

物性化学 1

担当：吉村一良（理学・大学院理学研究科 教授）

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

☆系(System), 相(Phase), 成分(Component)

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……系(System)

系の巨視的な性質を表す量はすべて熱力学変数という.

・体積, 質量, モル数など, 系に含まれる物質の全量に依存する量

……示量変数

・温度, 圧力, モル分率, 化学ポテンシャルなど, 系内の任意の場所で一定の値をもつ

……示強変数

これらのいくつかを決めれば, 系の状態を完全に定義できる. 系の状態は一般に連続的に変化でき, この変化を表したもの

→状態方程式(equation of state) (e.g. $pV=RT$)

物質の集合状態: 気相(Vaper state phase), 液相(Liquid state phase),

固相(Solid state phase)の3つの状態

e.g. 水(H_2O) 温度 $0.01^\circ C$, 圧力 4.6mmHg で3相共存 3重点

e.g. Fe は固相で結晶構造の異なる3つの相に変化する.

$\alpha\text{Fe} \rightarrow \gamma\text{Fe} \rightarrow \delta\text{Fe} \rightarrow \text{Liquid}$

$911^\circ C \quad 1392^\circ C \quad 1536^\circ C$

$\alpha\text{Fe}(\text{bcc}) : \text{Ferro} \rightarrow \text{Para}(\beta\text{Fe}) \quad (\text{同素変態})$

<相(Phase)>: 系の熱力学的性質に及ぼす外力場の影響がない場合, その占める全領域にわたって均一なもの. 一般に1つの相は物理的な手段で他の相と分離できる.

系が単一の相から構成されているとき: 均一系(homogeneous system)または

単相系(single phase system)

2相以上からできている系: 不均一系(heterogeneous system)または

多相系(multi-phase system)

・系は一般に多数の成分(Component)により構成されている.

<成分の数> 1, 2, 3, 4, …:

1成分系(unary system), 2成分系(binary system),

3成分系(ternary system), 4成分系(quaternary system)

e.g. 水, エタノール混合溶液 : binary,
 黄銅 : 銅と亜鉛からつくられた binary alloy,
 モット型絶縁体 La_2CuO_4 : ternary, 高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: quaternary,
 遍歴電子強磁性体 $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$: pseudobinary

1-2 ギブスの相律 (Gibbs - Phase Rule)

温度 T , 圧力 P で平衡状態にある系が C 個の成分を含む時, いくつの相(phase)が共存し得るかを示すのが相律である.

P 個の相が共存しているとする

示強変数 T, p および各相の化学組成を決めれば, 系は決まる.

各相の化学組成をモル分率で示すと独立なモル分率は $(C-1)$ 個なので, 系全体の独立な変数は $P(C-1) + 2$ 個.

この時, 平衡状態なので, 系内の各相間で物質移動はない!!

→ 平衡の条件は, 化学ポテンシャルによって

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^P \quad (i = 1, 2, 3, \dots, C)$$

これは, 成分 i によって $(P-1)$ 個の等式.

系全体では, $C(P-1)$ 個 これだけ自由度は減る.

従って, この系で自由に選び得る独立変数の数は

$$f = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$$

f : 自由度(degree of freedom)

e.g. $C=3$, 3 成分系 A, B, C, 温度 T , 圧力 p の時, 最大いくつの相が平衡に共存できるか?

m_A, m_B, m_C モル

$$x_A = m_A / (m_A + m_B + m_C)$$

$$x_B = m_B / (m_A + m_B + m_C)$$

$$x_C = m_C / (m_A + m_B + m_C)$$

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$f = 5 - P \rightarrow 4 - P$$

圧力一定

$$e.g. \quad C=1 \text{ なら, } f = 3 - P \rightarrow 2 - P$$

圧力一定

$$e.g. \quad C=2 \text{ なら, } f = 4 - P \rightarrow 3 - P$$

圧力一定

C=1 で P=2 相が共存 → f=0 e.g. 融解温度(melting point)

C=2 で P=3 相が共存 → f=0 e.g. 二元系共晶反応

f=0 : 不変系(invariant system)

f=1 : 1 変数系(monovariant system)

f=2 : 2 変数系(divariant system)

平衡状態図 n 成分系状態図 : 図示できるのは 3 元系まで
自由エネルギーが決められている

1-3 相の平衡条件と自由エネルギー組成曲線

熱力学の第 2 法則 : 系が平衡であるためには, 定温・定圧のもとでギブスの
自由エネルギー G が最小(minimum)でなければならない!!

$$G = H - TS \quad (H: \text{enthalpy}, S: \text{entropy})$$

気体 $H = E + pV$ (E : 内部エネルギー) → 凝縮系では $pV \ll E - TS$ なので
無視

2 元系 : 2 元系混合系 A, B 混合系

$$G = G^0 + \Delta H_m - T\Delta S_m$$

化学ポテンシャル=モル比自由エネルギー m_i を考える.

