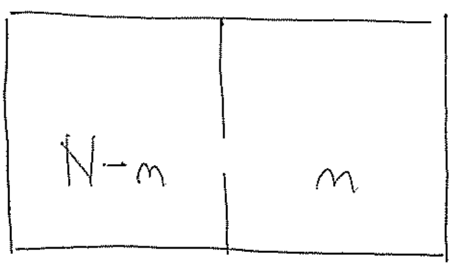
気体分子の分布関数

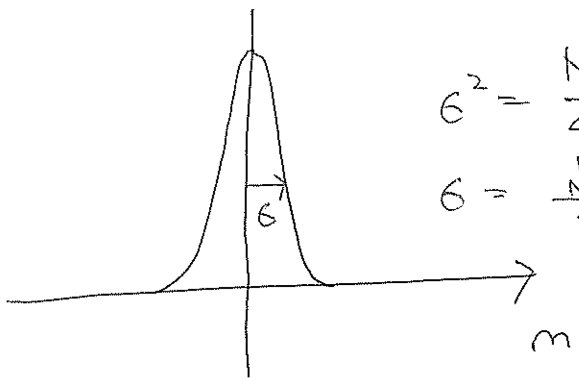


$V_1 = V_2$

全部でN個の同一気体分子を右のボックスにm個見出す確率

$$P_N(m) = \frac{N!}{m!\,(N-m)!}\left(\frac{1}{2}\right)^m\left(\frac{1}{2}\right)^{N-m}$$

2項分布



$$\sigma^2 = \frac{N}{4}$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

$$\mu_1 = \frac{N}{2}$$

Gauss分布

$$x \equiv \frac{m}{N} - \frac{1}{2}$$

$$P_N(x) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}}\, e^{-2Nx^2}$$

ボルツマン分布則.

系が特定の状態にあるときのエネルギーがε である場合、その状態が出現する確率は

$$P(\varepsilon) \propto e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

質量mの 気体分子の α ($\in x, y, z$) 方向の速度をv_αとすると.
その方向の運動エネルギー

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v_\alpha^2$$

$$\therefore \quad P(v_\alpha) \propto e^{-\frac{m v_\alpha^2}{2 k_B T}}$$

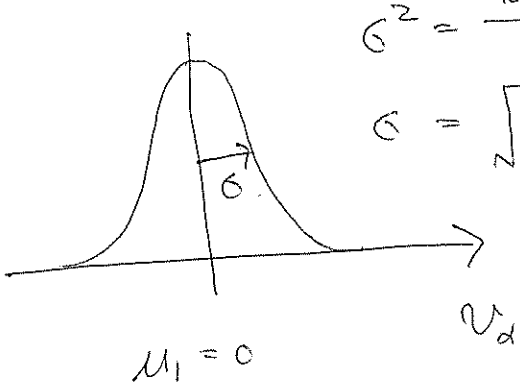
$$\int_{-\infty}^{\infty} P(v_\alpha)\, dv_\alpha = 1$$ より.

$$P(v_\alpha) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\, e^{-\frac{m v_\alpha^2}{2 k_B T}}$$

Gauss分布.

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$



DEPARTMENT OF PHYSICS
KYOTO UNIVERSITY.

No.

~~2. 統計力学~~ N粒子系の統計力学

~~1-1-2~~. 2-1 ミクロの世界（位相空間）と平均

a. 時間平均

N個の同種粒子（球状）からなる、体積Vの孤立系を考える。
（ t=0での全エネルギーをEとすると、NVEが恒量となる ）

i番目の粒子の時刻tにおける 座標 $\mathbb{r}_i(t)$
運動量 $\mathbb{p}_i(t)$

この系の任意の時刻tにおける力学状態は、

$$\mathbb{r}^N(t) \equiv \{\mathbb{r}_1(t), \mathbb{r}_2(t), \cdots, \mathbb{r}_N(t)\}$$
$$\mathbb{p}^N(t) \equiv \{\mathbb{p}_1(t), \mathbb{p}_2(t), \cdots, \mathbb{p}_N(t)\}$$

