相転移論
ーゆらぎから秩序形成へー

物理学科
上江洲　由晃

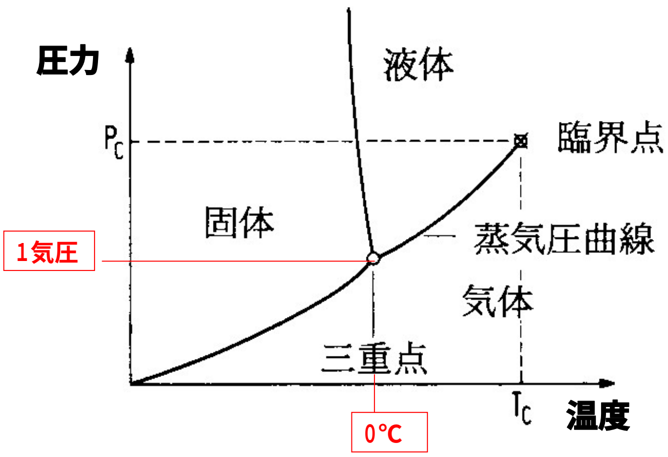
講義資料は下記の研究室ホームページからダウンロードできます

- http://www.uesu.phys.waseda.ac.jp

Outline

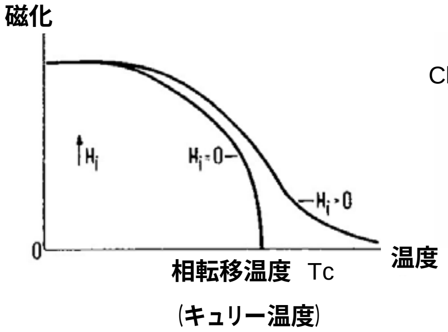
- 1. 相転移の種類
- 2. 相転移現象の共通性
- 3. 強誘電相転移
- 4. 相転移のランダウ理論
- 5. 秩序変数の時間発展
  ーゆらぎから秩序形成へー (実験)
- 6. 時間発展型のランダウ･ギンツブルグ方程式
- 7. まとめ
- 8. 演習問題

