

# 物性化学 I

担当教員：吉村一良（理学部・大学院理学研究科 教授）

## <講義内容>

固体結晶が示す様々な性質を、熱力学ないしは原子論的立場から講述する。主な内容は、凝縮層である固体結晶や液相の熱力学と平衡状態図論、結晶構造論と構造因子、結晶の不完全性（格子振動，格子欠陥：点欠陥，ディスロケーション，積層欠陥，ボイド）と格子振動の量子論的モデル（比熱のアインシュタイン・モデル，デバイ・モデル），結晶中の原子の運動（拡散現象），相転移熱力学（平均場近似やランダウの現象論を用いて）などである。図のプリントを多く配布し，例題などを解説しながら，物性研究の基礎についてわかり易く講述する。

## <講義予定>

### 1 章. 固体結晶の熱力学と平衡状態図論

#### 1-1 平衡状態図論と平均場近似

#### 1-2 ギブズの相律 (Gibbs Phase Rule)

他の物質界から独立し単独な領域として扱える物質の集合である系 (System) に関して，熱平衡の条件式を 相 (Phase)，成分 (Component)，温度 (T)，圧力 (P) の間に存在する関係式を，化学ポテンシャルの観点から自由度の形で導く。

#### 1-3 系の平衡条件と自由エネルギー組成曲線

巨視的な性質を表す量である熱力学変数で系 (System) を記述する状態方程式について，各相 (固相，液相，気相) 熱平衡条件から導出し，相境界を自由エネルギー組成曲線を用いて決定する方法について述べる。

#### 1-4 正則溶体近似

固体の Gibbs の自由エネルギーを導く上で，混合のエントルピーを配置のエントロピーで，混合のエントルピーを Bragg-Williams 近似によって表す正則溶体近似について説明しながら，凝縮相の自由エネルギーについて論述する。

#### 1-5 液相-固相，固溶体：合金の熱力学

正則溶体近似を用いて，相平衡を議論し，平衡状態図求め，様々な系について具体的に説明する。例えば，共晶系，共析系，包晶系，包析系，偏晶系，偏析系など

#### 1-6 ブラッグウィリアムズ (Bragg-Williams) 近似の応用例

### 2 章. 固体の結晶構造と構造因子

#### 2-1 固体の結晶構造と対称操作

結晶の基本格子としてのブラベー格子について説明し、結晶の対称性（並進対称性、回転対称性、反転対称性等）、点群・空間群の概念について論述する。

## 2-2 面指数（Miller 指数）

結晶学的な面の概念に関し、面指数（ミラー（Miller）指数）、面間隔などを導入し、以下の結晶構造解析の基礎への導入を与える。

## 2-3 結晶での散乱・回折現象

電磁波（X 線など）や粒子線（電子線、中性子線など）を結晶に導入した際に結晶中で起こる散乱・回折現象について構造因子を導出し説明し、ラウエ条件・ブラッグ条件について解説する。逆格子の概念についても論述し、結晶構造解析の基礎を説明する。

## 2-4 様々な結晶での結晶構造因子

単純立方格子、面心立方格子、体心立方格子、ダイヤモンド格子での結晶構造因子を求め、更に NaCl 型、CsCl 型、ZnS 型などの規則合金・化合物型の結晶での結晶構造因子を求めて、消滅則の観点から議論する。

# 3 章. 格子欠陥

## 3-1 静的な格子欠陥

### 3-1-1 点欠陥

原子空孔（vacancy）、置換型・侵入型の不純物原子と熱力学について。

### 3-1-2 転位（dislocation, 一次元的格子欠陥）

線欠陥である転位（刃状転位、らせん転位）について説明し、結晶の変形（塑性力学）について、転位のすべりベクトル（Burgers ベクトル）、すべり面、不動転位、交差すべり、転位のジョグ、転位ループなどの観点から議論する。

### 3-1-3 積層欠陥（2 次元的面欠陥）、結晶粒界・ボイド（3 次元的欠陥）

## 3-2 動的な格子欠陥としての格子振動

### 3-2-1 固体中の弾性波としての格子振動

### 3-2-2 固体中の素励起としての格子振動（フォノン）

格子振動を初めて量子論的にあつかったアインシュタインモデルとその修正モデルであるデバイモデルについて説明し、固体の比熱についてフォノンによって解説する。

# 4 章. 拡散（固体中の原子の運動）

## 4-1 フィック（Fick）の第一法則

## 4-2 自己拡散、相互拡散

#### 4-3 Fick の第二法則と俣野の補正式

#### 4-4 真の拡散係数の求め方

### 5 章. 相転移熱力学

#### 5-1 相転移としての結晶変態

##### 5-1-1 規則・不規則転移

Bragg-Williams 近似を用いた正則溶体近似によって、平均場近似の立場から合金や化合物における規則・不規則転移（変態）について説明する。

##### 5-1-2 相分離

1 章で説明した Bragg-Williams 近似（正則溶体近似）を用いて、相転移としての相分離現象について説明する。

#### 5-2 電子状態の相転移

##### 5-2-1 強磁性体の統計力学：キュリー則

常磁性体で見られるキュリーの法則（厳密にはスピンの間に相互作用がない場合）について角運動量の統計力学的に解説する。

##### 5-2-2 強磁性体の平均場近似（ワイスの分子場モデル）

磁性体におけるランジュバンモデル、デバイ・ブリルアンモデルに基づきワイスの分子場近似モデルを説明して、平均場の考え方について論述する。

#### 5-3 相転移の現象論（ランダウ（Landau）理論）

相転移の基本的な現象論であるランダウ展開（オーダーパラメータの展開）の理論について、強磁性や超伝導を例にとって簡単に説明する。