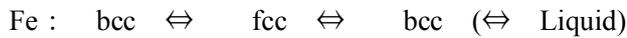


5章 相転移熱力学

5-1 相転移としての結晶変態

a) 結晶変態

- 同素変態(allotropic transformation)



$$\alpha \quad 911^\circ\text{C} \quad \gamma \quad 1392^\circ\text{C} \quad \delta \quad 1536^\circ\text{C}$$



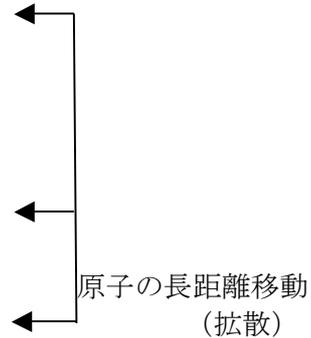
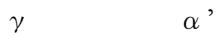
$$\alpha \quad 370^\circ\text{C} \quad \beta$$

- 規則—不規則変態(order-disorder transformation)



- 相分離 $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$

- マルテンサイト変態(Martensitic transformation) ← 無拡散変態



b) 電子状態の相転移

- 磁気転移(magnetic transition)

< 強磁性 > (ferromagnetism)



$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M})$$

↑ cgs

$$T > T_c : \mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \Rightarrow \mathbf{B} = (\mu_0 + \chi) \mathbf{H}$$

- 超伝導転移(Superconductivity)

○ 相転移 ⇒ 一般的に秩序変数(order parameter)を導入 (規則度を表す)

< 相転移の熱力学 >

$$\text{Gibbs の自由エネルギー} : G = H - TS + PV$$

$$G = H - TS + H(-M)$$

(磁気系)

$$\text{phase (相)} : \alpha, \beta, \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = -\frac{1}{T} C_P$$

相転移 → 協力現象 → 平均場近似

5-1-1 規則—不規則転移

(例) CuZn : (CsCl 型) → bcc (格子点にどの原子がくるか
Tc Tc 以下では全く random)

原子散乱因子 $f_{\text{Cu}}, f_{\text{Zn}}$

$$\circ \cdots p f_{\text{Cu}} + (1-p) f_{\text{Zn}}$$

$$\bullet \cdots p f_{\text{Zn}} + (1-p) f_{\text{Cu}}$$

p : 原子が本来の場所を占める確率

- X 線回折の違い

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

$$= f_{Cu} + f_{Zn} \exp\{\pi i(h+k+l)\}$$

$$h+k+l: \text{even} \Rightarrow F^2 = (f_{Cu} + f_{Zn})^2$$

$$\text{odd} \Rightarrow F^2 = (f_{Cu} - f_{Zn})^2$$

disorder state ($T > T_c$)では原子散乱因子が各格子点で

$$\frac{f_{Cu} + f_{Zn}}{2}$$

すなわち結果的に $f_{Cu} = f_{Zn}$ と同様

$$\left(2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right)$$

p を用いて書き直すと

$$h+k+l: \text{even} \Rightarrow F^2 = (f_{Cu} + f_{Zn})^2$$

$$\text{odd} \Rightarrow F^2 = (1-2p)^2 (f_{Cu} - f_{Zn})^2$$

$$\mathbf{I} = \frac{F_{extra}^2}{F_{base}^2} = \frac{(1-2p)^2 (f_{Cu} - f_{Zn})^2}{(f_{Cu} + f_{Zn})^2}$$

Simple cubic (単純立方) 格子の重ね合わせ

T=0K では $\alpha : 0,0,0$, $\beta : 1/2, 1/2, 1/2$ A 原子: α サイト, B 原子: β サイト

$$\left. \begin{array}{l} [A_\alpha] = \frac{N}{2} \\ T=0K \text{ で } [B_\alpha] = \frac{N}{2} \\ [A_\beta] = 0 \\ [B_\beta] = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} [A_\alpha] + [A_\beta] = \frac{N}{2} \\ [B_\alpha] + [B_\beta] = \frac{N}{2} \\ [A_\alpha] + [B_\alpha] = \frac{N}{2} \\ [A_\beta] + [B_\beta] = \frac{N}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow T_c < T \text{ では全て } N/4$$

独立な一次結合は3つ (変数4)

オーダーパラメーター: \mathbf{S} の導入 (長距離秩序のパラメータ)

$\mathbf{S} = (r - w) / \text{全格子点数}$ r : 正しいサイト w : 間違ったサイト

$$r = [A_\alpha] + [B_\beta], w = [A_\beta] + [B_\alpha]$$

従って $\mathbf{S} = \{4[A_\alpha] - N\} / N$

$$[A_\alpha] = \frac{N}{4}(1 + \mathbf{S}), [A_\beta] = \frac{N}{2}(1 - \mathbf{S})$$

$$[B_\alpha] = \frac{N}{4}(1 - \mathbf{S}), [B_\beta] = \frac{N}{2}(1 + \mathbf{S})$$