で完全に記述される。 $\{\mathbb{r}^N(t), \mathbb{p}^N(t)\}$ 座標と運動量をまとめて、

は、位相空間内の1つの点に対応する。
（＝位相点）

N粒子孤立系のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_N(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N) = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} \mathbb{p}_i^2 + \underbrace{V_N(\mathbb{r}^N)}_{\text{ポテンシャル関数}}$$

とすれば、粒子の運動方程式は、

$$\begin{cases} \dot{\mathbb{r}}_i = \dfrac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbb{p}_i} \\[2ex] \dot{\mathbb{p}}_i = -\dfrac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbb{r}_i} \end{cases}$$

DEPARTMENT OF PHYSICS
KYOTO UNIVERSITY.

初期値 $\mathbb{r}^N(0)$, $\mathbb{p}^N(0)$ のもとで上の運動方程式を解けば系の時間発展が得られる。
$\mathbb{r}^N(t)$, $\mathbb{p}^N(t)$
この時、物理量

$$A = A(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$$

の時間平均値が与えられる。

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt\, A(\mathbb{r}^N(t), \mathbb{p}^N(t))$$

b アンサンブル平均.

~~[illegible]~~

ミクロ状態 $(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$ の近傍 ~~[illegible]~~ を取りうる確率密度（平衡）

が, $f_0(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$ であれば.

物理量 $A = A(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$ のアンサンブル平均は,

（平衡状態 0の意味）

$$\langle A \rangle_e = \int d\mathbb{r}^N \int d\mathbb{p}^N \, A(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N) f_0(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$$

$$\left(\text{ただし.} \int d\mathbb{r}^N \int d\mathbb{p}^N \, f_0(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N) = 1. \right)$$

i) マイクロカノニカルアンサンブル (NVE)

体積V, 粒子数N, 全エネルギー E が恒量である孤立系を考える. ⟶ 時間平均で扱ったものと同じ.

このアンサンブルの $f_0^{NVE}(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$ は ?

~~確率~~ 確率密度 : 異なる初期状態から出発したたくさんの（力学）系 (N.V.E は同じ) を考える.

① マイクロカノニカルアンサンブルでは.

$$\mathcal{H}_N(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N) = E$$

を満たす $(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$ ⇒ hyper surface（超曲面）のみが許される.

② マイクロカノニカルアンサンブルでは、上記のhypersurface上で等しい確率密度をとる。

⇒「等重率の原理」

※ハミルトン系では正しいと信じられているが証明されている訳ではない。

$$\therefore\ \boxed{f_0^{NVE}(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N) = \frac{1}{W(E)}\delta\left[\mathcal{H}_N(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N) - E\right]}$$

W(E): hyper surface の面積

物理量 $A \equiv A(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$ の $\overbrace{\text{平均値}}^{\text{マイクロカノニカル}}$ は、

$$\langle A \rangle_{NVE} = \int d\mathbb{r}^N \int d\mathbb{p}^N\, A(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)\, f_0^{NVE}(\mathbb{r}^N, \mathbb{p}^N)$$

