\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}}$ の方向を z 軸として,$\boldsymbol{m} = (\mu \sin\theta \cos\varphi, \mu \sin\theta \sin\varphi, \mu \cos\theta)$ のように極座標表示すると,

$$
\begin{aligned}
Z_0 &= \frac{1}{4\pi} \int d\Omega\, \mathrm{e}^{\beta \boldsymbol{m_j} \cdot \boldsymbol{B_{\mathrm{eff}}}} \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, \mathrm{e}^{\beta\mu B_{\mathrm{eff}} \cos\theta} \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}} \left[-\mathrm{e}^{\beta\mu B_{\mathrm{eff}} \cos\theta} \right]_{\theta=0}^{\theta=\pi} \\
&= \frac{\sinh \beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}
\end{aligned}
$$

したがって, この系の分配関数は

$$
Z = \mathrm{e}^{-\beta \frac{Jd}{2N} M^2} \left(\frac{\sinh \beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}} \right)^N \qquad \text{(答)}
$$

(c)

$$
F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{N}{\beta} \ln \frac{\sinh \beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}} + \frac{Jd}{2N} M^2 \qquad \text{(答)}
$$

(d) F を磁化 M について最小化するということは,$\frac{\partial}{\partial M} F = 0$ となる M を求めれば良い. いま,$\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}} \parallel \boldsymbol{B} \parallel \boldsymbol{M}$, すなわち $B_{\mathbf{eff}} = B + \frac{Jd}{N} M$ として良いので,

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial}{\partial M} F \\
&= \frac{\partial}{\partial M} \left[-\frac{N}{\beta} \ln \frac{\sinh \beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}} + \frac{Jd}{2N} M^2 \right] \\
&= \frac{Jd}{N} \left(-N\mu \coth(\beta\mu B_{\mathrm{eff}}) + \frac{N}{\beta B_{\mathrm{eff}}} + M \right)
\end{aligned}
$$

したがって, これを満たす M は

$$
\begin{aligned}
M &= N\mu \left(\coth \beta\mu B_{\mathrm{eff}} - \frac{1}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}} \right) \\
&= N\mu L(\beta\mu B_{\mathrm{eff}}) \qquad \text{(答)}
\end{aligned}
$$

ただし, Langevin 関数 $L(x) = \coth x - 1/x$ を用いた.

【別解】

$$
\begin{aligned}
M &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z \\
&= -\frac{\partial}{\partial B_{\mathrm{eff}}}\left[-\frac{N}{\beta}\ln\frac{\sinh\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}+\frac{Jd}{2N}M^2\right] \\
&= \frac{\partial}{\partial B_{\mathrm{eff}}}\left[\frac{N}{\beta}\ln\sinh\beta\mu B_{\mathrm{eff}}-\frac{N}{\beta}\ln\beta\mu B_{\mathrm{eff}}-\frac{Jd}{2N}M^2\right] \\
&= \frac{N}{\beta}\frac{\beta\mu\cosh\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}{\sinh\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}-\frac{N}{\beta}\frac{\beta\mu}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}} \\
&= N\mu\left(\coth\beta\mu B_{\mathrm{eff}}-\frac{1}{\beta\mu B_{\mathrm{eff}}}\right) \\
&= N\mu L(\beta\mu B_{\mathrm{eff}}) && \text{(答)}
\end{aligned}
$$

(e) 常磁性近傍では,$B\to 0$ において $M\to 0$ つまり,$B_{\mathrm{eff}}\to 0$ となるので, Langevin 関数を $L(x)\approx x/3$ で近似して議論する. そのとき, 磁化 M は

$$
\begin{aligned}
M &\approx \frac{1}{3}N\mu\beta\mu\left(B+\frac{Jd}{N}M\right)=\frac{C}{T}\left(B+\frac{Jd}{N}M\right) \\
C &\equiv \frac{N\mu^2}{3k}
\end{aligned}
$$

のように表せる. この式を M について解き, 自発磁化 $\chi=\lim_{B\to 0}M/B$ を考えると,

$$
\chi=\lim_{B\to 0}\frac{M}{B}=\frac{C}{T-\frac{C}{N}Jd}
$$

を得る. 以上の結果から,

$$
T=T_c\equiv\frac{C}{N}Jd=\frac{Jd}{3k}\mu^2 \qquad \text{(答)}
$$

のときに磁化率 χ が発散し, T_c 以下の温度では強磁性となる.