物理工学専攻院試解答集
2022 年度物理学第 3 問

政岡凜太郎

[1] 異種最近接対と内部エネルギー

一つの A 原子には z 個の最近接サイトがあり、その B 原子占有確率は $(1-x)$ と近似する。A 原子を持つサイトから数えれば異種対を重複なく数えるため

$$N_{AB} = N_A z \frac{N_B}{N} = zNx(1-x), \qquad \boxed{E = zNVx(1-x)}.$$

[2] 配置エントロピー

$N_A = xN$, $N_B = (1-x)N$ の配置数は $N!/(N_A!N_B!)$ である。Stirling 近似より

$$\begin{aligned} S &= k_B \log \frac{N!}{N_A!N_B!} \\ &\simeq k_B[N\log N - N_A \log N_A - N_B \log N_B] \\ &= \boxed{-k_B N[x\log x + (1-x)\log(1-x)]}. \end{aligned}$$

[3] 自由エネルギー

$$\boxed{F = E - TS = N\left\{zVx(1-x) + k_B T[x\log x + (1-x)\log(1-x)]\right\}}, \qquad f(x) = F/N.$$

したがって

$$f(x) = zVx(1-x) + k_B T[x\log x + (1-x)\log(1-x)].$$

微分すると

$$f'(x) = zV(1-2x) + k_B T \log\frac{x}{1-x}.$$

[4] 停留条件関数

$f'(x) = 0$ を問題の形に整理すると

$$\frac{zV}{k_B T}(2x-1) = g(x), \qquad \boxed{g(x) = \log\frac{x}{1-x}}.$$

$g(1-x) = -g(x)$ で、$g'(x) = 1/[x(1-x)]$、特に $g'(1/2) = 4$。

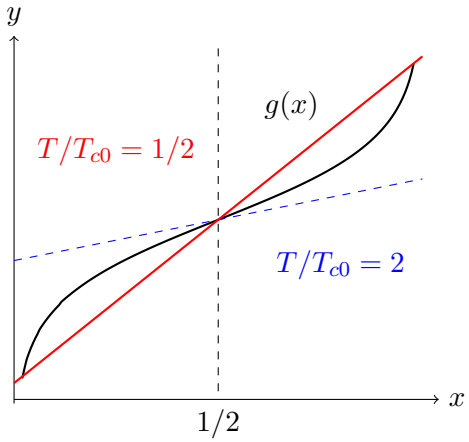
[5] 臨界温度

中心近傍で交点の個数が変わるのは、直線と $g(x)$ の傾きの差 $g'(x) - 2zV/(k_BT)$ が中心でゼロになるときである。$g'(x) = 1/[x(1-x)]$ は中心で最小値 4 を取るため、臨界点では直線の傾き $2zV/(k_BT)$ と $g'(1/2) = 4$ が一致する。従って

$$\boxed{T_{c0} = \frac{zV}{2k_B}}.$$

[6] 交点による臨界温度の判定

以下の図では同じ $g(x)$ と、傾き $zV/(k_BT)$ に比例する直線を比較する。$T > T_{c0}$ では中心 $x = 1/2$ でのみ交わる。$T < T_{c0}$ では中心に加えて二つの対称な交点 $x = 1/2 \pm \delta_0$ が生じる。



図の直線の傾きは高温側で $2zV/(k_BT) < 4$、低温側で $2zV/(k_BT) > 4$ である。ここで青・赤の直線はそれぞれ代表温度を表す。

[7] 変曲点の位置

$$f''(x) = -2zV + k_BT\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right) = -2zV + \frac{k_BT}{x(1-x)}.$$

$f''(x) = 0$ から

$$x(1-x) = \frac{k_BT}{2zV}, \qquad \boxed{\delta_1(T) = \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{k_BT}{2zV}} = \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{T}{T_{c0}}}}.$$

$T < T_{c0}$ なら二つの実変曲点がある。原問は $T = T_{c0}$ も変曲点の範囲に含めるが、この極限では $\delta_1 = 0$ かつ $f''(1/2) = 0$ で、f'' はその両側で正となる。したがって臨界組成は曲率がゼロになる退化点であり、厳密には変曲点ではない。