水(H_2O)の相転移

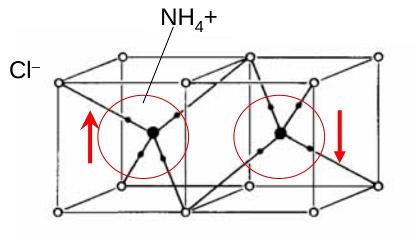


色々な種類の相転移がある

強磁性体（磁石）の相転移



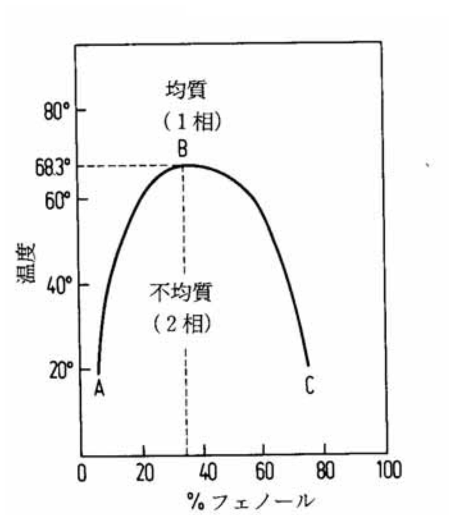
$(NH_4)Cl$の秩序・無秩序相転移



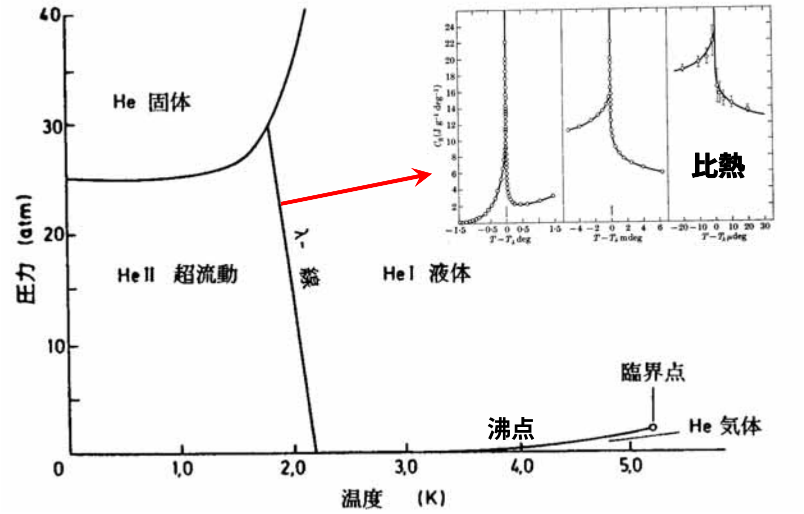
T＜TcでNH4分子は同一方向を向く

相転移の例（2相の混合・分離）

フェノール (C_6H_5OH)**と水の混合**



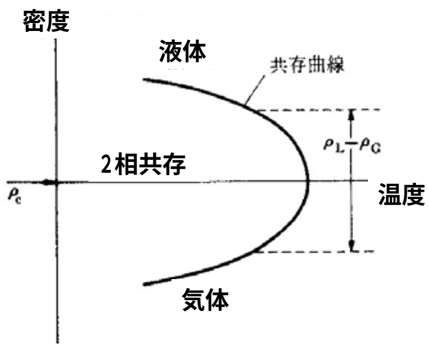
Heの相転移

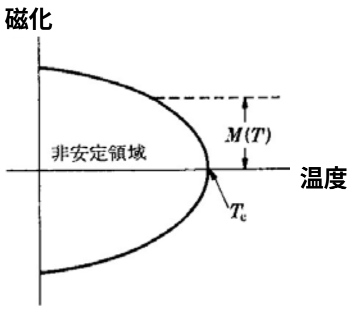


相転移には共通性がある

(1) 流体

(2) 磁性体





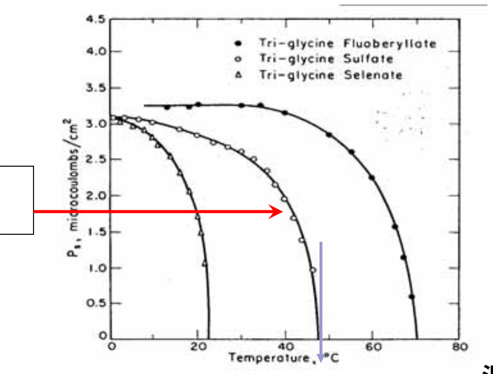
相転移と関連する秩序パラメータ

転移の種類	秩序パラメータ	共役な場
液体ー気体	密度	化学ポテンシャル
相分離	密度	化学ポテンシャル
強磁性	磁化	磁場
強誘電	分極	電場
超伝導	超伝導ギャップ	
超流動	波動関数	

強誘電相転移の記述
ー自発分極の温度依存性ー

電気分極Ps

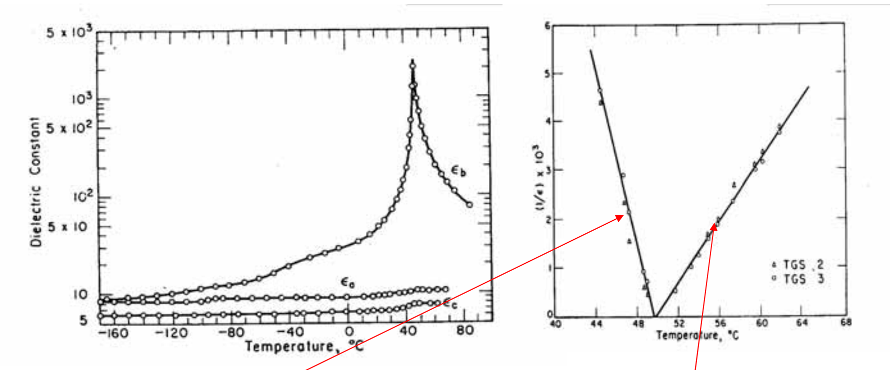
$Ps \propto (Tc - T)^{1/2}$



Tc

温度

誘電率の温度依存性



$$\varepsilon^{-1} = \frac{2C}{(T - T_c)} \quad \text{(T<Tc)}$$

$$\varepsilon^{-1} = \frac{C}{(T - T_c)} \quad \text{(T≥Tc),}$$

相転移を統一的に記述する理論

ーLandau-Ginzburg理論ー

- Landau理論の本質＝相転移に伴う対称性の変化に着目。相転移に際して構造の変化はわずかであり、しかも連続的に変化する。しかし対称性は相転移点で不連続に変化する。
- （重要なポイント）