$$= \langle A \rangle_t$$

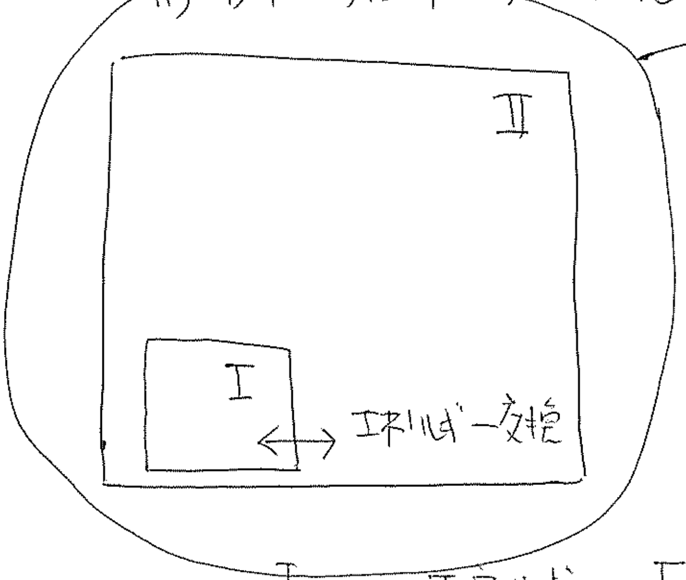
「エルゴード定理（仮説）」

※これが成り立つ様な系をエルゴード系という。一般的に証明されている訳ではない。

$$S(E) = k_B \ln W(E)$$

（この式が熱力学と統計力学をリンクする）

iii) カノニカルアンサンブル (NVT)



→ NVT一定

$$E_I + E_{II} = E_T$$

$P(E_m)$

IがエネルギーE_mの状態にある確率密度を考える → IIはエネルギー$E_T - E_m$の状態にある.

$$P(E_m) \propto W_{II}(E_T - E_m)$$

IIのエントロピーを $S_{II}(E)$ とすると

$$W_{II}(E) = \exp\left(\frac{1}{k_B} S_{II}(E)\right) \text{ より}$$

$$P(E_m) \propto \exp\left(\frac{1}{k_B} S_{II}(E_T - E_m)\right)$$

今、IIがIにくらべて十分大きいとすると

$$E_m \ll E_T$$

$S_{II}(E_T - E_m)$ を E_m についてテイラー展開

$$S_{II}(E_T - E_m) \simeq S_{II}(E_T) - \underbrace{\left(\frac{dS_{II}}{dE}\right)_{E=E_T}}_{=\frac{1}{T}\ (\text{IIの温度})} E_m$$

$$\therefore P(E_m) \propto \exp\left(\frac{1}{k_B}\left(S_{II}(E_T) - \frac{E_m}{T}\right)\right) \propto \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

Iのみを考えて、N粒子系を適用

$$E_m = \mathcal{H}_N(\mathbb{r}_N, \mathbb{P}_N).$$

$$\therefore \quad f_0^{NVT}(\mathbb{r}^N, \mathbb{P}^N) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \frac{\exp\left[-\frac{\mathcal{H}_N(\mathbb{r}_N, \mathbb{P}_N)}{k_B T}\right]}{Q_N(V, T)}$$

$$\underbrace{Q_N(V, T)} \equiv \frac{1}{N!} h^{-3N} \int d\mathbb{r}^N \int d\mathbb{p}^N \exp\left[-\frac{\mathcal{H}_N(\mathbb{r}_N, \mathbb{P}_N)}{k_B T}\right]$$

カノニカル分配関数

Zを用いるとヘルムホルツ自由エネルギーは

$$A(V, T) = -k_B T \ln Q_N(V, T)$$

と表される。

この式が熱力学と統計力学をリンクする。

DEPARTMENT OF PHYSICS
KYOTO UNIVERSITY.

ex1. 内部エネルギー U

$$U = \langle \mathcal{H}_N \rangle_{NVT} = \frac{1}{N!\, h^{3N} Q_N}\int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N\, \mathcal{H}_N \exp(-\beta \mathcal{H}_N)$$

$$= -\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\log Q_N(V,T)\right)_V$$

ここで、$A=-k_BT\log Q_N(V,T)$ を用いると

$$U = \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right)_V \Leftarrow -\frac{\partial \ln Q_N}{\partial\beta}$$

⇒ 熱力学の公式

同様にして $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = k_BT\left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V}\right)_T$.

