

[問題 1.] (a) 授業で与えたランダウ自由エネルギーで比熱のとびを求めなさい。

(b) (ランダウ) 自由エネルギーとして、 $F(M, T) = A_0(T) + A_2(T)M^2 + bM^4/4$ を考える。 $A_2(T) = e^{aT} - c$ の時の相転移が起こる転移温度 T_c を求めなさい。

[解答] (a) ランダウ自由エネルギーは次のように与えられるので、

$$F(M, T) = F_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_c)M^2 + \frac{b}{4}M^4 \quad (1)$$

宿題 13 から、 $T > T_c$ で最小の M は、0、その時の $F(M, T)$ は、 $F_0(T)$ 、 $T < T_c$ で最小の M は、

$$M_0 = \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{b}} \quad (2)$$

と $-M_0$ で与えられ、その時の $F(M, T)$ は、

$$F(M_0, T) = F_0(T) - \frac{a^2}{4b}(T - T_c)^2 \quad (3)$$

となる。

ランダウ自由エネルギーの仮定から、最小の M での $F(M, T)$ の値は、普通 (熱力学) のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T)$ と一致するので、

$$T \geq T_c \quad F(T) = F_0(T) \quad (4)$$

$$T < T_c \quad F(T) = F_0(T) - \frac{a^2}{4b}(T - T_c)^2 \quad (5)$$

エントロピー S の公式 (長岡 P79(3.35)、補習 P16(66) 式)

$$S = -\frac{\partial F(T)}{\partial T} \quad (6)$$

から、

$$T \geq T_c \quad S = -\frac{dF_0(T)}{dT} \quad (7)$$

$$T < T_c \quad S = -\frac{dF_0(T)}{dT} + \frac{a^2}{2b}(T - T_c) \quad (8)$$

さらに、比熱 C の公式 (長岡 P57(2.86))

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (9)$$

から

$$T \geq T_c \quad C = -T \frac{d^2 F_0(T)}{dT^2} \quad (10)$$

$$T < T_c \quad C = -T \frac{d^2 F_0(T)}{dT^2} + T \frac{a^2}{2b} \quad (11)$$

つまり、 $T = T_c$ で比熱は、

$$T_c \frac{a^2}{2b} \quad (12)$$

だけのとびがある。

(b) 相転移が起こるのは $A_2(T) = 0$ の温度だから、

$$A_2(T_c) = 0 \quad (13)$$

与式を代入すると、

$$e^{aT_c} - c = 0 \quad (14)$$

T_c について解けば、

$$T_c = \frac{1}{a} \ln c \quad (15)$$

[問題 2.] 1 次相転移を表すために、次の様な (ランダウ) 自由エネルギー

$$F(M, T) = A_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_0)M^2 - \frac{b}{4}M^4 + \frac{c}{6}M^6 \quad (16)$$

を考える。この $F(M, T)$ のもとでは、実現する M がある温度 T_c で不連続に変化する。つまり、 T_c で M がとびを示すが、このとびを求めなさい。ただし、答えに T_c を使って良い。

[解答](実際の解答にはここまで計算を丁寧に書かなくて良い。)

(ランダウ) 自由エネルギーは、最小が平衡の値なので、最小を求めるためにまず極値を求める。極値は $F(M, T)$ の 1 階微分が 0 だから、(16) 式を M で微分すると、

$$\frac{\partial F}{\partial M} = M[a(T - T_0) - bM^2 + cM^4] = 0 \quad (17)$$

したがって、極値は、

$$M = 0 \quad (18)$$

$$a(T - T_0) - bM^2 + cM^4 = 0 \quad (19)$$

のどちらかを満たす。

(19) 式が解を持つかどうか調べるために、 $X = M^2$ として、

$$f(X) = a(T - T_0) - bX + cX^2 \quad (20)$$

を考える。 $f(X) = 0$ が解を持つのは、判別式 D を計算すれば分かる。

$$D = b^2 - 4ac(T - T_0) \quad (21)$$

$D < 0$ 、あるいは、

$$T > T_1 \equiv T_0 + \frac{b^2}{4ac} \quad (22)$$

の時、 $f(X) = 0$ は解を持たない。したがって、(19) 式も解を持たない。また、 $f(X) > 0$ も示せる。

$D > 0$ の時は、 $f(X) = 0$ の解は 2 つあって、それぞれ

$$X_1 = \frac{b + \sqrt{D}}{2c} \quad (23)$$

$$X_2 = \frac{b - \sqrt{D}}{2c} \quad (24)$$

とすると、 X_2 の符号によって、(19) 式の解の個数が変わる。

1. $X_2 > 0$ の時: (19) 式の解は、 $\pm\sqrt{X_1}$ と $\pm\sqrt{X_2}$ の 4 つある。 $X_2 > 0$ になるためには、 $b > \sqrt{D} = \sqrt{b^2 - 4ac(T - T_0)}$ だから、 $T > T_0$ の時に相当する。
2. $X_2 < 0$ の時: $X = M^2$ なので、 X_2 に対応する (19) 式の解は無い。したがって、解は $\pm\sqrt{X_1}$ の 2 つしかない。 $X_2 < 0$ となるのは、 $T < T_0$ の時。