（1）秩序変数について：低対称相の構造は、高対称相の構造を、原子をわずかに変位させる、あるいはその分布をわずかに変化させることによってもたらされる。この変化の度合いを秩序変数Pで表す。

（2）自由エネルギーFは、高対称相G_0の全ての対称要素Rの変換に対して不変でなければならない。

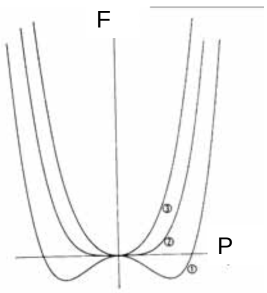
$F(P) = F(P^*)$　　R∋G_0　　　$RP=P^*$

最も簡単な場合

- 自由エネルギー (熱力学関数) を秩

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4$$

ここでP=0 (*T*>*T*c)、*P*≠0 (*T*≦*T*c)



自由エネルギーは転移温度上では*P*=0で極小をもち、
転移温度以下では*P*=±*Ps*で極小値をとる。

これはαが*T*>*T*cで正、*T*≦*T*cで負であれば良い。このような関数でもっとも簡単なものはα$_0$を正の定数として

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_c)$$

熱力学関数から求める (1)

$$F = \frac{1}{2}\alpha_0 (T - T_c) P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 - EP$$

- 自発分極の温度依存性 (E=0)

系が安定である条件＝極小条件

$$\partial F / \partial P = 0 \qquad \partial^2 F / \partial P^2 > 0$$

$$E = 0 = P\{\alpha_0 (T - T_c) + \beta P^2\}$$

$P_s = 0$　T>Tc

$P_s = \pm \frac{\alpha_0}{\beta}\sqrt{T_c - T}$　T<Tc

熱力学関数から求める（2）

$$P = \varepsilon_0 \chi E$$

- 電気感受率 χ

$$\varepsilon_0 \chi = \frac{\partial P}{\partial E}$$

$$(\varepsilon_0 \chi)^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha_0 (T - T_c) + 3\beta P^2$$

$$(\varepsilon_0 \chi)^{-1} = \alpha_0 (T - T_c) \qquad (T>0)$$

$$(\varepsilon_0 \chi)^{-1} = 2\alpha_0 (T_c - T) \qquad (T \leqq Tc)$$

秩序変数Pが場所に依存する場合

ー分域構造ー

- 熱力学関数にはPの空間微分項が含まれる

$$f = \alpha_0 (T - T_0) P^2 + \beta P^4 + g\left\{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)^2\right\}$$

f はエネルギー密度関数（単位体積当たりのエネルギー）、$g > 0$

秩序変数が時間とともにどのように発展するかを追いかける

- **時間発展型の**Landau-Ginzburg**方程式**（TDGL**方程式**）

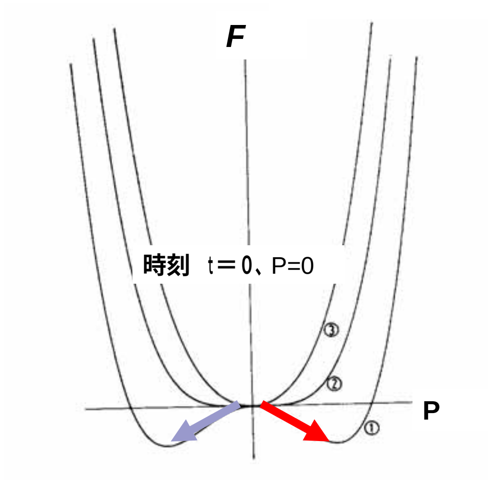
$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = -L\frac{\partial F}{\partial P}}$$

$$= -L[\frac{\partial f}{\partial P} - \nabla \frac{\partial f}{\partial (\nabla P)}]$$