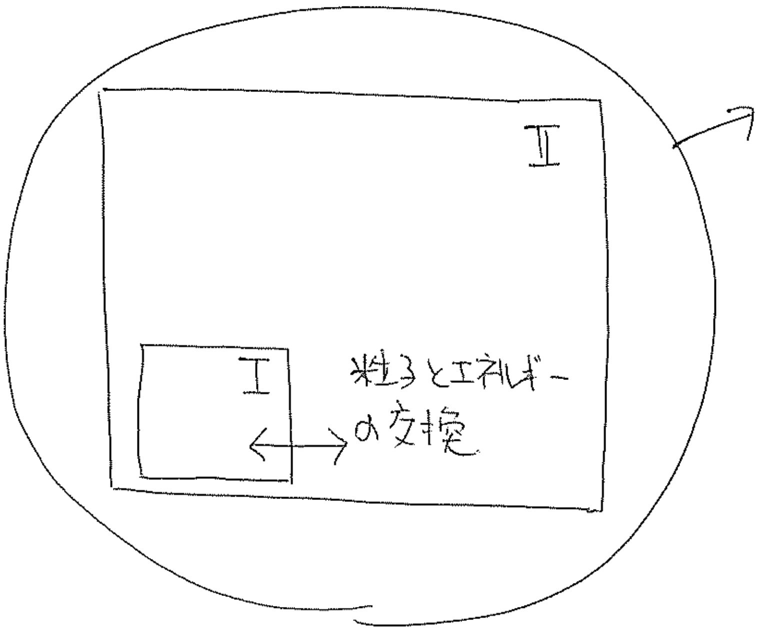
$$\cancel{S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

で得ることが出来る.

(注). ヘルムホルツ自由エネルギー A は カノニカル分配関数 $Q_N(V,T)$ でのみ表すことが可能. 内部エネルギー U などの様にミクロな表現のアンサンブル平均として表すことはできない → エントロピー S と同じ.

iii) グランドカノニカルアンサンブル (μVT)



$$E_I + E_{II} = E_T$$
$$N_I + N_{II} = N_T$$

I がエネルギー E, 粒子数 N の状態にある確率密度を考える

→ II はエネルギー $E_T - E$, 粒子数 $N_T - N$ の状態にある

$$P(E, N) \propto W_{II}(E_T - E, N_T - N)$$

II のエントロピーを $S_{II}(E_{II}, N_{II})$ とすると

$$S_{II}(E_{II}, N_{II}) = k_B \ln W_{II}(E_{II}, N_{II})$$

$$\therefore P(E, N) \propto \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E_T - E, N_T - N)\right]$$

II が I にくらべて十分大きいとすると

$$E \ll E_T, \quad N \ll N_T$$

$S_{II}(E_T - E, N_T - N)$ を E と N についてテイラー展開

$$S_{\mathrm{II}}(E_T - E, N_T - N) \simeq S_{\mathrm{II}}(E_T, N_T) - \underbrace{\left(\frac{\partial S_{\mathrm{II}}}{\partial N_{\mathrm{II}}}\right)_{E_{\mathrm{II}}}}_{= -\frac{\mu}{T}} N - \underbrace{\left(\frac{\partial S_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{II}}}\right)_{N_{\mathrm{II}}}}_{= \frac{1}{T}} E$$

IIのμ $\longrightarrow$ μ

IIのT $\longrightarrow$ T

$$= S_{\mathrm{II}}(E_T, N_T) + \frac{\mu}{T} N - \frac{1}{T} E$$

$$\therefore \quad P(E, N) \propto \exp\left[-\frac{1}{k_B T}(E - \mu N)\right]$$

Iのみを考えてN粒子系を適用.

$$E = \mathcal{H}_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$$

$$f_0^{\mu V T}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \frac{\exp\left[-\frac{1}{k_B T}(\mathcal{H}_N - N\mu)\right]}{\Xi(\mu, V, T)}$$

$$\underbrace{\Xi}_{\text{グランドカノニカル分配関数}} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{h^{-3N}}{N!} \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N \exp\left[-\frac{\mathcal{H}_N}{k_B T}\right]$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) \underbrace{Q_N(V, T)}_{\text{カノニカル分配関数}}$$

グランドポテンシャル $\Omega \equiv A - N\mu = -PV$

$$\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)$$

（この式が熱力学と統計力学をリンクする）

例) 平均粒子数

$$P(N) \equiv \iint f_0^{\mu V T}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N)\, d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$$

$$= \frac{1}{\Xi} \exp(N\beta\mu)\, Q_N(V, T)$$

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_N(\mathbf{r}^N)$$ であれば.

