12-A 相転移 — ある温度で物質の状態が「突然」変化すること (⇔ クロスオーバ)
↳ 臨界温度 T_C
多数の粒子がお互いに相互作用して初めて起こる現象
⇔単一粒子あるいは多数の孤立粒子では絶対に起こらない
c.f. 温度以外の変数 (圧力、磁場、乱れ、粒子密度) で起こる相転移は量子相転移。

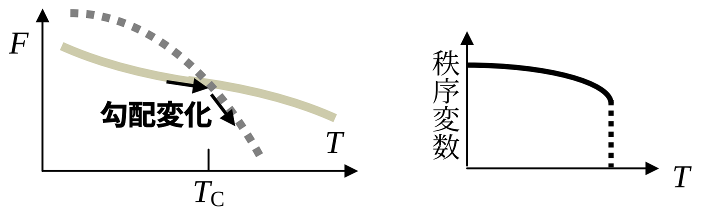
12-B 秩序変数 — 相転移の起こり具合を定量的に示す変数 (⇐これを探すこと自体大変なこともある)
例) 磁気転移＝自発磁化 (零磁場での磁化)
ボースアインシュタイン凝縮＝基底状態に落ち込んだ粒子の割合 n_0
氷 (凝固) ＝X 線の Bragg 反射強度 (結晶でないと Bragg 散乱は起こらない)

12-C 相転移の簡単なイメージ 注) どんな相転移でもこの話で説明できるわけではありません。
〜いくつかの状態のうち、自由エネルギーF が小さい方が実現
例) 強磁性体 ($\mathrm{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} -J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, $J>0$)

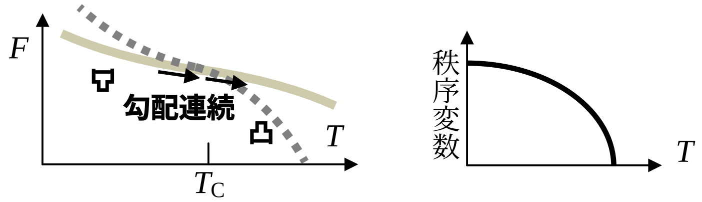
スピン状態	対称性	E	S	$F=E-TS$	実現する温度
↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑	低	小	小	低温で低い	低温
↑↓↓↑↑↑↓↑↓↑↑	高	大	大	高温で低い	高温

12-D 相転移の次数 〜 臨界温度で自由エネルギーの勾配が変わるかどうか ($-\partial F/\partial T = S$)

一次相転移: F の勾配が不連続
$\partial F/\partial T = S =$ 不連続
$\sim \Delta Q$ (潜熱)



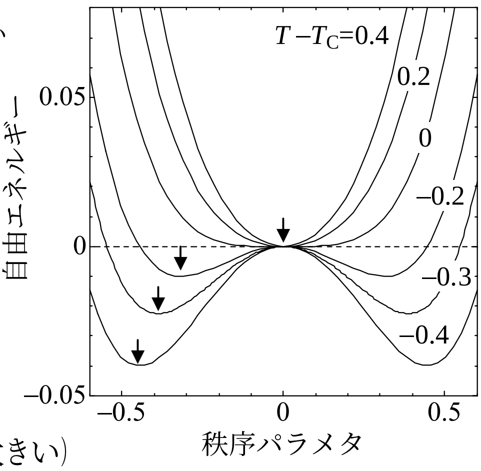
二次相転移: F の曲率が不連続
$\partial^2 F/\partial T^2 = S' =$ 不連続
$\sim C$ (比熱に飛び)



注) ▬▬ は状態 I (低温で実現)、▪▪▪▪ は状態 II (高温で実現) の自由エネルギ

12-E ランダウの現象論
現象論〜ミクロに説明するのではなく、現象をわかりやすく整理する理論
(⇔ミクロに説明する、とはハミルトニアンから出発して説明すること)
ランダウ — 自由エネルギーを臨界温度の近傍で秩序変数のべきで展開できると仮定
⇒仮定はたったこれだけ！
一次、二次相転移の違い、秩序変数の温度変化、潜熱、過冷却などをうまく説明してしまう

12-F 二次相転移の現象論
・自由エネルギーのべき展開を 4 次で打ち切る (∵臨界点近傍なので秩序変数 x は小さいはず)
・偶数べきのみを残す (∵ ↑↑↑↑↑↑↑↑も ↓↓↓↓↓↓↓↓も、同じエネルギーのはず)
$x \equiv M > 0$ $\quad M < 0$
$\therefore F(x) = x^4 + a(T)x^2$
ここで、$a(T)$ についても展開して、$a(T) = a_0 \cdot (T - T_C) + \cdots$ と、一次の項で打ち切る