G=H-TS

$$S = k \ln W = k \ln \left\{ N! C_{[A_\alpha]} \cdot N! C_{[B_\beta]} \right\}$$

$$= -\frac{kN}{2} \left\{ (1 + \mathbf{S}) \ln(1 + \mathbf{S}) + (1 - \mathbf{S}) \ln(1 - \mathbf{S}) - 2 \ln 2 \right\}$$

S に依存する term

$$H = N_{AA} v_{AA} + N_{BB} v_{BB} + N_{AB} v_{AB}$$

N_{AA} : A のまわりの最近接(first nearest)の A の数

v_{AA} : A-A 間の結合エネルギー(bond energy)

$$v_{AA}, v_{BB}, v_{AB} \text{ を用いる: 平均場近似}$$

$$\begin{cases} N_{AA} = [A_\alpha] \times 8 \times \frac{[A_\beta]}{N/2} = N(1 - S^2) \\ N_{BB} = N(1 - S^2) \\ N_{AB} = [A_\alpha] \times 8 \times \frac{[B_\beta]}{N/2} + [B_\alpha] \times 8 \times \frac{[A_\beta]}{N/2} = 2N(1 + S^2) \end{cases}$$

従って

$$H = N(v_{AA} + v_{BB} + 2v_{AB}) + 2NS^2v \downarrow$$

$$v = v_{AB} - \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB})$$

$$G(S) = 2NS^2v - \frac{NkT}{2} \{ (1+S)\ln(1+S) + (1-S)\ln(1-S) \}$$

$$\left(\frac{\partial G(S)}{\partial S} \right)_T = 0 \text{ が } S = 0 \text{ でしか解を持たない} \Rightarrow T = T_c = -\frac{4v}{k}$$

$v > 0 \cdots$ order state 生じない

$v < 0 \cdots$ order state 生じる条件

5-1-2 相分離(Phase Separation)

$G=H-TS$

$$H = N_{AA}v_{AA} + N_{BB}v_{BB} + N_{AB}v_{AB}$$

$$= \frac{NZ}{2}(1-x)^2v_{AA} + \frac{NZ}{2}x^2v_{BB} + NZx(1-x)v_{AB}$$

(ただし, x は B の濃度, Z : 配位数(first Nearest))

$$N_{AA} = N(1-x) \times (1-x) \times \frac{1}{2}$$

従って,

$$H = H_A(1-x) + H_Bx + NZx(1-x)v$$

$$\left(H_A = \frac{NZ}{2}v_{AA}, \frac{NZ}{2}v_{BB}, v = v_{AB} - \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}) \right)$$

$$S = k \ln W = k \ln_N C_{Nx} \cdots_N C_{Nx} : N \text{ 個の格子のうちの B の配置の数}$$

$$= -kN[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_T = (H_B - H_A) + NZv(1-2x) + NkT \ln \frac{x}{1-x}$$

ここで $H_A = H_B$ とする (基準点をかえる).

$$\text{ここで } \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_T = 0 \text{ より,}$$

$$\ln \left(\frac{x}{1-x} \right) = \frac{Zv}{kT}(2x-1)$$

• $v < 0$ のとき,

G は $x=1/2$ で minimum \Rightarrow 相分離は起こらない.

• $v > 0$ のとき,

右辺と左辺は勾配 4 で $x=1/2$ のところで接する

$$\text{この時が } T_c \text{ であるから } \frac{Zv}{kT_c} 2 = 4 \mapsto T_c = \frac{Zv}{2k}$$

5-2 電子状態の相転移

5-2-1 磁性体の統計力学：キュリー則

常磁性：キュリーの法則(P. Curie) $\chi = M/H = C/T$

$$U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} = -mH \cos \theta$$

$$\text{磁気量子数： } M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

$$\text{原子の磁気モーメント： } m_z = -g\mu_B M_J$$

(g 因子：スピン角運動量量子数に対して 2，軌道角運動量量子数に対して 1 である.)

$$U = g\mu_B M_J H \quad (\cos \theta = M_J / \sqrt{J(J+1)})$$

$$\text{全磁化 } M \text{ は, } M = \frac{N \sum (-g\mu_B M_J) \exp(-U/kT)}{\sum \exp(-U/kT)}$$

Σ は M_J について $-J$ から J までとる.