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \iint \exp\left[-\frac{\beta}{2m}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i^2 - \beta V_N(\mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$$

$$= \frac{1}{N!} h^{-3N} \underbrace{\int \exp\left[-\frac{\beta}{2m}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i^2\right] d\mathbf{p}^N}_{\left((2\pi m k_B T)^{3/2}\right)^N}$$

$$\times \underbrace{\int \exp\left[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)\right] d\mathbf{r}^N}_{Z_N}$$

$$= \frac{1}{N!} \underbrace{h^{-3N} (2\pi m k_B T)^{3N/2}}_{\Lambda^{-3N}} Z_N$$

$$\therefore P(N) = \frac{1}{\Xi} \exp(N\beta\mu) \frac{1}{N!} \frac{Z_N}{\Lambda^{3N}}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \frac{1}{N!} \underbrace{\left(\frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}\right)^N}_{z_1^N} Z_N$$

$$\langle N \rangle_{\mu V T} = \sum_{N=0}^{\infty} N P(N)$$

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{1}{N!} z_1^N Z_N$$

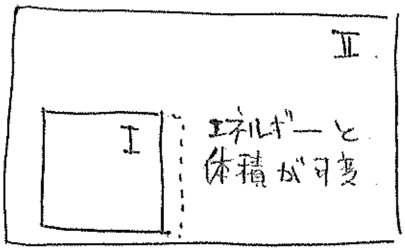
$$= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \ln z_1} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z_1}$$

$$\left. \begin{aligned} \Omega &= -k_B T \ln \Xi \\ z_1 &= \frac{1}{\Lambda^3} \exp(\beta \mu) \end{aligned} \right\} \text{より.}$$

$$\langle N \rangle_{\mu V T} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

DEPARTMENT OF PHYSICS
KYOTO UNIVERSITY.

iv) 等温・等圧アンサンブル (NTP)



部分系Iのミクロ状態が ($\mathbf{r}^N$, $\mathbf{p}^N$) の近傍にあり
体積がVの近傍にある平衡確率
密度

$$\boxed{\begin{aligned} f_0^{NPT}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; V) &= \frac{1}{N!} h^{-3N} \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H}_N + PV)]}{\Delta_N(P,T)} \\ \underbrace{\Delta_N(P,T)}_{\text{等温・等圧分配関数}} &= \frac{1}{N!} h^{-3N} \int_0^\infty dV \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N \exp[-\beta(\mathcal{H}_N + PV)] \end{aligned}}$$

$$= \int_0^\infty dV \exp(-\beta PV) \underbrace{Z(V,T)}_{\text{カノニカル分配関数}}$$

ギブスの自由エネルギー G は、

$$G(P,T) = -k_B T \log \Delta_N(P,T)$$

(この式が熱力学と統計力学をリンクする)

$$\frac{\partial}{\partial x}\log f = \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial x}$$

ex.1. 体積 V

$$V = \langle V \rangle_{NPT} \cancel{= \frac{1}{N!} h^{3N} \int_0^\infty V dV \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N \exp[-\beta(\mathcal{H}_N + PV)]}$$

$$= \frac{1}{N!\, h^{3N}\, \Delta_N} \int_0^\infty dV \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N \, V \exp[-\beta(\mathcal{H}_N + PV)]$$

$$= \frac{\int_0^\infty dV \quad V \exp(-\beta PV)\, Z}{\int_0^\infty dV \quad \exp(-\beta PV)\, Z}$$

$$= -k_B T \left(\frac{\partial \log \Delta_N(P,T)}{\partial P}\right)_T .$$

$G(P,T) = -k_B T \log \Delta_N(P,T)$ を用いると

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \qquad \text{熱力学の公式.}$$

2-2. 統計力学の応用.

a. 理想気体 (相互作用のない系)

i) $$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

相互作用なし.