実現する状態は$F(x)$の最小値なので、$F(x)$を微分してみると、

$F'(x)=4x^3+2a_0\cdot(T-T_C)x=2x\cdot(2x^2+a_0\cdot(T-T_C))$ となり、

- $T>T_C$ — 極値は$x=0$のみで、$F(x)$は$x=0$で最小値
- $T<T_C$ — 極値は$x=0$及び$\pm\sqrt{a_0\cdot(T_C-T)/2}$

$$\boxed{F(x)\text{は}x=\pm\sqrt{a_0\cdot(T_C-T)/2}\text{で最小値}}$$

12-G ゆらぎ

秩序変数のふらつき∝自由エネルギーの曲率

曲線$F(x)$の曲率$F''(x)=12x^2+2a_0\cdot(T-T_C)$

(xのゆらぎ〜$1/F''(x)$　∵お椀の底が平らなほど、ゆらぎが大きい)

- $T>T_C$ — $F''(x=0)=\dfrac{1}{2a_0\cdot(T-T_C)}$
- $T<T_C$ — $F''\left(x=\pm\sqrt{a_0\cdot(T_C-T)/2}\right)=\dfrac{1}{4a_0\cdot(T-T_C)}$

} T_C近傍で秩序変数の揺らぎ発散

「臨界発散」

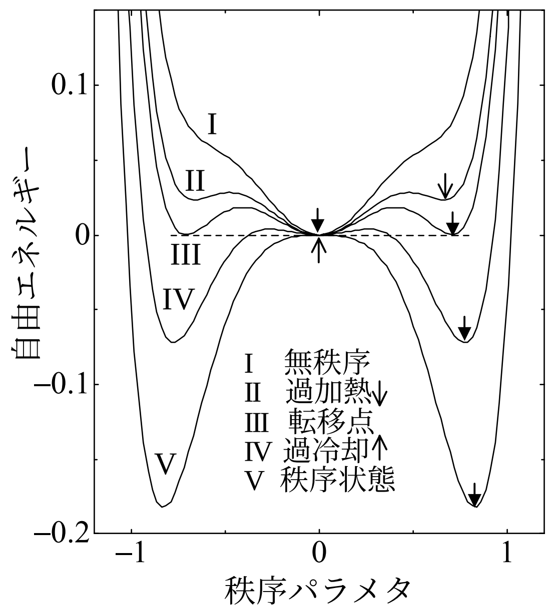
12-H 一次相転移

・自由エネルギーのべき展開を6次で打ち切る

$\therefore F(x)=x^6-bx^4+a(T)x^2$　但し、$a(T)=a_0\cdot(T-T_{SC})+\cdots$と仮定。

$\therefore F'(x)=6x^5-4bx^3+2ax=2x\cdot(3x^4-2bx^2+a)=0$ の解は $x=0,\ \pm\sqrt{\dfrac{b\pm\sqrt{b^2-3a}}{3}}$

但し、後者の解が存在するのは$b^2<3a$ ($\therefore T_{SC}+\dfrac{b^2}{3a_0}\equiv T_{SH}>T$)、かつ、$a<0$ ($\therefore T_{SC}<T$)のとき。



- $T>T_{SH}$ — 極小値は$x=0$のみ
- $T_{SH}>T>T_C$ — 極小値は$x=0$及び$x=\pm\sqrt{\frac{b\pm\sqrt{b^2-3a}}{3}}$

  $F(x=0)<F\left(x=\pm\sqrt{\frac{b+\sqrt{b^2-3a}}{3}}\right)$
- $T=T_C$ — $F(x=0)=F\left(x=\pm\sqrt{\frac{b+\sqrt{b^2-3a}}{3}}\right)$

  となる温度がT_C
- $T_C>T>T_{SC}$ — 極小値は$x=0$及び$x=\pm\sqrt{\frac{b+\sqrt{b^2-3a}}{3}}$

  $F(x=0)>F\left(x=\pm\sqrt{\frac{b+\sqrt{b^2-3a}}{3}}\right)$
- $T_{SC}>T$ — 極小値は$x=\pm\sqrt{\frac{b+\sqrt{b^2-3a}}{3}}$のみ

※結局、SCとSHの意味はそれぞれ、

supercooling (過冷却)、と superheating (過加熱) であることがわかる。

12-I 潜熱

$T=T_C$では二状態のFの値が等しい。しかし、内部エネルギーEの値は異なるはず(∵エントロピーSの値が異なるはずだから。例えば、当然、$S_{固体}<S_{液体}$ である)。よって、二つの状態間を行き来するにはエネルギー保存則を満たすために、熱の出入りが必要 —— これが潜熱。