液相中で成分 i の微量 dn_i を加えるとき起こる自由エネルギーの増加分 dG
と dn_i との比の $dn_i \rightarrow 0$ の極限值で m_i が決まる.

$$\left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T, p, n_j} \equiv \mu_i$$

液相が温度 T , n_A^l モルの A 成分と n_B^l モルの B 成分からなるとき,

$$x_A^l = n_A^l / (n_A^l + n_B^l), \quad x_B^l = n_B^l / (n_A^l + n_B^l)$$

$$\therefore G^l = x_A^l \mu_A^l + x_B^l \mu_B^l$$

もし, A-B に相互作用がない時, または純成分を機械的に加えた自由エネルギーは

$$G^0 = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 \quad \text{である.}$$

混合の自由エネルギー

$$\Delta G_m = G - G_0 = G - x_A \mu_A^0 - x_B \mu_B^0 = x_A (\mu_A - \mu_A^0) + x_B (\mu_B - \mu_B^0)$$

一般に 2 元系の正則溶体では, 1 モル当たりの自由エネルギーは

$$G = G^0 + \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta H_m \quad -T\Delta S_m$$

ミキシングのエンタルピー ミキシングのエントロピー
 常に負，混ぜた方が安定

Ω : 相互作用パラメータ → この負号が問題

$\Omega < 0$ なら，均一に混ざった方が良い． A-B(attractive)固溶体を作る．
 $\Omega > 0$ なら，A-A 対，B-B 対ができて 2 相分離する傾向． A-B repulsive
 $\Omega = 0$ なら，特別な傾向なし → 無秩序(random) $\Delta H_m = 0$ のとき，
 ----- 理想溶体

1-4 正則溶体近似

<混合のエントロピー>

A 原子 N_A 個，B 原子 N_B 個を混ぜ合わせて全体で 1 モルの固溶体をつくる．
 格子点 $N = N_A + N_B$ に A, B を無秩序に並べる方法を W_{AB} とすると

$$W_{AB} = N! / (N_A! N_B!)$$

配置のエントロピー S_{AB} は原子の配列の様式の数 W_{AB} で定義され，

$$\begin{aligned} S_{AB} &= k_B \ln W_{AB} \\ &= k_B (\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!) \end{aligned}$$

$N \sim 6 \times 10^{23} \gg 1$ → Starling の近似を使う

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\begin{aligned} S_{AB} &= k_B (N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B) \\ &= N k_B (\ln N - N_A/N \ln N_A - N_B/N \ln N_B) \\ &= R \left\{ N_A/N (\ln N - \ln N_A) + N_B/N (\ln N - \ln N_B) \right\} \\ &= -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

純物質 A or B では， $S_A = S_B = 0$

$$\Delta S_m = S_{AB} - x_A S_A - x_B S_B = S_{AB}$$

<混合のエンタルピー>

固溶体の混合のエンタルピー

最近接のみの結合エネルギーを考え，それより遠い原子との相互作用は
 無視！ → <Bragg-Williams 近似 (平均場近似)>

固溶体中で A 原子のまわりに B 原子が来る確率は，配位数を z とすると， $z x_B$

固溶体中の AB 原子対の数[AB]は $[AB]=N_A \times z x_B = N z x_A x_B$

同様に AA, BB 原子対の数は

$$[AA]=1/2 N_A \times z x_A = 1/2 N z x_A^2 = 1/2 N z x_A (1-x_B)$$

$$[BB]=1/2 N_B \times z x_B = 1/2 N z x_B^2 = 1/2 N z x_B (1-x_A)$$

(1/2 は 2 回ずつ数えてしまっているの)

$i-j$ 原子の結合エネルギーを E_{ij} とすれば, 1 モル当たりの固溶体の内部エネルギーは

$$\begin{aligned} H_{AB} &= E_{AA}[AA] + E_{AB}[AB] + E_{BB}[BB] \\ &= x_A H_A^0 + x_A x_B \Omega + x_B H_B^0 \end{aligned} \quad \text{と書ける.}$$

ただし, $H_A^0 = N z E_{AA} / 2$, $H_B^0 = N z E_{BB} / 2$ は純元素 1 モル当たりのエンタルピー!

$$\Omega = N z (E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) / 2); \text{ 相互作用パラメータ interaction parameter}$$

$$\therefore \Delta H_m = H_{AB} - x_A H_A^0 - x_B H_B^0 = \Omega x_A x_B$$

Ω の物理的な意味

$\Omega < 0 \cdot \cdot E_{AB} < (E_{AA} + E_{BB}) / 2$ の時, A-B は引き合う attractive

$\Omega > 0 \cdot \cdot$ A-B は反発し合う repulsive 2 相は分離する傾向

$\Omega = 0 \cdot \cdot$ 無秩序 $\Delta H_m = 0 \cdot \cdot$ 理想溶体

Bragg-Williams 近似が成立するような固溶体を正則溶体(regular solution)と言う。

濃度の高い溶体(concentrated solution)に対する理論はまだ完成していない。

溶質原子が希薄な場合は OK.