[8] 低温の自由エネルギー曲線

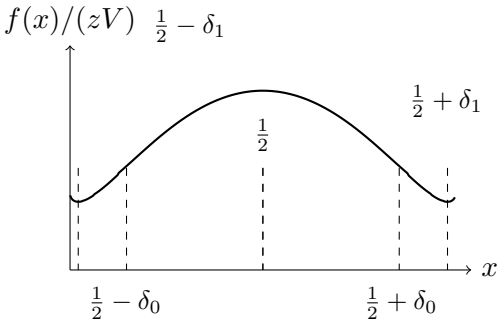
$0 < T < T_{c0}$ では中心で $f'(1/2) = 0$、$f''(1/2) < 0$ なので、$x = 1/2$ は局所最大である。右側では

$$f''(x) < 0 \quad \left(\frac{1}{2} < x < \frac{1}{2} + \delta_1\right), \qquad f'\left(\frac{1}{2} + \delta_1\right) < 0.$$

その外側では $f''(x) > 0$ であり、$f'(x)$ は増加して $x \to 1$ で $+\infty$ に発散する。従って再び $f'(x) = 0$ となる点は変曲点より外側に一つだけあり、これが $x = 1/2 + \delta_0$ の極小である。対称性 $f(1-x) = f(x)$ より左側にも同じ高さの極小があり、

$$\boxed{0 < \delta_1 < \delta_0 < \frac{1}{2}}.$$

この符号変化から、二つの外側極小が全区間での最小値を与える。変曲点は各極小と中心極大の間にある。端点で $f'(x)$ は対数発散するが $f(x)$ 自体は有限である。



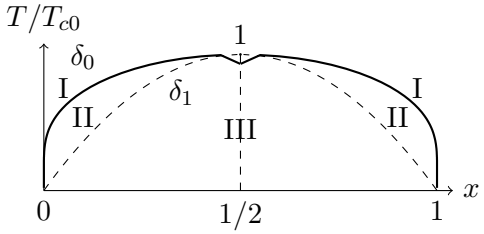
この図は $T/T_{c0} = 1/2$ の例で、$\delta_1 = \sqrt{2}/4$、$\delta_0 \simeq 0.478752$ である。

[9] 停留点の温度依存

外側停留点は

$$\frac{4\delta_0}{T/T_{c0}} = \log\frac{1+2\delta_0}{1-2\delta_0} \quad (0 < \delta_0 < 1/2)$$

を満たす。これは $\delta_0 = 0$ という中心解を除いた正の解である。温度曲線は左右対称で、δ_0, δ_1 はともに $T \to T_{c0}$ で 0、$T \to 0$ で $1/2$ に近づき、$0 < T < T_{c0}$ では $\delta_0 > \delta_1$ となる。



実線は $u > 0$ に対し $2\delta_0 = \tanh u$、$T/T_{c0} = \tanh u/u$ で表せ、臨界点は $u \to 0$ の極限にあたる。実線は外側極小の組成 $x = 1/2 \pm \delta_0$、点線は $f'' = 0$ となる組成 $x = 1/2 \pm \delta_1$ を表す。これらの曲線と図中の領域 (I)–(III) の安定性を、以下で相分離後の自由エネルギーと比較して判定する。

[10] 相分離のレバー則

A 原子数保存より $x_0 N = s x_1 N + (1-s) x_2 N$ なので

$$\boxed{s = \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_1}}, \qquad 1 - s = \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_1}.$$

[11] 相分離後の自由エネルギー

二相のサイト比で平均した自由エネルギーは

$$\boxed{f^* = sf(x_1) + (1-s)f(x_2) = \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_1} f(x_1) + \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_1} f(x_2)}.$$

この式は、$f(x_1)$ と $f(x_2)$ を結ぶ直線の $x = x_0$ での高さである。組成 x_0 を保つ二相分離で一様相の自由エネルギーを下げられるかどうかは、この高さと $f(x_0)$ の比較で決まる。

$0 < T < T_{c0}$ では [8] の対称な二極小について

$$f\left(\frac{1}{2} - \delta_0\right) = f\left(\frac{1}{2} + \delta_0\right), \qquad f'\left(\frac{1}{2} - \delta_0\right) = f'\left(\frac{1}{2} + \delta_0\right) = 0.$$

従って両極小を結ぶ水平線は、両点で曲線に接し、全組成で曲線より下にある共通接線である。$|x_0 - 1/2| < \delta_0$ のとき、$x_1 = 1/2 - \delta_0$、$x_2 = 1/2 + \delta_0$ と選べばレバー則で $0 < s < 1$ となり、

$$f^* = f\left(\frac{1}{2} - \delta_0\right) < f(x_0).$$

どの相の f もこの極小値以上なので、この二相の組成で固定組成の最小自由エネルギーに達する。

一方、$x_0 \le 1/2 - \delta_0$ の外側枝では $f'' > 0$、$f'(x_0) \le 0$ である。凸な左側枝は x_0 での接線より上にあり、その接線は $x \ge 1/2 - \delta_0$ でも極小値以下にとどまる。従って全区間で

$$f(x) \ge f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0).$$

これを x_1, x_2 に適用し、レバー則の重みで足すと

$$\begin{aligned} f^* &\ge f(x_0) + f'(x_0)\{sx_1 + (1-s)x_2 - x_0\} \\ &= f(x_0). \end{aligned}$$