結局、(16) 式で与えられる $F(M, T)$ のグラフの形は、次の 3 通りが考えられる。

① $T \geq T_1$ の時: $F' \equiv \partial F(M, T) / \partial M$ とすると、増減表は

M	$-\infty$		0		∞
F'	$-\infty$	-	0	+	∞
$F(M, T)$	∞	減少	極小	増加	∞

つまり、 $M = 0$ で、 $F(0, T) = A_0(T)$ が最小。

② $T_1 > T \geq T_0$ の時: $F(M, T)$ は偶関数なので、増減表を $M \geq 0$ で書くと、

M	0		$\sqrt{X_2}$		$\sqrt{X_1}$		∞
F'	0	+	0	-	0	+	∞
$F(M, T)$	極小	増加	極大	減少	極小	増加	∞

この場合は極小が $M = 0$ と $M = \sqrt{X_1}$ の2つあり、 $F(0, T)$ と $F(\sqrt{X_1}, T)$ の大小で最小が決まる。付録で示したように、この大小は $T = T_c$ で入れ替わる。つまり、 $F(M, T)$ が最小になる M は、

$$T > T_c \text{ の時} \quad M = 0 \quad (25)$$

$$T < T_c \text{ の時} \quad M = \sqrt{X_1} = \sqrt{\frac{b + \sqrt{D}}{2c}} \quad (26)$$

したがって、 $T = T_c$ の M のとび ΔM は、

$$\Delta M = \sqrt{\frac{b + \sqrt{D}}{2c}} = \sqrt{\frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac}(T_c - T_0)}{2c}} \quad (27)$$

③ $T_0 > T$ の時: 増減表は、

M	0		$\sqrt{X_1}$		∞
F'	0	-	0	+	∞
$F(M, T)$	極大	減少	極小	増加	∞

つまり最小は、 $M = \sqrt{X_1}$ となる。

[付録] T_c の計算

4 ページで説明したように、 $T_1 > T \geq T_0$ の時、極小が2つあって、その時の $F(M, T)$ の値が等しい温度が T_c になる。それぞれの極小について $F(M, T)$ を計算すると、

$$F(0, T) = A_0(T) \quad (28)$$

$$F(\sqrt{X_1}, T) = A_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_0)X_1 - \frac{b}{4}X_1^2 + \frac{c}{6}X_1^3 \quad (29)$$

$a(T - T_0) - bX_1 + cX_1^2 = 0$ なので、この両辺に $X_1/6$ をかけると、

$$\frac{a}{6}(T - T_0)X_1 - \frac{b}{6}X_1^2 + \frac{c}{6}X_1^3 = 0 \quad (30)$$

(30) 式を $cX_1^3/6$ について解いて、(29) 式に代入すると、

$$F(\sqrt{X_1}, T) = A_0(T) + \frac{a}{3}(T - T_0)X_1 - \frac{b}{12}X_1^2 \quad (31)$$

$$= A_0(T) + X_1 \left\{ \frac{a}{3}(T - T_0) - \frac{b}{12}X_1 \right\} \quad (32)$$

つまり、 $T = T_c$ では、

$$\frac{a}{3}(T_c - T_0) = \frac{b}{12}X_1 \quad (33)$$

(23) 式を代入すると、

$$= \frac{b}{12} \frac{b + \sqrt{D}}{2c} \quad (34)$$

$$\frac{8ac}{b}(T_c - T_0) = b + \sqrt{D} \quad (35)$$

$$\left\{ \frac{8ac}{b}(T_c - T_0) - b \right\}^2 = D \quad (36)$$

(21) 式を代入すると、

$$\left\{ \frac{8ac}{b}(T_c - T_0) - b \right\}^2 = b^2 - 4ac(T_c - T_0) \quad (37)$$

$$\frac{64a^2c^2}{b^2}(T_c - T_0) - 16ac = -4ac \quad (38)$$

$$\frac{64a^2c^2}{b^2}(T_c - T_0) = 12ac \quad (39)$$

$$T_c = T_0 + \frac{3b^2}{16ac} \quad (40)$$