正則溶体モデルの欠点

- ΔH_m が常に $x=1/2$ に対して対称になってしまう。
- $\Omega \neq 0$ だから, 異種原子の配列の仕方は無秩序からずれているのに, その過剰エントロピーを導出できない, 入っていない

1-5 液相—固相, 固溶体: 合金の熱力学

ある温度 T で, 純粋な元素 A, B を混合して 1 モルの液体をつくったときの

自由エネルギー変化: 混合の自由エネルギー(free energy of mixing)

$$\Delta G_m = G - (x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0)$$

$$G^0$$

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad \text{だから}$$

$$\Delta G_m = x_A(\mu_A - \mu_A^0) + x_B(\mu_B - \mu_B^0)$$

$\mu_A - \mu_A^0, \mu_B - \mu_B^0$: 相対モル比自由エネルギー
 活量 a_i を導入. $a_i = g_i x_i$ ここで, g_i : 活量係数.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i$$

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= RTx_A \ln a_A + RTx_B \ln a_B \\ &= RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

$$\Delta H_m \qquad -TS_{AB} = -T\Delta S_m$$

すなわち理想溶体(ideal solution)では, $\Delta H_m = 0$: 混合による熱の出入りは
 ない $\gamma_i \equiv 1$

$\Delta G_m^{ideal} = -T\Delta S_m$: 混合のエントロピー (配置のエントロピー) のみ!

実在の液体の自由エネルギーから理想溶体の自由エネルギーを引いたもの
 が, 過剰自由エネルギー

$$\Delta G_m^{XS} = \Delta G_m - \Delta G_m^{ideal} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

逆に活量は, 混合の自由エネルギーの関数としても表せる.

$$RT \ln a_i = \Delta G_m + (1 - x_i) \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_i}$$

液相(G^l)—固相(G^s)

系全体の自由エネルギー $G = G^l + G^s$ が平衡状態で最小になる条件

$$\delta G = \delta G^l + \delta G^s = 0$$

A 成分の無限小量 δn_A を液相から固相へ移したとき,

$$-\left(\frac{\partial G^l}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} \delta n_A + \left(\frac{\partial G^s}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} \delta n_A = 0$$

B についても

$$-\left(\frac{\partial G^l}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A} \delta n_B + \left(\frac{\partial G^s}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A} \delta n_B = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \equiv \mu_i$$

$$\therefore \mu_A^l = \mu_A^s, \mu_B^l = \mu_B^s$$

$$\begin{cases} G^s = x_A^s \mu_A^s + x_B^s \mu_B^s \\ G^l = x_A^l \mu_A^l + x_B^l \mu_B^l \end{cases} \begin{cases} x_A^s = \frac{n_A^s}{n_A^s + n_B^s} \\ x_B^s = \frac{n_B^s}{n_A^s + n_B^s} \end{cases}$$

$$G(x) = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} G^s(x_1) + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} G^l(x_2) \quad \text{てこの原理(lever principle)}$$

2成分から成る固溶体 1モルのギブスの G は

$$G^s = x_A^s \mu_A^{0s} + x_B^s \mu_B^{0s} + \Delta G_m^s$$

$$\Delta G_m^s = x_A^s x_B^s \Omega_s + RT(x_A^s \ln x_A^s + x_B^s \ln x_B^s)$$

同じ温度で二つの成分が混合して液体状態にあるときの G は

$$G^l = x_A^l \mu_A^{0l} + x_B^l \mu_B^{0l} + \Delta G_m^l$$

$$\Delta G_m^l = x_A^l x_B^l \Omega_l + RT(x_A^l \ln x_A^l + x_B^l \ln x_B^l)$$

ある温度 T での固体状態の純金属の化学ポテンシャルの値は絶対零度での凝集エネルギー H^0 と温度 T までの定圧比熱 C_p が実測されていれば次のように求められる。

$$\mu^0 = H^0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

エンタルピー 振動エントロピー

純金属 A の融点を T_{fA} , その温度で

$$\mu_A^{0l} - \mu_A^{0s} = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA}$$

融解熱 融解エントロピー

$$\mu_B^{0l} - \mu_B^{0s} = \Delta H_{fB} - T \Delta S_{fB}$$

多くの金属で, $\Delta H_f/T_f = \Delta S_f = 8.3 \text{ (J/mol}\cdot\text{K)}$ (一定 Richard's law)

例: 図

$$T_{fA}=1000\text{K}, T_{fB}=1500\text{K}$$

リチャードの法則を仮定する.