カノニカル分配関数

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N \exp\left[-\frac{1}{2mk_BT}\sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i^2\right]$$

$$\int d\mathbf{r} \rightarrow V$$

$$\underbrace{\int d\mathbf{p} \exp\left[-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_BT}\right]}_{\text{ガウス積分} \rightarrow \text{公式}} = \sqrt{2\pi m k_B T}^{\,3}$$

$$\therefore\ Q_N(V,T) = \frac{1}{N!} h^{-3N} V^N \sqrt{2\pi m k_B T}^{\,3N} = \frac{V^N}{N!} z_1^N$$

$$\left(z_1 = \frac{\cancel{V}\,1}{h^3} \sqrt{2\pi m k_B T}^{\,3} \right)$$

$$A(V,T) = -k_BT \log Q_N(V,T)$$

$$= -Nk_BT\left[\frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \ln\{e(2\pi m k_B)^{3/2} h^{-3}\}\right]$$

$$P(V,T) = -\left(\frac{\partial \cancel{F}A}{\partial V}\right)_T = Nk_BT/V$$

$$\Downarrow$$

$$PV = nRT \qquad \begin{cases} R \equiv N_A k_B \\ n \equiv N/N_A \end{cases}$$

ii) 内部自由度のある場合.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbb{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} X(x_1^i, \cdots, x_k^i, p_1^i, \cdots, p_k^i)$$

i番目の分子の中の内部座標(x)と
それに共役な運動量である.

$$Q\ Z = \frac{V^N}{h^3 N!} \int d\mathbb{p}^N \exp\left[-\frac{1}{2mk_BT}\sum_{i=1}^{N}\mathbb{p}_i^2\right]\left[\int dx^i \int d\mathbb{p}^i \exp\left[-\frac{X}{k_BT}\right]\right]^N$$

$$= \frac{V^N}{N!}\Big(\underbrace{\frac{\cancel{V}1}{h^3}\sqrt{2\pi m k_B T}^{\,3}}_{\equiv Z_1}\Big)^N \Big[\underbrace{\cdots\cdots}_{\equiv Q_1}\Big]^N$$

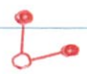
$$P = -\left(\frac{\partial F^{A}}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_BT}{V}$$ ← 内部自由度によらない.

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln \underset{Q_Z}{Z} = \frac{3}{2}Nk_BT - \underbrace{N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q_1}$$

↑内部自由度による.

内部自由度について エネルギー等分配則を適用すると.

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT + N \times \underbrace{(1分子当りの自由度)} \times \frac{1}{2}k_BT$$

・単原子分子 → 0 
・直線状分子 → 2 
(剛体)
・非直線状剛体分子 → 3 

直線状3原子分子

Example..

※ 2原子分子の定積比熱 C_V.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{5}{2}Nk_BT\right)_V = \frac{5}{2}k_B\cancel{T}N$$

※ 非直状3原子分子(H_2O …) $C_V = 3k_BT$

6. 2レベル系. (2つの状態をとることのできるN個の独立な系)

$$\mathcal{H}(S^N) = \cancel{E_0}\,\lambda - \varepsilon \sum_{i=1}^{N} S_i \qquad \underbrace{S_i}_{\text{スピン変数}} \in 1, -1$$

$E_0 + \varepsilon$

E_0

$E_0 - \varepsilon$

$S_1 \quad S_2 \quad S_3 \quad \cdots \quad S_N$

$$\beta \equiv (k_B T)^{-1}$$

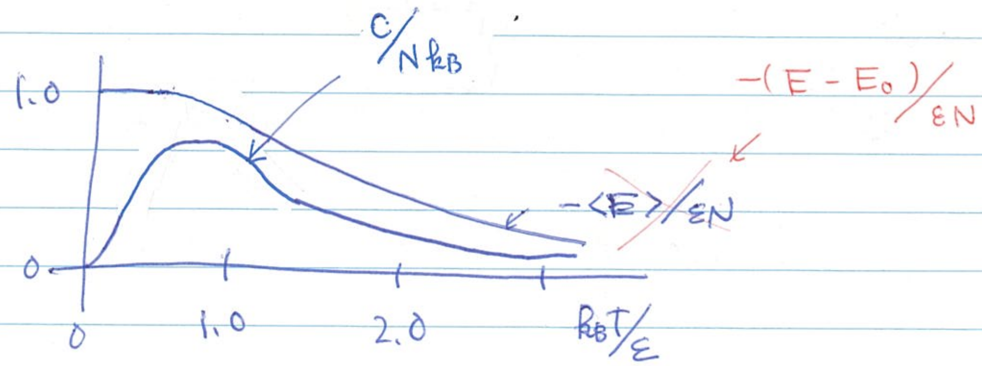
$$Z = \sum_{S_1=\pm1} \cdots \sum_{S_N=\pm1} \exp\left[\beta\varepsilon \sum_{i=1}^{N} S_i\right] \exp(-\beta\lambda)$$