$$\text{ここで } -\frac{U}{kT} = \frac{g\mu_B(-M_J)}{kT} H \equiv by \text{ とおく, } \begin{pmatrix} b = -M_J \\ y = \frac{g\mu_B H}{kT} \end{pmatrix}$$

$$\text{従って, } M = Ng\mu_B \frac{\sum be^{by}}{\sum e^{by}}$$

ここで、分母の $\sum e^{by} = e^{-Jy} + e^{-(J-1)y} + \dots + e^{Jy}$ となり公比 e^y ，初項 e^{-Jy} ，末項 e^{Jy} の等比級数である.

$$\sum e^{by} = \frac{e^{-Jy} - e^{Jy} e^y}{1 - e^y} = \frac{e^{-(J+1/2)y} - e^{(J+1/2)y}}{e^{-y/2} - e^{y/2}}$$

$$\text{従って } \frac{\sum be^{by}}{\sum e^{by}} = \frac{\sinh\{(J+1/2)y\}}{\sinh(y/2)}$$

$$\text{また } \frac{\sum be^{by}}{\sum e^{by}} = \frac{d}{dy} (\ln \sum e^{by}) \text{ なので}$$

$$\begin{aligned} \frac{M}{Ng\mu_B J} &= \frac{1}{J} \frac{d}{dy} (\ln \sum e^{by}) = \frac{1}{J} \frac{d}{dy} \left(\ln \frac{\sinh\{(J+1/2)y\}}{\sinh(y/2)} \right) \\ &= \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth\{(J+1/2)y\} - \frac{1}{2J} \coth(y/2) \\ &= \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth\left\{ \frac{2J+1}{2J} a \right\} - \frac{1}{2J} \coth \frac{a}{2J} \equiv B_J(a) \end{aligned}$$

$$\text{ここで } a = Jy = \frac{g\mu_B JH}{kT} \quad \uparrow \text{ Brillouin (ブリルアン) 関数}$$

a が小さいところで展開すると $\uparrow J \rightarrow \infty$: ランジュバン関数

$$B_J(a) = \frac{J+1}{3J} a - \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} a^3 \dots$$

第 1 項だけとると

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{g\mu_B JH}{kT} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} H$$

$$\tilde{m} = \mu_B g \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{有効磁気モーメント})$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N(\tilde{m})}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (C : \text{キュリー定数}) : \text{Curie (キュリー) の法則}$$

5-2-2 強磁性体の平均場近似 (ワイスの分子場モデル)

・ 強磁性分子場理論 (平均場近似) P.Weiss(1907年)

$$H_m = w \cdot M \quad (\text{分子場})$$

原子磁気モーメントに働く磁場は (外部磁場+分子磁場)

$$H+wM$$

これを上の常磁性理論に導入: $H \rightarrow H + wM$ に置き換える
従って

$$\left\{ \begin{array}{l} M = Ng\mu_B J B_J(x) \\ x = \frac{g\mu_B J}{kT} (H + wM) \end{array} \right\}$$

を連立して解く

自発磁化 M_s ($H \rightarrow 0$) 強磁性転移の order parameter

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{M_s}{M_0} = \frac{M_s}{Ng\mu_B J} = B_J(x) \\ \frac{M_s}{M_0} = \frac{kT}{Ng^2\mu_B^2 J^2 w} x \end{array} \right.$$

$$x \ll 1 \text{ の場合 } B_J(x) \sim \frac{J+1}{3J} x$$

$$T=T_c \text{ で } \frac{J+1}{3J} = \frac{kT_c}{Ng^2\mu_B^2 J^2 w}$$

従って、

$$T_c = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)w}{3k} = \frac{N\tilde{m}^2}{3k} w$$

$T > T_c$ では、 $x \ll 1$ の近似を使い

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+1}{3J} x = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} (H + wM)$$

$$M = \frac{C}{T} (H + wM) \Rightarrow \frac{M}{H} = \chi = \frac{C}{T - Cw}$$

従って

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k(T - T_c)}$$

Curie-Weiss の法則

5-3 相転移の現象論: ランダウ (Landau) 理論

$T \sim T_c$ で自由エネルギー F を order parameter y で展開

$$F(\psi) = F_0 - a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 + \dots$$

磁気系

$$F(\psi) = F_0 - a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 - M \cdot H$$

熱平衡の条件

$$\frac{\partial F}{\partial M} = -2aM + 2bM^3 - H \equiv 0$$

$M^2 = \frac{a}{b} + \frac{H}{2bM}$: アロットプロット (Arrott-Plot) $\rightarrow M^2$ vs. H/M プロット

$$M_s = \left(\frac{a}{b}\right)^{1/2} \Rightarrow a > 0 \text{ 磁気オーダー}$$

$T \sim T_c$ で $a \cong \alpha(T_c - T)$ とする

$$M_s = \left\{ \frac{\alpha(T_c - T)}{b} \right\}^{1/2}$$

(磁気系に限らず、一般的に成り立つ)

超伝導では、Ginzburg-Landau 理論