$$\Omega_l = 0, \Omega_s = 16.7\text{kJ/mol とする}$$

固相の純成分の化学ポテンシャルを基準にしている

$$x_A^s \mu_A^0 + x_B^s \mu_B^0 = 0$$

異なる温度間では直接比較できないが、一定温度なら正確に比べられる。

G minimum から各温度での安定に存在する相関係が求められる。

$$\text{正則溶体近似} \quad \begin{cases} \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \\ RT \ln a_i = \Delta G_m + (1 - x_i) \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_i} \end{cases}$$

A, B 成分について

$$\begin{cases} \mu_A^s = \mu_A^{0s} + (1 - x_A^s)^2 \Omega_s + RT \ln x_A^s \\ \mu_B^s = \mu_B^{0s} + (1 - x_B^s)^2 \Omega_s + RT \ln x_B^s \end{cases}$$

同様に液相中の A, B 成分について

$$\begin{cases} \mu_A^l = \mu_A^{0l} + (1 - x_A^l)^2 \Omega_l + RT \ln x_A^l \\ \mu_B^l = \mu_B^{0l} + (1 - x_B^l)^2 \Omega_l + RT \ln x_B^l \end{cases}$$

<液相－固相平衡>では、 $\mu_A^l = \mu_A^s, \mu_B^l = \mu_B^s$ より

$$\begin{cases} (1 - x_A^s)^2 \Omega_s + RT \ln x_A^s = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA} + (1 - x_A^l)^2 \Omega_l + RT \ln x_A^l \\ (1 - x_B^s)^2 \Omega_s + RT \ln x_B^s = \Delta H_{fB} - T \Delta S_{fB} + (1 - x_B^l)^2 \Omega_l + RT \ln x_B^l \end{cases}$$

この二つの方程式で独立変数は $T, x_A^l = 1 - x_B^l, x_A^s = 1 - x_B^s$ の3つである。
ある温度で平衡する液相と固相の組成を決めることができる。

$$(f=C-P+1=1)$$

例：図

$$\Delta H_{fA} = 8.37 \text{kJ/mol}, \Delta H_{fB} = 12.55 \text{kJ/mol}$$

$$(T_{fA}=1000\text{K}, T_{fB}=1500\text{K})$$

として、 Ω_l, Ω_s を変化させたときどのような状態図が得られるかを調べた。

<固－固相関係>

$\Omega_s > 0$ の固相では相分離する傾向があるが、そのときの相境界は

$$RT \ln \frac{x_A^s}{1 - x_A^s} + (1 - 2x_A^s) \Omega_s = 0$$

「導出」

$$\begin{aligned} G^s &= x_A^s \mu_A^{0s} + x_B^s \mu_B^{0s} + x_A^s x_B^s \Omega_s + RT (x_A^s \ln x_A^s + x_B^s \ln x_B^s) \\ &= x_A^s \mu_A^{0s} + (1 - x_A^s) \mu_B^{0s} + x_A^s (1 - x_A^s) \Omega_s + RT (x_A^s \ln x_A^s + (1 - x_A^s) \ln(1 - x_A^s)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial G^s}{\partial x_A} &= \mu_A^{0s} - \mu_B^{0s} + (1 - 2x_A^s)\Omega_s + RT(\ln x_A^s + 1 - \ln(1 - x_A^s) - 1) \\ &= \mu_A^{0s} - \mu_B^{0s} + (1 - 2x_A^s)\Omega_s + RT \ln \frac{x_A^s}{1 - x_A^s} \\ &= 0\end{aligned}$$

$\mu_A^{0s} = \mu_B^{0s} = 0$ 固体状態を標準状態にとる
(T_c 以下で α_1 と α_2 に2相分離)

$$T_c = \frac{\Omega_s}{R} \frac{2x_A^s - 1}{\ln \frac{x_A^s}{1 - x_A^s}} \quad \lim_{x_A^s \rightarrow 1/2} T_c = \frac{\Omega_s}{2R}$$

$\frac{\partial G^s}{\partial x_A} = 0$ すなわち $\ln \frac{x_A^s}{1 - x_A^s} = \frac{2\Omega_s}{RT} \left(x_A^s - \frac{1}{2} \right)$ を満たす x_A を考える.

相分離を起こす条件：
$$\left. \frac{\partial \left(\ln \frac{x_A^s}{1 - x_A^s} \right)}{\partial x_A^s} \right|_{x_A^s = 1/2} < \frac{2\Omega_s}{RT} \text{ 従って, } T \leq \frac{\Omega_s}{2R}$$

したがって、 $\Omega_s > 0$ ならば熱力学的には必ず二元系の固相は相分離を起こす。

これを、バイノーダル (binodal) 相分離、 $\ln \frac{x_A^s}{1 - x_A^s} = \frac{2\Omega_s}{RT} \left(x_A^s - \frac{1}{2} \right)$ で決まる曲線をバイノーダルラインと言う。

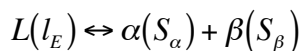
また、 $\Omega_s > 0$ ならばバイノーダルラインの内側に $\frac{\partial^2 G^s}{\partial x_A^2} < 0$ となる領域が必ず存在し、