$$= \left(e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}\right)^N e^{-\beta\lambda} = \left[2\cosh(\beta\varepsilon)\right]^N e^{-\beta\lambda}$$

$$A = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(2\cosh\beta\varepsilon) + \lambda$$

$$\underbrace{\langle E \rangle}_{\text{内部エネルギー}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\varepsilon N \tanh\beta\varepsilon + \lambda$$

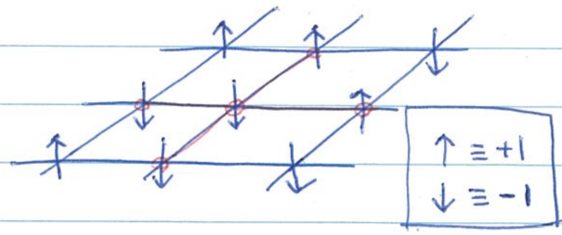
$$\underbrace{C}_{\text{比熱}} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon^2 N}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \beta\varepsilon}$$



c) イジングモデル（相互作用が強い系）

$$\mathcal{H} = -J\sum_{\langle ij\rangle} S_i S_j - H\sum_{i=1}^{N} S_i \qquad S_i = \pm 1$$

最近接のペアについて和をとる。



2次元イジングモデル.

$S_i/2$ を結晶中の i 番目の原子の持つスピン変数($\pm\frac{1}{2}$)と考えれば、磁性体のモデルとなる。

$S_i+1/2$ を場所 i にある分子の数 (0, 1) とすれば、気体のモデル（格子ガス）となる。

$$Z = \underbrace{\sum_{S_1=\pm1}\cdots\sum_{S_N=\pm1}}_{\text{Tr. と書く}} \exp\left[-\beta\mathcal{H}\right]$$

最近接ペアの数.

$$= \mathrm{Tr}\,\exp\left[\beta\sum_{i=1}^{N} S_i \left(J\sum_{j=1}^{z}{}' S_j + H\right)\right]$$

i と j を独立に考えることができない。

↓

3次元以上の系については、厳密に Z を計算できない

平均場近似. (mean field approximation).

$$Z_{mf} = \mathrm{Tr}\ \exp\left[\beta \sum_{i=1}^{N} S_i \left(J \sum_{j=1}^{z}{}' \langle S_1 \rangle + H\right)\right] \quad \cdots ①$$

S_j を 平均値で近似する.
$\langle S_1 \rangle \equiv m$

$$= \mathrm{Tr}\ \exp\left[\beta \sum_{i=1}^{N} S_i (Jzm + H)\right] \quad \cdots ②$$

$$= \left(\sum_{S_1=\pm 1} \exp\left[\beta S_i (Jzm + H)\right]\right)^N \quad \cdots ③$$