右側の $x_0 \ge 1/2 + \delta_0$ も対称性から同じであり、外側では一様相が最小自由エネルギーを与える。相分離を許した最小自由エネルギーの曲線は、外側の $f(x)$ を残し、二極小の間を共通接線で置き換えた形となる。この曲線は f の下側凸包であり、二極小の組成 $x = 1/2 \pm \delta_0$ が共存境界を与える。

[12] 微小ゆらぎに対する局所安定性

$x_1 = x_0 - \delta$, $x_2 = x_0 + \delta$ $(0 < \delta < \min(x_0, 1 - x_0))$ のとき、二相の組成比は $s = 1/2$ となる。Taylor 展開を両側で足すと奇数次項が相殺し、

$$f^* - f(x_0) = \frac{1}{2} f''(x_0)\delta^2 + \frac{1}{24} f''''(x_0)\delta^4 + O(\delta^6). \tag{1}$$

従って二次の自由エネルギー変化が正となる条件は

$$\boxed{f''(x_0) > 0}.$$

これが二次で判定する局所安定条件であり、$f''(x_0) < 0$ なら十分小さいゆらぎで自由エネルギーが下がる。$f''(x_0) = 0$ では二次の判定だけでは結論できず、高次項が必要となる。ここで

$$f'''(x) = k_B T \left[-\frac{1}{x^2} + \frac{1}{(1-x)^2}\right], \tag{2}$$

$$f''''(x) = 2k_B T \left[\frac{1}{x^3} + \frac{1}{(1-x)^3}\right] > 0 \qquad (T > 0). \tag{3}$$

特に臨界点 $x_0 = 1/2, T = T_{c0}$ では $f'' = f''' = 0$、$f'''' = 16zV$ なので、

$$f^* - f(1/2) = \frac{2}{3} zV\delta^4 + O(\delta^6) > 0. \tag{4}$$

二次項がゼロでも、この対称ゆらぎに対して一様相は安定である。

[13] 安定・準安定・不安定領域

$T < T_{c0}$ において $|x - 1/2| < \delta_1$ では $f''(x) < 0$ であり、微小ゆらぎでも相分離するので領域 (III)。$\delta_1 < |x - 1/2| < \delta_0$ では局所安定だが全体として一様相が最安定ではなく、準安定領域 (II)。$|x - 1/2| > \delta_0$ では一様相が最安定で領域 (I) である。これらの開領域は [9] の δ_0 と δ_1 の曲線の間隔に対応する。

低温のスピノーダル境界 $|x_0 - 1/2| = \delta_1$ では $f''(x_0) = 0$ だが、$f'''(x_0) \neq 0$ である。左右の組成変化を $x_1 = x_0 - \delta_-$、$x_2 = x_0 + \delta_+$ $(\delta_-, \delta_+ > 0)$ とすると、レバー則から $s = \delta_+/(\delta_- + \delta_+)$ となり、Taylor 展開の三次までの平均は

$$f^* - f(x_0) = \frac{\delta_- \delta_+(\delta_+ - \delta_-)}{6} f'''(x_0) + O\big((\delta_- + \delta_+)^4\big)\,. \tag{5}$$

$\delta_+ - \delta_-$ を $f'''(x_0)$ と逆符号に選び、固定した比で両方を小さくすれば自由エネルギーを下げられる。従ってこの境界は、一般の非対称な微小相分離に対して局所安定ではない。対称ゆらぎだけの四次項が正であることとは区別する。

一方、臨界温度では

$$f''(x) = zV\left[\frac{1}{2x(1-x)} - 2\right] \geq 0, \tag{6}$$

等号は $x = 1/2$ の一点だけである。$T > T_{c0}$ なら $f''(x) \geq 4k_BT - 2zV > 0$ となる。いずれも傾き f' は厳密に増加するため、異なる二組成を結ぶ直線は中間の自由エネルギー曲線より上にある。従って任意の非自明な二相分離に対して $f(x_0) < f^*$ となり、臨界点を含めて $T \geq T_{c0}$ では全組成が (I) である。低温の共存境界 $|x - 1/2| = \delta_0$ 上の組成も一様相が最安定である。