その領域では組成の揺らぎが起こった方が系の自由エネルギーが減少し安定化される

領域でスピノーダル (spinodal) 分解の領域と呼ばれる。 $\frac{\partial^2 G^s}{\partial x_A^2} = 0$ で表される曲線をスピノーダルラインという。

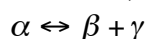
<不変系反応>

- ・共晶反応(eutectic reaction)



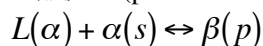
例：Sn-Pb, Ag-Cu, Au-Co, Sn-Bi, (Al- Si, Ag-Ge, Ag-Pb, In-Zn)

- 共析反応(eutectoid reaction)



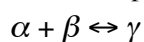
例 : In-Tl, Fe-C, Th-Y

- 包晶反応(peritectic reaction)



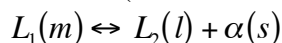
例 : Cu-Fe, Co-Cu, Cd-Hg, Mg-Zr

- 包析反応(peritectoid reaction)



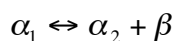
例 : Cu-Si, Co-Mn

- 偏晶反応(monotectic reaction)



例 : Cu-Pd, Zn-Pb, Al-Cd, Zn-Bi, Cr-Cu

- 偏析反応(monotectoid reaction)



例 : Al-Zn, Hf-Ta, Nb-Zr(b相 : bcc, a相 : hcp)

調和溶融や包晶反応によって中間相を含む平衡状態図

例 : Al-Cu, Cu-Zn, …

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

相分離問題, 秩序・無秩序相転移, 強磁性体理論

問題1 「秩序・無秩序相転移」

Bragg-Williams 近似を用いて, A-B 二元系の自由エネルギーにおけるエンタルピー項 H について考える. A-A, B-B, A-B の最近接の結合エネルギーをそれぞれ E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} とする. A-A, B-B, A-B のペアの数 N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} は, 配位数を z とし, 重複して数えないように注意して,

$$N_{AA} = \frac{1}{2} N z x_A^2, \quad N_{BB} = \frac{1}{2} N z x_B^2, \quad N_{AB} = N z x_A x_B \quad (1)$$

と求まる. これらを用いて, 系の内部エネルギーであるエンタルピー項 H は

$$H = N_{AA} E_{AA} + N_{BB} E_{BB} + N_{AB} E_{AB} = x_A H_{A0} + x_B H_{B0} + x_A x_B \Omega \quad (2)$$

で与えられる. Ω は相互作用パラメータと呼ばれる. ここで混合のエンタルピー変化

ΔH_m は

$$\Delta H_m = H - (x_A H_{A0} + x_B H_{B0}) = x_A x_B \Omega \quad (3)$$

となり, ΔG_m は

$$\Delta G_m = x_A x_B \Omega + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (4)$$

と表せる. 液相の場合には, 固相のように決まったサイトはないが, 局所的な環境は固相と同様であると考え, 近似的に同じ定式が成り立つ.

問 A (4)式を導出せよ.

(解) エントロピー項のみを導出する.

$$S_{AB} = k_B \ln W_{AB} = k_B (\ln N_a! - \ln N_A! - \ln N_B!)$$

に Starling の式を用いて,

$$\begin{aligned} S_{AB} &= k_B (N_a \ln N_a - N_a - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B) \\ &= N_a k_B \left(\ln N_a - \frac{N_A}{N_a} \ln N_A - \frac{N_B}{N_a} \ln N_B \right) \\ &= R \left(\frac{N_A}{N_a} \ln N_a - \frac{N_A}{N_a} \ln N_A + \frac{N_B}{N_a} \ln N_a - \frac{N_B}{N_a} \ln N_B \right) \\ &= R \left\{ \frac{N_A}{N_a} (\ln N_a - \ln N_A) + \frac{N_B}{N_a} (\ln N_a - \ln N_B) \right\} \\ &= -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

問 B (3)式の H_{A0} , H_{B0} , Ω を N , z , E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} を用いて表せ.

(解)

$$\begin{aligned} H &= N_{AA} E_{AA} + N_{BB} E_{BB} + N_{AB} E_{AB} \\ &= \frac{1}{2} N_a z x_A^2 E_{AA} + \frac{1}{2} N_a z x_B^2 E_{BB} + N_a z x_A x_B E_{AB} \\ &= \frac{1}{2} N_a z x_A (1 - x_B) E_{AA} + \frac{1}{2} N_a z x_B (1 - x_A) E_{BB} + N_a z x_A x_B E_{AB} \\ &= \frac{1}{2} N_a z E_{AA} x_A + \frac{1}{2} N_a z E_{BB} x_B + N_a z \left(E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right) x_A x_B \\ &= x_A H_{A0} + x_B H_{B0} + x_A x_B \Omega \end{aligned}$$

であるから,

$$H_{A0} = \frac{1}{2} N_a z E_{AA}$$

$$H_{B0} = \frac{1}{2} N_a z E_{BB}$$

$$\Omega = N_a z \left(E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right)$$

問C (4)式の混合のエントロピー項は, 系の自由エネルギーを常に下げるように働くが, 混合のエントルピー変化は Ω 次第で系を安定にしたり不安定にしたりする. $\Omega > 0$ の場合, 2元系の平衡状態図はどのようになりやすいか, 知っている具体的な系を用いて図示しながら説明せよ.