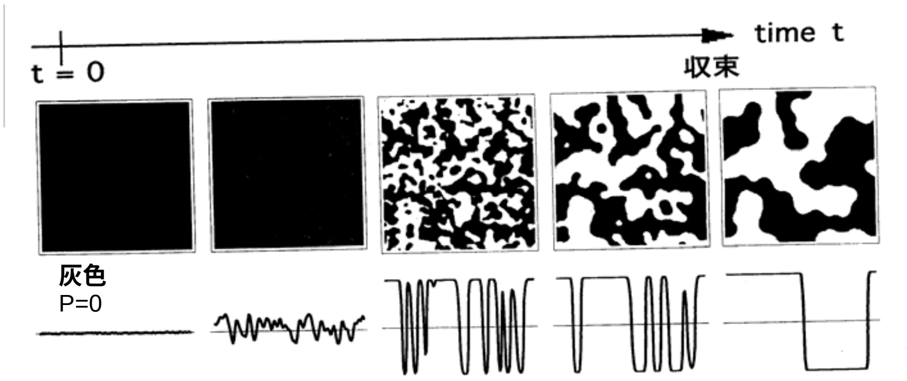
熱力学関数　$F = \int f(P, \nabla P) dr$

TGDL方程式を変分法で解く

$$|P(t+\Delta t) - P(t)| \le 10^{-3} P(t)$$

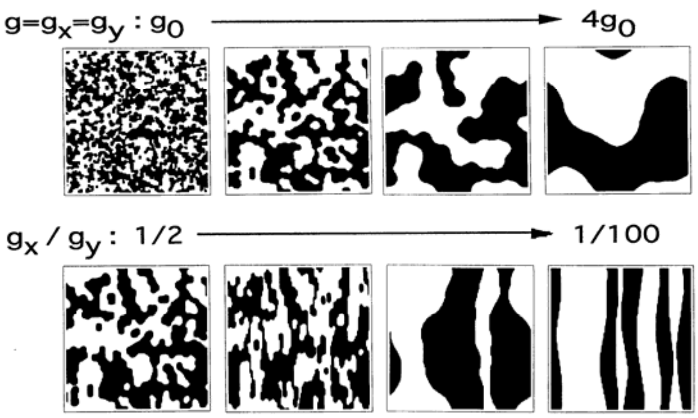


a=-1.0, b=1.0, g=0.25, E=0



黒＝＋P， 白＝－P

勾配項の係数 g の大きさと異方性を変える



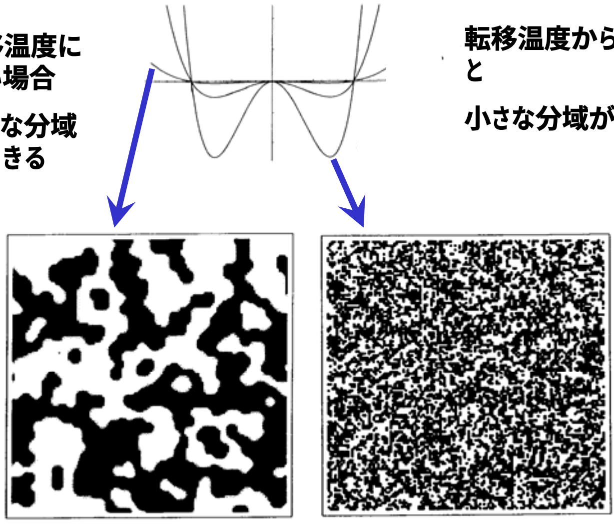
温度依存性

