1.6 相転移のランダウ理論

1.6.1 Landau の自由エネルギー

Landau は 2 次相転移について非常に単純な現象論的理論を展開して、相転移の本質を見抜いたといえる。

まず秩序変数 M が相転移温度 T_c 近傍で非常に小さいと仮定する。さらに、自由エネルギー F が秩序変数 M に関して Taylor 展開できるとする。これらは、もっともらしい仮定といえる。さらに自由エネルギー F の形は系の持つ「対称性」を反映したものとして決める。

たとえば磁場 0 の場合に、秩序変数として磁化 M を考えるとすれば、磁化 M の反転 $(M \to -M)$ に関して自由エネルギーは対称であろうから、$F(-M) = F(M)$ を要請する。このことと Taylor 展開可能ということを考えれば、最も単純な許される自由エネルギーは、偶関数

$$F(M,T) = F_0(T) + F_2(T)M^2 + F_4(T)M^4 + \cdots \tag{1}$$

とすればよい。さらに、Landau は、相転移を起こすのに本質的なのは 2 次の係数 $F_2(T)$ の符号変化であると看破した。つまり

$$F_2(T) = a(T - T_\mathrm{c}), \qquad F_4(T) = a_4 > 0 \ (\mathrm{constant}) \tag{2}$$

とする。$F_4(T)$ の温度変化は重要ではないとして、$T \sim T_\mathrm{c}$ 近傍で、適当な正の一定値であるとしてしまった。このような大胆でかつ本質を突いた理論というのが、物理学理論の醍醐味であるといえよう。

M については、自由エネルギー F を最小にするように選ぶとする。F を M の関数として関数形をかけば直ちに分かるが、$T > T_\mathrm{c}$ の場合は $M = 0$ が F を最小にする。逆に $T < T_\mathrm{c}$ の場合は、F の M に関する微分をとって

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 2a(T - T_\mathrm{c})M + 4a_4M^3 = 0 \tag{3}$$

を解けばよい。これは自己無撞着方程式に相当する。解は

$$M = 0, \qquad \text{または} \quad M = \pm M_0(T) = \pm\sqrt{\frac{a(T_\mathrm{c} - T)}{2a_4}} \tag{4}$$

これらを自由エネルギーに代入すれば

$$\begin{aligned} T > T_\mathrm{c} \quad \cdots \quad F &= F_0(T) \\ T < T_\mathrm{c} \quad \cdots \quad F &= F_0(T) - \frac{a^2(T_\mathrm{c} - T)^2}{4a_4} \end{aligned} \tag{5}$$

1.6.2 ランダウ理論でのエントロピー、内部エネルギー、比熱

いつものようにエントロピーなどを求めていくと

$$\begin{aligned} T > T_\mathrm{c} \quad \cdots \quad S &= -\frac{dF_0(T)}{dT} \\ T < T_\mathrm{c} \quad \cdots \quad S &= -\frac{dF_0(T)}{dT} - \frac{a^2(T_\mathrm{c} - T)}{2a_4} \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} T > T_\mathrm{c} \quad \cdots \quad U &= F_0(T) - T\frac{dF_0(T)}{dT} \\ T < T_\mathrm{c} \quad \cdots \quad U &= F_0(T) - T\frac{dF_0(T)}{dT} - \frac{a^2T(T_\mathrm{c} - T)}{2a_4} \end{aligned} \tag{7}$$

$$
\begin{aligned}
T > T_{\mathrm{c}} \quad \cdots \quad C &= -T\frac{d^2F_0(T)}{dT^2} \\
T < T_{\mathrm{c}} \quad \cdots \quad U &= -T\frac{d^2F_0(T)}{dT^2} + \frac{a^2T_{\mathrm{c}}}{2a_4} - \frac{a^2(T_{\mathrm{c}}-T)}{a_4}
\end{aligned} \tag{8}
$$

$F_0(T)$ の関数形を決めていないので、未定の部分はあるが、$T = T_{\mathrm{c}}$ の前後で明らかに関数形が変わることがわかる。エントロピーは連続であるが折れ曲がりをもち、比熱は飛びを持つということは 2 次相転移を表している。さらにほとんど平均場近似と同じ結果であることも分かる。

1.6.3　磁場が有限のときのランダウ理論

磁場があるときは自由エネルギーとして

$$
F(M,H,T) = F_0(T) + F_2(T)M^2 + F_4(T)M^4 - HM \tag{9}
$$

を考える。電磁気学の範囲なので詳しくは導出しないが、最後の項は磁化が磁場中にいるときのエネルギーが $-HM$ であることを用いている。

やはり M は $\partial F/\partial M = 0$ から決めるとして、以前の式が少し変更されて

$$
2a(T-T_{\mathrm{c}})M + 4a_4M^3 = H \tag{10}
$$

という自己無撞着方程式を解けばよい。M についての 3 次方程式なので、解の公式がないわけではないが、ややこしいのでここでは再び H が小さいとして近似的に解く。まず $T > T_{\mathrm{c}}$ ならば、グラフを書いてみると分かるように解は 1 つしかなく、H が小さいときは

$$
M = \frac{H}{2a(T-T_{\mathrm{c}})} \tag{11}
$$

したがって帯磁率は

$$
\chi = \frac{1}{2a(T-T_{\mathrm{c}})} \tag{12}
$$

実験の解析ではよく、$1/\chi$ を温度の関数としてプロットする。そうすると $1/\chi$ は直線となり、x 軸をきるところが T_{c} となる。このようにすると T_{c} が正確に決まる。この温度で強磁性転移が起こる。ちなみに相互作用のない場合のＣｕｒｉｅ則の場合に、このようなプロットをすれば $1/\chi$ は原点を通る。また、$1/\chi$ をプロットすると負の温度で x 軸を切るような物質もある。この場合は負の温度の絶対値をとった温度において「反強磁性」への相転移が生じる。反強磁性とは典型的にはスピンが上向き、下向きが交互に並んだ状態である。