この正則溶体モデルを用いて, 合金や無機化合物でよく見られる規則不規則相転移について考える. この相転移で有名な物質は, β 真鍮として知られる Cu-Zn である. Cu と Zn を 0.5 mol ずつ混合して合成した場合を考える. 高温では Cu, Zn が体心立方格子上に無秩序に配置しているが, 相転移温度 T_c を境に低温では CsCl 型の構造に秩序化が起こる. T_c 以下の有限の温度では秩序化は完全ではなく, その度合いを表す相転移の秩序変数 Φ を導入しよう. すなわち, $T = 0$ K で $\Phi = 1$, $0 < T < T_c$ で $0 < \Phi < 1$, $T \geq T_c$ で $\Phi = 0$ である. 今, 体心立方格子の単位格子内の2つの原子座標, $(0,0,0)$ (以後, α サイトと呼ぶ) と $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ (以後, β サイトと呼ぶ) とを考え, 完全に秩序化した状態で Cu が全て α サイトを, Zn が全て β サイトを占めた場合を想定する. また, α サイトを占めている Cu の個数を $[\text{Cu}]_\alpha$ とし, 同様に, $[\text{Cu}]_\beta$, $[\text{Zn}]_\alpha$, $[\text{Zn}]_\beta$ を定義する. 定義から, 以下の関係式が常に成り立つ.

$$[\text{Cu}]_\alpha + [\text{Cu}]_\beta = [\text{Zn}]_\alpha + [\text{Zn}]_\beta = [\text{Cu}]_\alpha + [\text{Zn}]_\alpha = [\text{Cu}]_\beta + [\text{Zn}]_\beta = \frac{N}{2} \quad (5)$$

秩序変数 Φ はこの場合,

$$\Phi = \frac{[\text{Cu}]_\alpha + [\text{Zn}]_\beta - [\text{Cu}]_\beta - [\text{Zn}]_\alpha}{N} \quad (6)$$

ととればよい.

問D ある温度 T で秩序変数が Φ であるとし, そのときの $[\text{Cu}]_\alpha$, $[\text{Cu}]_\beta$,

$$[\text{Zn}]_\alpha, [\text{Zn}]_\beta \text{ を } N \text{ と } \Phi \text{ を用いて表せ.}$$

(解)

$$\Phi = \frac{[Cu]_{\alpha} + [Zn]_{\beta} - [Cu]_{\beta} - [Zn]_{\alpha}}{N_a}$$

であるから

$$[Zn]_{\beta} = [Cu]_{\alpha}$$

$$[Zn]_{\alpha} = [Cu]_{\beta} = \frac{N_a}{2} - [Cu]_{\alpha}$$

に注意して,

$$\Phi = \frac{[Cu]_{\alpha} + [Zn]_{\beta} - [Cu]_{\beta} - [Zn]_{\alpha}}{N_a} = \frac{4[Cu]_{\alpha} - N_a}{N_a}$$

となり, これを逆に解いて,

$$[Cu]_{\alpha} = [Zn]_{\beta} = \frac{N_a}{4}(1 + \Phi)$$

$$[Cu]_{\beta} = [Zn]_{\alpha} = \frac{N_a}{4}(1 - \Phi)$$

問E 問D で求めた $[Cu]_{\alpha}$, $[Cu]_{\beta}$, $[Zn]_{\alpha}$, $[Zn]_{\beta}$ を用い, 正則溶体モデルを使

って, 温度 T でのモル当たりの Gibbs の自由エネルギー $G(\Phi)$ が,

$$\begin{aligned} G(\Phi) &= \frac{H_{Cu0}}{2} + \frac{H_{Zn0}}{2} + \frac{1}{4}\Omega(1 + \Phi^2) \\ &+ \frac{RT}{2}\{(1 + \Phi)\ln(1 + \Phi) + (1 - \Phi)\ln(1 - \Phi) - 2\ln 2\} \end{aligned} \quad (7)$$

となることを示せ. ただし, 配位数 z は体心立方格子の場合の値を用いよ.