転移温度に近い場合

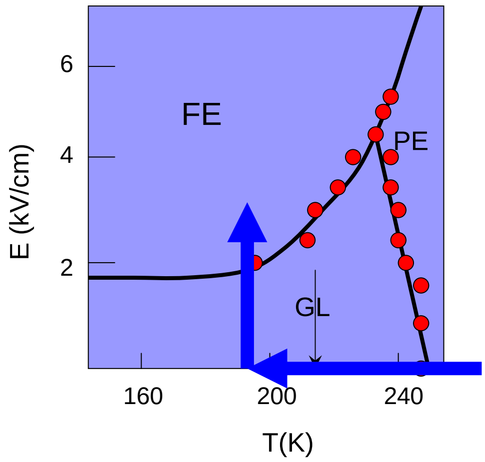
大きな分域ができる

転移温度から離れると

小さな分域ができる

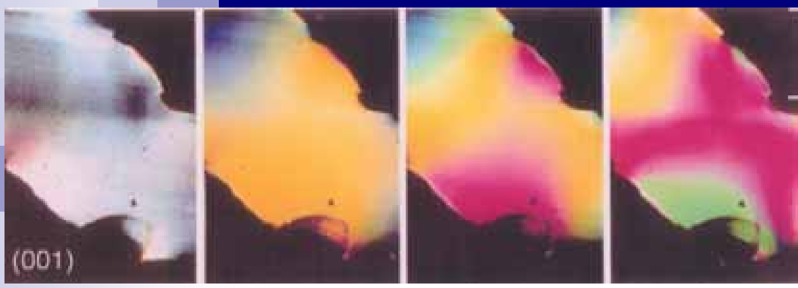


揺らぎから秩序形成へ



電場のもとでの秩序変数の時間発展

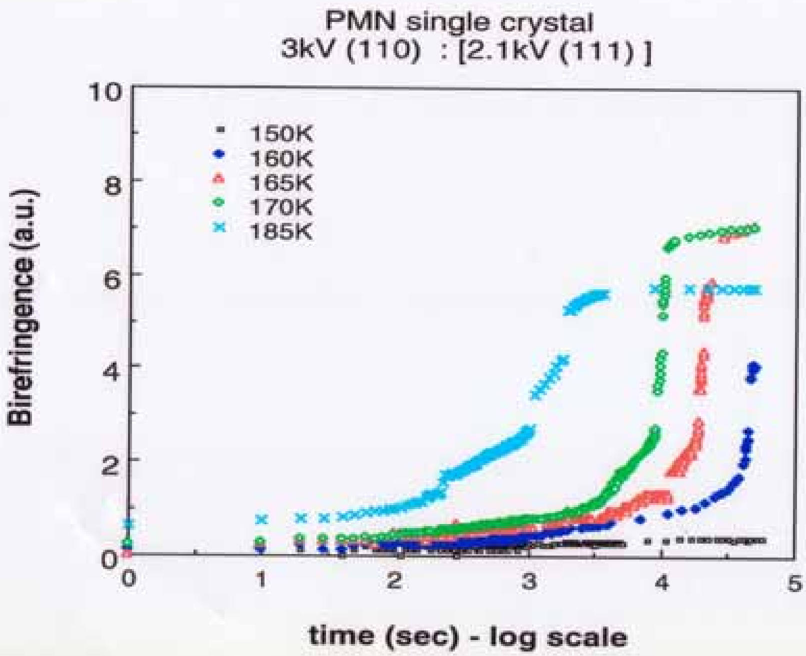
ー偏光顕微鏡観察ー



0 min　5 min　10 min　15 min

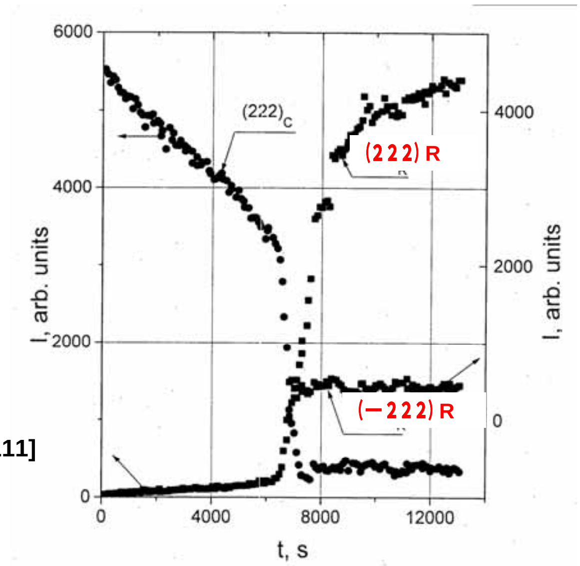
(001)

E=3kV/cm // [110],
T=190K



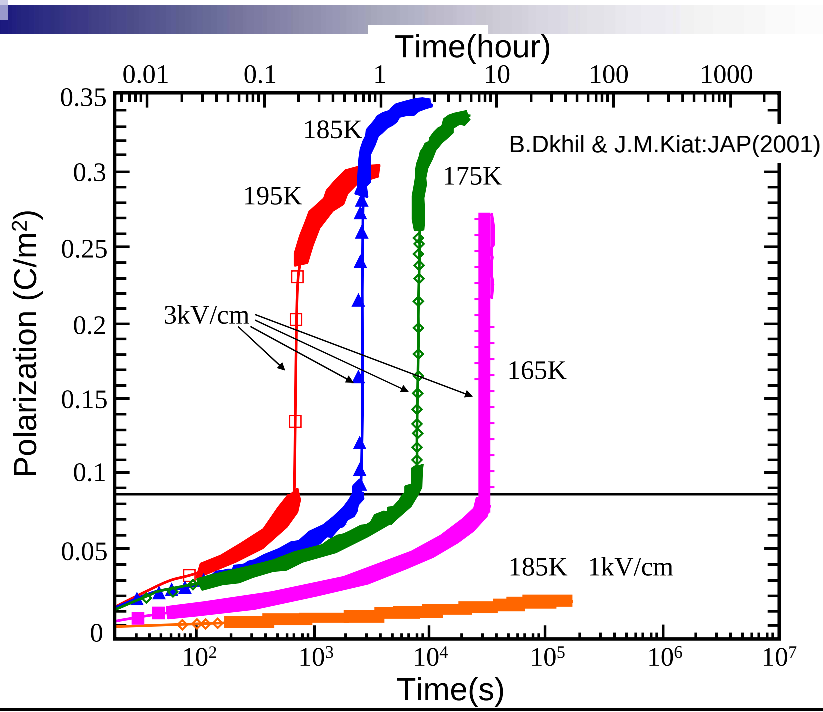
X線回折スペクトルの時間発展

Vakhrushev, Kiat et al. Solid Sate Commun. (1997)



T=175K

E=3kV/cm // [111]



電場のもとでの秩序変数の時間発展をTGDL方程式で解く

$$F = V_0\sum_i \left(\frac{1}{2}a(T-T_0)P_i^2 + \frac{1}{4}bP_i^4 + \frac{1}{6}cP_i^6 + \frac{3}{2}c_E s_i^2 - q s_i P_i^2 - EP_i + \frac{1}{2}K(s_i - \bar{s})^2\right)$$

歪み s の長距離相互作用

Where, $\bar{s} = (\sum_i s_i)/N$

■ 規格化した熱力学関数

$$\begin{cases} f = -\dfrac{a}{2}\phi^2 + \dfrac{a}{4}\phi^4 - e\phi + \dfrac{\gamma}{2}(\phi-\bar{\phi})^2 + \dfrac{\kappa}{2}|\nabla\phi|^2 \\ \bar{\phi} = \dfrac{1}{N}\sum_i^N \phi_i \quad (N : \text{system size}) \end{cases}$$

中距離相互作用の項

regrouping

有効電場

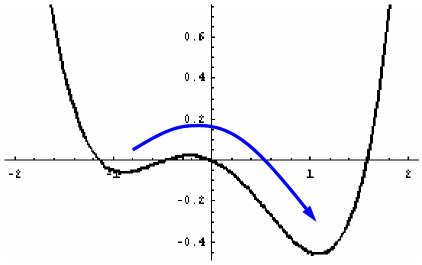
$$f = -\frac{1}{2}(a-\gamma)\phi^2 + \frac{a}{4}\phi^4 - e\left(1+\frac{\gamma}{e}\bar{\phi}\right)\phi + \frac{\kappa}{2}|\nabla\phi|^2$$

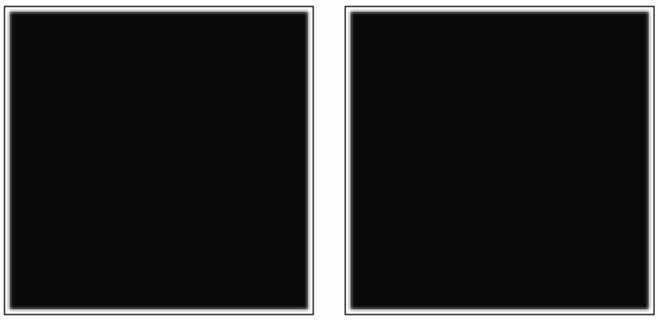
■ 時間発展型のランダウ-ギンツブルグ方程式

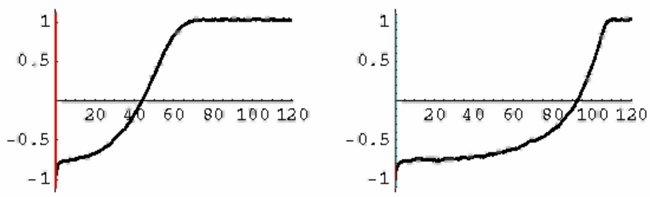
$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -L\frac{\delta F}{\delta \phi} + \zeta \quad (\zeta : \text{thermal fluctuation term})$$

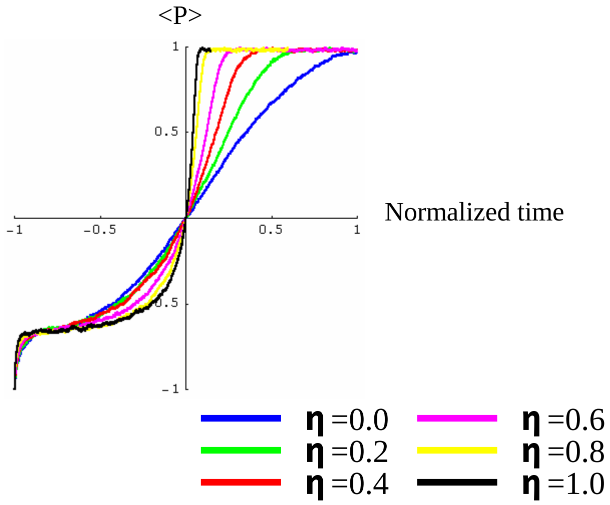
$$\langle \zeta(\mathbf{r},t) \rangle = 0$$

$$\langle \zeta(\mathbf{r},t)\zeta'(\mathbf{r}',t') \rangle = 2k_B TL\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t')$$

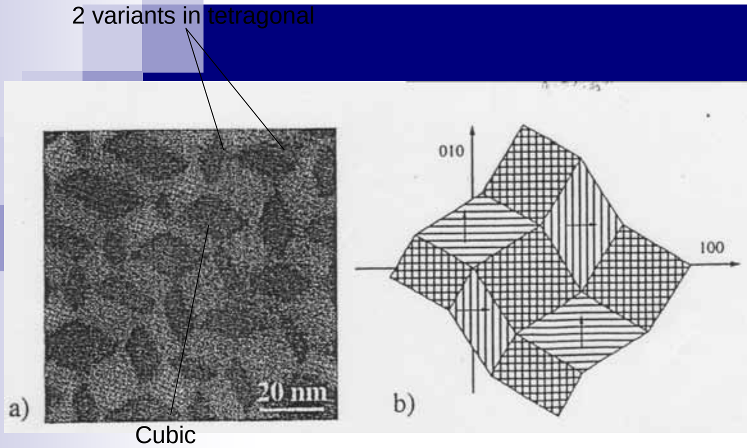








マルテンサイト合金 Co-Ptの分域構造



熱力学関数

A.Onuki:J.Phys.Soc.Jpn.68(1999)5

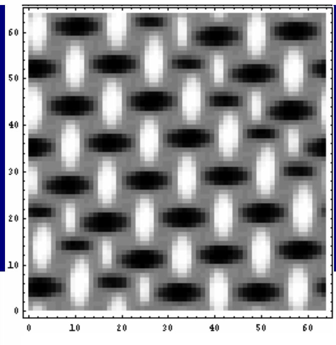
- $f = (\gamma_1/2)e_1^2 + (\gamma_2/2)e_3^2 + (\tau/2)\Phi^2 - (1/4)\Phi^4 + (1/6)\Phi^6$
  $+ |(\Delta\Phi)^2| - \alpha e_1\Phi^2$

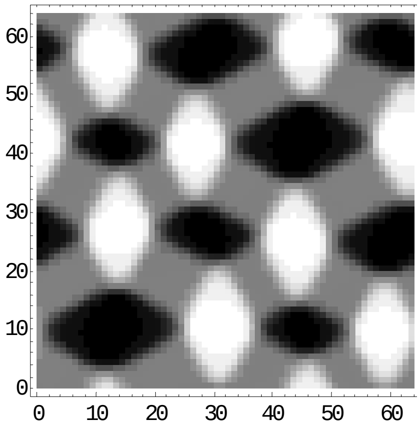
$$\Phi = \Delta_x u_x - \Delta_y u_y$$
$$e_1 = \Delta_x u_x + \Delta_y u_y$$
$$e_3 = \Delta_y u_x + \Delta_x u_y$$

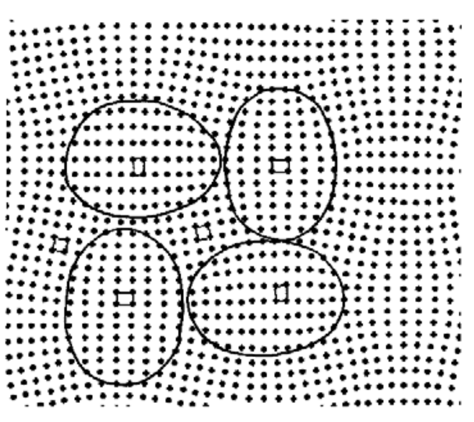
TDGL**方程式**

$$\delta u/\delta t = -L(\delta\Phi/\delta u)$$

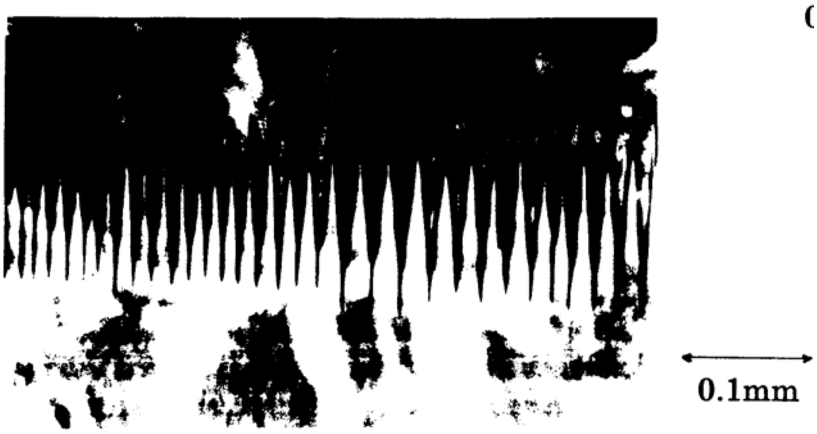
TDGL方程式を用いた分域構造のシミュレーション



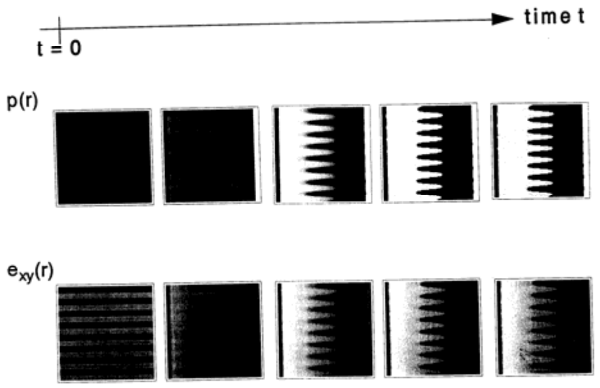


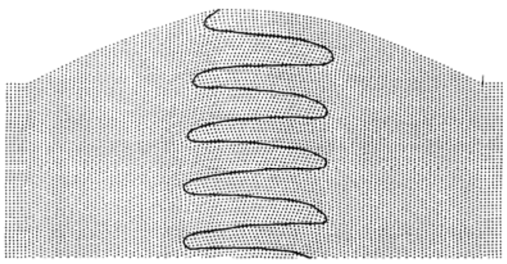


モリブデン酸ガドリニウムのジグザグ分域構造



zigzag 分域の
TGDL 方程式を用いたシミュレーション





まとめ

- 様々な相転移現象がある.
- 秩序変数を導入することにより統一的に相転移現象を説明できる。＝ランダウ･ギンツブルグ方程式
- また秩序変数が平衡状態に向かう時間発展を追いかけることもできる＝ゆらぎから秩序の形成
- しかしなぜそのような現象が起こるのかのミクロな起因はすべて調整可能なパラメターの中に含まれていて、これについては答えることができない。
- しかし相転移を分類し、実験結果を説明するにはきわめて便利。

演習問題

- 自由エネルギーとしてGibbsの自由エネルギー　F を考えてみよう。

$$F = U - TS - Xx - EP$$

T 温度、S エントロピー、X 応力、x 歪、E 電場、P 分極

熱力学第1法則よりなされた仕事を W, 加えられた熱量を Q とすると

$$dU = d'Q + d'W$$

ここで

$$dW' = Xdx + EdP$$

$$d'Q = TdS$$

したがって

$$dU = TdS + Xdx + EdP$$

$$dU = -SdT - xdX - PdE$$

これより

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,E}, x = -\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,E}, P = -\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{T,X}$$

２次相転移を示す強誘電体の転移にかかわる比熱ｃを求めよ。

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,E}, \quad c = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X,E}$$

またｃの温度依存性を図示せよ。