

固体相転移の熱力学と熱問題への応用

～第1回：固体1次相転移の熱力学再訪～

藤田 麻哉*

1.1 はじめに

相転移現象は、液体の蒸発から金属の溶解凝固など様々な場面に登場する。固体/金属の材料利用は、強固性や普遍性など、時間や場面に依存しないエターナルな特性により、“形の維持”に役立ってきたのであるが、相転移に伴う物性変化を、時間や場面の移り変わりへの応答として捉えれば、材料として動的な機能を獲得することになる。特に、固体を維持した1次相転移、例えば構造転移あるいは磁気転移や金属-絶縁体転移などに伴う顕著な物性変化はさまざまな用途を産む可能性があり、その物理的な背景もさることながら、工学的には相転移の制御も重要となる。本稿では、相転移に伴う物性変化の中でも、熱現象にフォーカスして熱問題への展開を応用例として紹介していく。最近の世界的な温室効果ガス脱却にむけ、熱の高効率利用が注目されている。また、半導体デバイスの高出力/高集積化が加速して、動作時の発熱量も膨大となり、熱暴走への対策が性能上限を決める事態にまでなりつつある。このような社会技術情勢から、熱マネジメントの新たな展開が待望されている。このなかで、省エネルギーはインプット側のエネルギーをコントロールする意味でインパクトの大きな施策であるが、人やモノが動くということは、エネルギーを仕事に使う代価として熱を生む活動に他ならず、アウトプット側の熱そのものの取り扱いも重要となる。熱の有効利用には、再度、エクセルギー効率の高い“高品位”エネルギー形態に変換する手段もあるが、熱を熱のまま利用できる場面に排熱・未利用熱を無駄なく供給する考え方もある。

後者に関しては、人類が古くから利用してきたレトロ技術

として、相転移・相変化利用がある。氷室やカマクラは、 H_2O の固-液相転移を、打ち水はその液-気相転移を、それぞれ利用している。アンモニアの蒸発を単発で終わらせずに再圧縮してサイクリックに利用しようとしたのがファラデーによる蒸気圧縮冷凍の proof of concept であり、1800年代の出来事である⁽¹⁾。また、同様に1800年代の Nature 誌には、酢酸ナトリウム水和物を、鉄道旅行携帯用の蓄熱材として利用するアイデアが掲載されている⁽²⁾。(同物質を利用した“使い捨てカイロ”系商品は、現代の国内市場にも存在する。)その後200年近くのあいだ、相転移・相変化利用型の蓄熱あるいはヒートポンプの工学利用において、素材におけるゲームチェンジ的な変化は生じてこなかった。その見直しの大きな切掛けになったのが、蒸気圧縮冷媒の主流であったフロン系物質のオゾン層破壊であり、またそれに続く代替フロン系の巨大温室効果係数の問題である。加えて、前述の半導体素子における熱暴走のような熱源の多様化・複雑化に伴う課題に対し、固-液相変化だけでは対応に苦慮するケースも増えてきた。このような状況下でにわかに注目されているのが、固体を保持した系の1次相転移現象である。

一方、そもそも相転移とは熱力学におけるエネルギーと熱のバランスの間に生まれる現象であり、相転移の熱現象を理解するためには、結局のところ、相転移現象の熱力学的特徴に十分に馴染んでおく必要がある。本稿を単なる研究紹介ではなく、講義ノートとしてまとめるに至った動機も、多くの場面で、端折られたり天下りに与えられたりする相転移熱力学の内容がさまざまな混乱を産んでいるからであり、本稿ではできるだけストーリーが繋がる説明を積み上げることを目指した。特に材料分野において、1次相転移熱力学の扱いは、極めて現象論的であり、また、定型化・パターン化した

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター(〒463-8560 名古屋市守山区桜坂4-205)

A Lecture on the Thermodynamics of Solid-state Phase Transition and Application for Thermal Management Issues ~Revisit Tour to Thermodynamics of the Solid-state First-order Phase Transition~; Asaya Fujita (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya)

Keywords: latent heat, driving force, renormalization, nucleation probability thermal activation, phase transition hysteresis

2024年3月19日受理[doi:10.2320/materia.64.33]

項目を無批判に導入して終わるケースをよく見かける。本稿では1次相転移を中心に、例えば、

「潜熱÷転移温度 = 転移エントロピーの関係をただの単位変換と解釈する“誤解”」を解くことから始めようと思う。

また、それ以外にも、

「相転移発生の説明に現れる“駆動力”の正体とは何か、障壁や潜熱とどのように関わるのか?」といった、何となくのイメージがミーム化してしまっている概念についても説明していきたい。特に駆動力をエネルギー次元で扱った上に、さらにそれが潜熱であるかのような牽強付会な勘違いを解消できれば幸いである。

あるいは1次相転移に関する説明が駆け足で進められる中で、しばしば残される疑問として

「“自由エネルギー曲線上の2状態間の障壁”と、核生成模型で導出される“核サイズ-エネルギー曲線の障壁”は、どのようにつながっているのか?」であったり、

「過冷却と相転移の履歴現象は、どこでどうつながっているのか?そもそも過冷却とは何か?」といった事項は、1次相転移が本質的に過渡的現象であるのに、準静的な仮定の熱力学を出発点にするために生じる説明の齟齬が解消されていないからである。(多くの教科書で、導入されているモデルが成立するための前提・仮定条件や、数学的トリックをきちんと説明しない例が目立つ。)このような問題は、実際に1次相転移を扱う現場では頻りに出会うのに、教科書や解説の中では紙面が裂かれておらず、棚上げされ放置されてきたことも多かろうと思われる。そこで、これらについても、できるだけ筋道立てて説明していきたい。本稿の前半では、上述のように、1次相転移にフォーカスした熱力学的な特徴を説明するが、その目指すