相転移とは？

数理物理・統計物理学研究室
馬場裕哉

相転移とは

水には氷、水、水蒸気の３つの状態があります。

固体、液体、気体のようにそれぞれを特徴づける状態を相といいます。そして、相が変化する現象を相転移といいます。水は、0℃で融解して氷から水に、100℃で沸騰して水蒸気になります。しかし、これは、１気圧下での話です。実は、圧力を変化させると水が融解したり、沸騰したりする温度が変化します。

相転移とは

この図は、相図といい、温度と圧力によって物体がどのような状態にあるかを表しています。この相図から、水は1気圧より高い圧力では、沸点が100℃より高くなり、1気圧より低い圧力では、沸点が100℃より低くなることがわかります。

相図を見るといくつか特徴的な点があります。１つは三重点です。圧力が0.006気圧、温度0.01℃では、水は固体、液体、気体が共存する状態になります。さらに、0.006気圧より低い圧力では、水は液体にはならず、固体から気体に変化（昇華）します。

もう１つは臨界点です。水は、374℃、218気圧以上になると、超臨界流体という状態になります。超臨界流体になると、気体と液体の状態が区別できません。

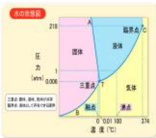

図１　水の相図

出典http://alchemistnoblog.blog65.fc2.com/blog-entry-28.html

いろいろな相転移
磁気相転移

出典http://www.campus.ouj.ac.jp/~hamada/TextLib/rm/chap8/Text/Cr990803.html

磁気相転移とは、物質の温度変化により磁性が変化する現象です。高温では、電子のスピンはばらばらの方向を向いていますが、温度を下げていくと、熱運動よりも相対的にスピン間の相互作用が強くなります。ある温度以下で、スピンの向きがそろうものを強磁性体（ｂ）、またスピンの向きはそろっていても同じ数だけ反対方向を向いているものは反強磁性体（ｃ）といいます。このように、磁気相転移ではスピンの向きがランダムから規則的に変化します。強磁性体は磁石になりますが、反強磁性体は磁石にはなりません。

いろいろな相転移
トポロジカル相転移

トポロジカル相転移は、2016年ノーベル物理学賞を受賞したサウレス、ハルデーン、コスタリッツの3人の物理学者によって考えられました。これにより、超流動体、超伝導体、磁性体の薄膜等が、当時知られていなかったタイプの「トポロジカルな相転移」（コスタリッツ－サウレス転移）を示すことを明らかにしました。

左から、Thouless博士， Haldane博士， Kosterlitz博士

出典http://blog.miraikan.jst.go.jp/topics/201610042016-10.html

相転移の種類

相転移を分類する際に、ギブスの自由エネルギーGが使われます。

- 一次相転移

ギブスの自由エネルギーの一階微分が不連続となる相転移を一次相転移といいます。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

つまり、一次相転移とは、体積やエントロピーに不連続が生じる変化だと言えます。体積が不連続になるのは、物質の密度が急激に変化することを意味します。また、エントロピーが不連続になるのは、熱エネルギーの吸収や放出を意味しています。この時に生じる熱を潜熱といいます。例えば、水の相転移は一次相転移です。

相転移の種類

- 二次相転移

ギブスの自由エネルギーの二階微分以上が不連続となる相転移を二次相転移といいます。ギブスの自由エネルギーの二階微分は、圧縮率κ、定圧比熱C_pを用いて、

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p} = -V\kappa$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{C_p}{T}$$

と表せるので、圧縮率κ、定圧比熱C_pに不連続が生じる変化です。例えば、強磁性体の相転移は二次相転移です。

臨界指数(Critical Exponents)

臨界点付近では、秩序パラメータと応答関数は異常な挙動を示します。

Exponent	Definition	Condition
α	$C\sim t^{-\alpha}$	$B=0$
β	$M\sim t^{\beta}$	$T<T_c, B=0$
γ	$\chi\sim t^{-\gamma}$	$B=0$
δ	$B\sim \lvert M\rvert^{\delta}$	$T=T_c$
ν	$\xi\sim t^{-\nu}$	$B=0$
η	$G_c^{(2)}\sim r^{-(d-2+\eta)}$	$T=T_c$

ただし、$t=(T-T_c)/T_c$.

Scaling Laws

先ほど紹介した臨界指数はすべて独立なものではなくお互いに関係しています。

- Scaling Laws

$$\nu(2-\eta)=\gamma$$
$$\alpha+\beta\delta+\beta=2$$
$$\alpha+2\beta+\gamma=2$$
$$\alpha+d\nu=2$$

- $\nu(2-\eta)=\gamma$の導出

$$\chi=\frac{\partial M(B,T)}{\partial B}=\frac{\partial}{\partial B}\left[\frac{1}{Z}\sum_c S_i^z e^{-\beta H}\right]$$

$$=\beta\sum_j\left(\langle S_j^z S_i^z\rangle-\lvert\langle S_i^z\rangle\rvert^2\right)=\beta\sum_r G_c^{(2)}(r)$$

$$=\beta\sum_r\frac{1}{r^{d-2+\eta}}f\left(\frac{r}{\xi}\right)$$
$$\sim\int drr^{d-1}\frac{1}{r^{d-2+\eta}}f\left(\frac{r}{\xi}\right)$$
$$=A\xi^{2-\eta}$$

ただし、$A=\int dzz^{1-\eta}f(z)$.

$$\chi\sim\xi^{2-\eta}\sim t^{-\nu(2-\eta)}$$

臨界指数の定義から、

$$\nu(2-\eta)=\gamma$$

- $\alpha+\beta\delta+\beta=2$の導出

$$F_s(B,T)=t^{2-\alpha}F\left(\frac{B}{t^{\beta\delta}}\right)$$

$$M(T,B=0)=\left.\frac{\partial Fs(B,T)}{\partial B}\right|_{B=0}$$

$$\sim t^{2-\alpha-\beta\delta}F'(0)\sim t^{\beta}$$

よって、

$$\alpha+\beta\delta+\beta=2$$

- $\alpha+2\beta+\gamma=2$の導出

自由エネルギー

$$f(t,h)=b^{-nd}f(b^{ny_t}t,b^{ny_h}h)$$

$b^{ny_t}t=1$となるようにnを選ぶと、

$$f(t,h)\equiv b^{d/y_t}\varphi\left(b^{-y_h/y_t}h\right)$$

臨界指数との関係は、

$$C(t,0)\sim\frac{\partial^2 f(t,0)}{\partial t^2}\sim t^{d/y_t-2}$$
$$\alpha=-d/y_t-2\quad(1)$$

$$M(t,0)=\left.\frac{\partial f(t,h)}{\partial h}\right|_{h=0}\sim t^{(d-y_h)/y_t}$$

$$\beta=(d-y_h)/y_t\quad(2)$$

$$\chi(t,0)=\left.\frac{\partial^2 f(t,h)}{\partial h^2}\right|_{h=0}\sim t^{(d-2y_h)/y_t}$$

$$\gamma=(2y_h-d)/y_t\quad(3)$$

よって、(1),(2),(3)より

$$\alpha+2\beta+\gamma=2$$

- $\alpha+d\nu=2$の導出

相関関数

$$G(r,t)=t^{2(d-y_h)/y_t}\varphi\left(rt^{1/y_t}\right)\ (T\neq T_c)$$

tを小さいが有限に固定して、 rを大きくする極限では、

$$G(r,t)\sim e^{-r/\xi}\sim e^{-rt^{\nu}}\sim\varphi\left(rt^{1/y_t}\right)$$
$$1/y_t=\nu\quad(4)$$

よって、(1),(4)より、

$$\alpha+d\nu=2$$

参考文献

- Giuseppe Mussardo, *Statistical Field Theory*, Oxford, 2010, pp.9-16
- 水の相転移２
  http://e.sci.osaka-cu.ac.jp/yoshino/edu/water/chapter10.pdf
- 相転移の例
  http://www.campus.ouj.ac.jp/~hamada/TextLib/rm/chap8/Text/Cr990803.html
- 一般社団法人日本物理学会
  http://www.jps.or.jp/information/2016/10/2016david-j-thoulessf-duncan-m-haldanej-michael-kosterlitz3.php
- EMANの物理学・熱力学・相転移
  http://eman-physics.net/thermo/transition.html
- 西森秀稔, 相転移・臨界現象の統計物理学, 培風館, 2005, pp.56-60