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)

Fe： bcc ⇔ fcc ⇔ bcc (⇔ Liquid)

α 911℃ γ 1392℃ δ 1536℃

Co： hcp ⇔ fcc

α 370℃ β

・規則―不規則変態(order-disorder transformation)

β-CuZn Tc～460℃, T<Tc：CsCl 型の order

T>Tc：random な bcc

・相分離 α→β＋γ

・マルテンサイト変態(Martenstic transformation) ←無拡散変態

fcc Fe(c) → bct Fe(c)

γ α'

原子の長距離移動（拡散）

b)電子状態の相転移

・磁気転移(magnetic transition)

＜強磁性＞(ferromagnetism)

Fe： α⇔β Tc= 770℃=1043K

Co：Tc=1131℃, Ni：Tc=358℃

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

↑ cgs

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

・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＞

Gibbs の自由エネルギー： $G = H - TS + PV$

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

（磁気系）

phase（相）： α, β, $\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, $\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\dfrac{1}{T}C_P$

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) $\xrightarrow{\text{Tc}}$ bcc（格子点にどの原子がくるか Tc 以下では全く random）

原子散乱因子 f_{Cu}, f_{Zn}

○… $pf_{Cu} + (1-p)f_{Zn}$ p：原子が本来の場所を占める確率

●… $pf_{Zn} + (1-p)f_{Cu}$

・X 線回折の違い

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$
$$= f_{Cu} + f_{Zn}\exp\{\pi i(h+k+l)\}$$
$$h+k+l : even \Rightarrow F^2 = (f_{Cu} + f_{Zn})^2$$
$$odd \Rightarrow F^2 = (f_{Cu} - f_{Zn})^2$$

disorder state (T>Tc)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

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

p を用いて書き直すと

$$h+k+l : even \Rightarrow F^2 = (f_{Cu} + f_{Zn})^2$$
$$odd \Rightarrow F^2 = (1-2p)^2(f_{Cu} - f_{Zn})^2$$
$$\mathbf{I} = \frac{F_{extra}^2}{F_{base}^2} = \frac{(1-2p)^2(f_{Cu} - f_{Zn})^2}{(f_{Cu} + f_{Zn})^2}$$

Simple cubic（単純立方）格子の重ね合わせ

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

T=0K で
$$[A_\alpha] = \frac{N}{2},\quad [B_\alpha] = \frac{N}{2},\quad [A_\beta] = 0,\quad [B_\alpha] = 0$$
⇒　T_c<T では全て N/4

$$\left.\begin{aligned} [A_\alpha] + [A_\beta] &= \frac{N}{2} \\ [B_\alpha] + [B_\beta] &= \frac{N}{2} \\ [A_\alpha] + [B_\alpha] &= \frac{N}{2} \\ [A_\beta] + [B_\beta] &= \frac{N}{2} \end{aligned}\right\}$$

独立な一次結合は３つ（変数４）

オーダーパラメーター：**S** の導入（長距離秩序のパラメータ）

$\mathbf{S} = (r-w)/$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 $\underline{\mathbf{S} = \{4[A_\alpha] - N\}/N}$

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

G=H-TS

$$S = k\ln W = k\ln\left\{{}_{N/2}C_{[A_\alpha]} \cdot {}_{N/2}C_{[B_\beta]}\right\}$$
$$= -\frac{kN}{2}\underbrace{\left\{(1+\mathbf{S})\ln(1+\mathbf{S}) + (1-\mathbf{S})\ln(1-\mathbf{S}) - 2\ln 2\right\}}_{\text{S に依存する term}}$$

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

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}を用いる：平均場近似

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

従って

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

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

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

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

v>0…order state 生じない

v<0…order state 生じる条件

5-1-2 相分離(Phase Separation)

G=H-TS

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

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

（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，

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

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

$S = k\ln W = k\ln {}_N C_{Nx}$　…${}_N C_{Nx}$：N 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）.

ここで $\left(\dfrac{\partial G}{\partial x}\right)_T = 0$ 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　⇒　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

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

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)　χ = M/H= C/T

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

磁気量子数：$M_J = -J, -J+1, \cdots, J-1, J$

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.）

$$U = g\mu_B M_J H \qquad \left(\cos\theta = M_J \big/ \sqrt{J(J+1)}\right)$$

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

ΣはM_Jについて-J から J までとる.

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

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

ここで，分母の$\sum e^{by} = e^{-Jy} + e^{-(J-1)y} + \cdots + e^{Jy}$

となり公比e^y，初項e^{-Jy}，末項e^{Jy}の等比級数である.

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

また$\dfrac{\sum be^{by}}{\sum e^{by}} = \dfrac{d}{dy}\left(\ln\sum e^{by}\right)$なので

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

ここで$\underline{a = Jy = \dfrac{g\mu_B JH}{kT}}$　　↑Brillouin（ブリルアン）関数

a が小さいところで展開すると　　↑J→∞：ランジュバン関数

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

第１項だけとると

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

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

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

$H_m = w \cdot M$　（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：$H \to H + wM$ に置き換える

従って

$$\begin{Bmatrix} M = Ng\mu_B J B_J(x) \\ x = \dfrac{g\mu_B J}{kT}(H + wM) \end{Bmatrix}$$

を連立して解く

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

$$\begin{cases} \dfrac{M_s}{M_0} = \dfrac{M_s}{Ng\mu_B J} = B_J(x) \\ \dfrac{M_s}{M_0} = \dfrac{kT}{Ng^2\mu_B{}^2 J^2 w} x \end{cases}$$

x<<1 の場合　$B_J(x) \sim \dfrac{J+1}{3J} x$

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

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<<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~T_c で自由エネルギーF を order parameter yで展開

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

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）→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