$$= \left[2\cosh\left(\beta(Jzm + H)\right)\right]^N \quad \cdots ④$$

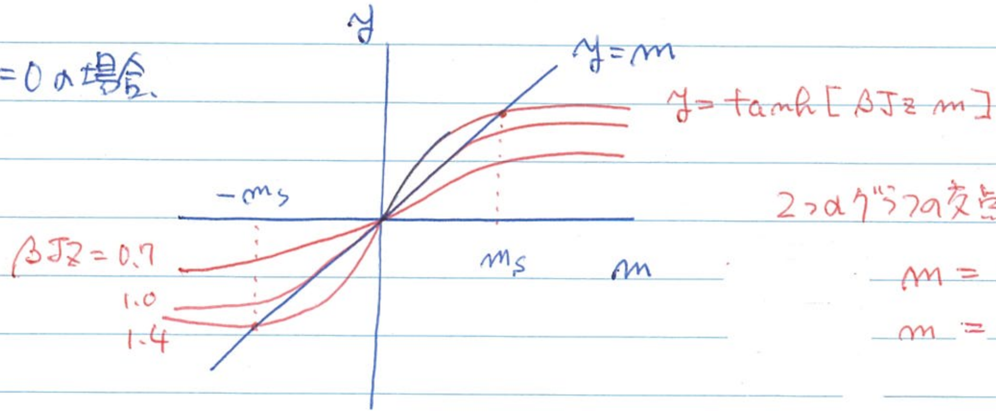
ここで. $m = \langle S_1 \rangle = \dfrac{\mathrm{Tr}\ \beta \sum_{i=1}^{N} S_i \ \exp\left[\beta \sum_{i=1}^{N} S_i (Jzm + H)\right]}{N\beta \ Z_{mf}}$

$$= \frac{1}{N\beta Z_{mf}} \frac{\partial Z_{mf}}{\partial H} = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_{mf}}{\partial (\beta H)}$$

$$= \tanh\left[\beta(Jzm + H)\right]$$

self consistent (自己無撞着) に m を決定する.

H=0の場合.



2つのグラフの交点が m の解.

$m = 0 \quad (\beta Jz \leq 1)$

$m = 0, \pm m_s \ (\beta Jz > 1)$

mの解の安定性を調べるために、ヘルムホルツの自由エネルギー $F = -k_B \ln Z$ を求める。

$$\sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j = \sum_{\langle ij \rangle} \Big[\cancel{(S_i - \langle S_i \rangle)(S_j - \langle S_j \rangle)} + S_i \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle S_j + \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \Big]$$

微少量の2乗の項。

$$\simeq \sum_{i=1}^{N} S_i z m + z m^2 N/2$$

Z_{mf}では無視した。

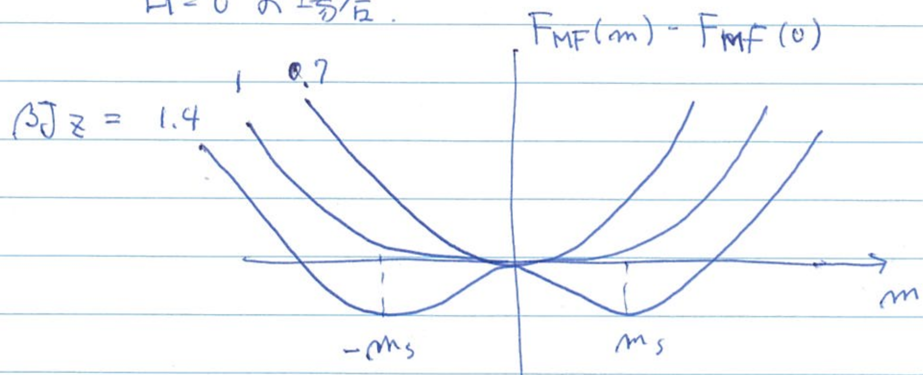
$\sum_{\langle ij \rangle} \Rightarrow \frac{1}{2} N z$ ペアの数なので半分になる。

$$\therefore \ Z \simeq Z_{mf} \left[\exp\left(-\beta J z m^2/2 \right) \right]^N$$

$$F_{MF} = -k_B T \ln Z$$

$$= -k_B T N \left[\ln\left(2\cosh \beta (J z m + H) \right) - \frac{J z m^2}{2} \right]$$

$H=0$の場合。



無秩序 $m = 0$ $\beta J z \leq 1$

$\beta J z = 1$で秩序・無秩序相転移 → 気・液, 常磁性・強磁性 など

秩序 $m = \cancel{0}, \pm m_s$ $\beta J z > 1$

不安定