逆に $T < T_{\mathrm{c}}$ ならば、解は 3 つ存在する。$M = \pm M_0$ の近傍の解を求めるには $M = \pm M_0 + \delta M$ とおいて、自己無撞着方程式に代入する。そうすると

$$
2a(T-T_{\mathrm{c}})(\pm M_0 + \delta M) + 4a_4(\pm M_0 + \delta M)^3 = H \tag{13}
$$

となるが、M_0 のみの項（δM の 0 次）は消えるので、δM の 1 次の式は

$$
2a(T-T_{\mathrm{c}})\delta M + 12a_4M_0^2\delta M = H \tag{14}
$$

となる。M_0 の形を代入して整理すると、解は

$$
M = \pm M_0 + \frac{H}{4a(T_{\mathrm{c}}-T)} \tag{15}
$$

であることが分かる。帯磁率は H に関する微分なので

$$
\chi = \frac{1}{4a(T_{\mathrm{c}}-\mathrm{T})} \tag{16}
$$

である。平均場近似の場合と同じように、係数は違うが T_c の前後で $\chi \propto 1/|T-T_\mathrm{c}|$ という形で発散する。

$T=\mathrm{T}_\mathrm{c}$ のときは、計算が簡単である。このときは $F_2(T)=0$ となるので、自己無撞着方程式は単に

$$4a_4M^3 = H \qquad \text{つまり} \quad M = \left(\frac{H}{4a_4}\right)^{1/3} \tag{17}$$

これも平均場近似の結果と同様である。

1.6.4 揺らぎと相転移

ランダウ理論は計算が簡単になっただけではなく、物理的に重要なことを含んでいる。

まず帯磁率が $T=T_\mathrm{c}$ で発散することであるが、帯磁率というのは微小に磁場をかけたときにどれくらいの磁化が発生するかという目安である。この帯磁率が発散するということは、非常に小さい磁場でも磁化が大きく出るということである。これを外場 (今の場合は外部磁場）に対する「系の応答」という。さらに帯磁率のような物理量を「応答関数」という。つまり $T=T_\mathrm{c}$ 付近では、系の応答が巨大になるということを意味する。

このことはランダウの自由エネルギーを M の関数として図示してみるとよくわかる。$T=T_\mathrm{c}$ のときはランダウの自由エネルギーは、M^2 の係数が 0 となってしまい、最初の項は M^4 となる。つまり M の 4 次関数なので、$M=0$ 付近で非常に平らな底を持つようになる（図参照：ないけど）。そうすると、自由エネルギーの底付近が平らなので、M としてどのあたりの値をとるのかがなかなか決まらないようになる。（もちろん最低値は $M=0$ のところなのだが）これは系の「揺らぎ」が大きいことを意味する。

系の揺らぎが大きいと、ちょっとした外部の刺激（外部磁場）によって、激しく反応するようになる。精神不安定の状態の人に、ちょっとした刺激を与えると過剰に反応するのと同じと思えば分かり安いかもしれない。これが帯磁率の発散として現れる。つまり、$T=T_\mathrm{c}$ では系の揺らぎが巨大になり、その結果として応答関数（この場合は帯磁率）が巨大になるのである。

逆に $T>T_\mathrm{c}$ では M^2 の項があるので、揺らぎは比較的小さくなる。また $T<T_\mathrm{c}$ では、新たな自由エネルギー最小の点 $M=\pm M_0$ が生じるが、その最小の点の周りでは $(M\mp M_0)^2$ という項があるので、再び揺らぎは比較的小さくなるといえる。その結果、帯磁率も有限に落ち着く。

この様子を別の角度から表すために磁化 M を磁場 H の関数として書いたものが図である。（図はまだない）原点での傾きが帯磁率であるが、$T=T_\mathrm{c}$ に向けて傾きはどんどん大きくなる。帯磁率無限大の瞬間（$T=T_\mathrm{c}$ のとき）は M は H に比例するのではなく、$H^{1/3}$ に比例するようになる。帯磁率の発散とは

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \propto H^{-2/3}\bigg|_{H\to 0} \tag{18}$$

となるためであると言うこともできる。

1.6.5 M^3 項を含む場合のランダウ理論：1 次相転移

$$F(M,T) = a(T-T_\mathrm{c})M^2 + a_4M^4 - bM^3 \qquad a,b,a_4>0 \tag{19}$$

というのを考えると、1 次相転移が理解できる。（本当は M が小さいとして Taylor 展開が許されると仮定してランダウの自由エネルギーを考えているので、1 次相転移のように、M が突然有限の大きさ（微小とはいえない）で現れるような場合には適応できない。ここでは、その辺りは目をつぶって計算を進める。）（それでも意外と面白い）

1.6.6　M^6 項を含む場合のランダウ理論：1 次相転移：　【レポート問題 1】締切 1 月 9 日

$$F(M,T) = a(T - T_{\rm c})M^2 - bM^4 + cM^6 \qquad a,b,c > 0 \tag{20}$$

と仮定した場合、相転移の様子を調べよ。（物理学科の学生は演習でやると思われるが、もう 1 回ノートを自分でまとめること。他学科の人は演習の代わりとしてレポートとすることをお勧めする）