(解) まず, 配置のエントロピーについては, α , β サイト別々に考え, それぞれのサイトでの Cu, Zn のモル分率 (の半分) が $x_{Cu}^{\alpha} = [Cu]_{\alpha} / N_a = \frac{1 + \Phi}{4}$,

$x_{Zn}^{\alpha} = [Zn]_{\alpha} / N_a = \frac{1 - \Phi}{4}$ とその逆なので, それらを式(6)に代入して,

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= -2R \left\{ \frac{1 + \Phi}{4} \ln \left(\frac{1 + \Phi}{4} \right) + \frac{1 - \Phi}{4} \ln \left(\frac{1 - \Phi}{4} \right) \right\} \\ &= -\frac{R}{2} \{ (1 + \Phi) \ln(1 + \Phi) - 2(1 + \Phi) \ln 2 + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) - 2(1 - \Phi) \ln 2 \} \\ &= -\frac{R}{2} \{ (1 + \Phi) \ln(1 + \Phi) + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) - 2 \ln 2 \} \end{aligned}$$

次に、エンタルピーについて：

ペアの個数は、

$$N_{CuCu} = [Cu]_{\alpha} \times 8 \times \frac{[Cu]_{\beta}}{N_a/2} = N_a(1 - \Phi^2)$$

$$N_{ZnZn} = [Zn]_{\beta} \times 8 \times \frac{[Zn]_{\alpha}}{N_a/2} = N_a(1 - \Phi^2)$$

$$N_{CuZn} = [Cu]_{\alpha} \times 8 \times \frac{[Zn]_{\beta}}{N_a/2} + [Zn]_{\alpha} \times 8 \times \frac{[Cu]_{\beta}}{N_a/2} = 2N_a(1 + \Phi^2)$$

従って、

$$\begin{aligned} H &= N_{CuCu}E_{CuCu} + N_{ZnZn}E_{ZnZn} + N_{CuZn}E_{CuZn} \\ &= N_a(1 - \Phi^2)E_{CuCu} + N_a(1 - \Phi^2)E_{ZnZn} + 2N_a(1 + \Phi^2)E_{CuZn} \\ &= 2N_aE_{CuCu} + 2N_aE_{ZnZn} + 2N_a\left(E_{CuZn} - \frac{E_{CuCu} + E_{CuZn}}{2}\right) \\ &\quad + 2N_a\Phi^2\left(E_{CuZn} - \frac{E_{CuCu} + E_{ZnZn}}{2}\right) \end{aligned}$$

ここで、

$$H_{Cu0} = \frac{1}{2}N_a z E_{CuCu} = \frac{1}{2}N_a \times 8 \times E_{CuCu} = 4N_aE_{CuCu}$$

$$H_{Zn0} = \frac{1}{2}N_a z E_{ZnZn} = 4N_aE_{ZnZn}$$

$$\Omega = N_a z \left(E_{CuZn} - \frac{E_{CuCu} + E_{ZnZn}}{2}\right) = 8N_a \left(E_{CuZn} - \frac{E_{CuCu} + E_{ZnZn}}{2}\right)$$

なので、

$$H = \frac{1}{2}H_{Cu0} + \frac{1}{2}H_{Zn0} + \frac{1}{4}\Omega(1 + \Phi^2)$$

従って、自由エネルギー $G(\Phi) = H - TS$ は

$$G(\Phi) = \frac{H_{A0}}{2} + \frac{H_{B0}}{2} + \frac{1}{4}\Omega(1 + \Phi^2) + \frac{RT}{2}\{(1 + \Phi)\ln(1 + \Phi) + (1 - \Phi)\ln(1 - \Phi) - 2\ln 2\}$$

問 F 式(7)の $G(\Phi)$ が、ある温度でゼロ以外の有限の Φ に対して最小になることが秩序状態にある条件であるとして、相転移温度 T_c を求め、この系で規則不規則相転移が存在するための条件を求めよ。

(解)

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial G(\Phi)}{\partial \Phi} \right|_T &= \frac{1}{2} \Omega \Phi + \frac{RT}{2} \{ \ln(1+\Phi) + 1 - \ln(1-\Phi) - 1 \} \\ &= \frac{1}{2} \Omega \Phi + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{1+\Phi}{1-\Phi} \right) = 0\end{aligned}$$

となることが熱平衡の条件なので

$$-\frac{\Omega \Phi}{RT} = \ln \left(\frac{1+\Phi}{1-\Phi} \right)$$

を満たす Φ を求める。それは

$$y = -\frac{\Omega \Phi}{RT} \text{ と } y = \ln \left(\frac{1+\Phi}{1-\Phi} \right) \text{ のグラフの交点を求める問題に焼き直せる。}$$

これが、原点 ($\Phi = 0$) 以外で交点を持つためには、直線 $y = -\frac{\Omega \Phi}{RT}$ の傾きが

$$y = \ln \left(\frac{1+\Phi}{1-\Phi} \right) \text{ の原点での接線より大きいことが条件となる。}$$

従って、

$$-\frac{\Omega}{RT} \geq \left. \frac{\partial \left[\ln \left(\frac{1+\Phi}{1-\Phi} \right) \right]}{\partial \Phi} \right|_{\Phi=0} = \left. \frac{2}{1-\Phi^2} \right|_{\Phi=0} = 2$$

すなわち

$$Tc = -\frac{\Omega}{2R}$$

となって、規則-不規則相転移を起こす条件は相互作用パラメータ Ω が負であること、

言い換えれば、 E_{CuZn} が $\frac{E_{CuCu} + E_{ZnZn}}{2}$ よりも自由エネルギー的に安定であること、すな

わち混じり合った方がエンタルピー的にも自由エネルギーが得する場合である。

問題2 「強磁性体の Bragg-Williams 近似モデル (平均場近似)」

磁性体のモデルとして、 N 個の格子点を持つ結晶格子の各格子点上に 1 個のスピンの置かれたものを考える。各スピンは、同じ大きさの磁気モーメントを持ち、2つの向きだけをとるものとする (2つをそれぞれ、上向き、下向き、と呼ぶ)。また、隣接するスピンの互いに同じ方向を向くとき系のエネルギーは J だけ下がり、逆の方向を向くとき系のエネルギーは J だけ上がるものとする (ただし、 $J > 0$)。このことを式で表すと、系のエネルギー E は、

$$E = -J \sum_{(i,j)} s_i s_j$$

と表される. ただし, s_i は i 番目のスピンの向きを表し, $s_i = +\frac{1}{2}$ のときスピンは上向きで, $s_i = -\frac{1}{2}$ のときスピンは下向きである. また, $\sum_{(i,j)}$ は全ての隣接する格子点のペアについての和を表す. 以下に, 上の E によって決まる系の自由エネルギーを近似的に考察する.

問A N 個のスピンのうち N_+ 個が上向きで N_- 個が下向きであるときの自由エネルギーを求める. 下の空欄 (ア) ~ (キ) を埋めよ.

N_+ 個の上向きスピンと N_- 個の下向きスピンを N 個の格子点上に配置する場合の数 W は (ア) で与えられる. そこで, エントロピー S が $S = k_B \ln W$ で与えられる (ただし, k_B はボルツマン定数) と考える. すると, スピンの分極 $s_p = \frac{N_+ - N_-}{N} \times \frac{1}{2}$ に伴っ

て現れる自発磁気モーメント m はボーア磁子 μ_B を単位として $m = 2s_p$ であり, 従ってエントロピー S は k_B , m , N を用いて (イ) と表される. ここで, スターリングの公式 $\ln N! = N \ln N - N$ を使った. 次に, 隣接スピン対のうち, 共に上向きであるものの個数を N_{++} , 共に下向きであるものの個数を N_{--} , 向きが違うものの個数を N_{+-} と書くと, $\sum_{(i,j)} s_i s_j = \frac{N_{++} + N_{--} - N_{+-}}{4}$ と書ける. N_+ , N_- を与えても N_{++} , N_{--} , N_{+-} は様々な値をとりうるが, あるスピンに隣接するスピンのうち上向きおよび下向きであるものの割合がそれぞれ $\frac{N_+}{N}$, $\frac{N_-}{N}$ であるとする. 隣接の格子点の数を z とし, N_{++} の平均は $\frac{1}{2} z N_+ \frac{N_+}{N} = \frac{z}{8} N (1+m)^2$ で与えられる. 同様の考えで, N_{--} , N_{+-} の平均を z , N , m を用いて表すとそれぞれ (ウ), (エ) となる. よって, 平均のエネルギー \bar{E} は, J , z , N , m を用いて (オ) と表される. 自由エネルギー F は, 系の温度を T とすると, k_B , T , J , z , N , m を用いて (カ) と表される. 自由エネルギー F をスピンの分極 m の関数と考えるとき, m の平衡値 M を与える方程式は (キ) である.

(解)

$$(ア) W = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (イ) S = \frac{1}{2} k_B N [2 \ln 2 - (1+m) \ln(1+m) - (1-m) \ln(1-m)]$$

$$(ウ) \langle N_{--} \rangle = \frac{z}{8} N (1-m)^2 \quad (エ) \langle N_{+-} \rangle = \frac{z}{4} N (1+m)(1-m) \quad (オ) \bar{E} = -\frac{z}{8} N J m^2$$

$$(カ) F = -\frac{N}{8} [z J m^2 + 4 k_B T \{2 \ln 2 - (1+m) \ln(1+m) - (1-m) \ln(1-m)\}]$$

$$(キ) z J M + 2 k_B T \ln \frac{1-M}{1+M} = 0$$

問B 自由エネルギー F をスピンの分極 m の関数として考える。このとき、ある転移温度 T_c が存在し、その上下で F の挙動が変わる。この転移温度 T_c を記し、 $T < T_c$ 及び $T > T_c$ において F を m の関数として模式的に示せ。

$$\text{(ヒント)} \quad \frac{\partial \left(\ln \frac{1+M}{1-M} \right)}{\partial M} = \frac{1}{1+M} + \frac{1}{1-M} \rightarrow 2 \Big|_{M=0}, \quad T_c = \frac{zJ}{4k_B}$$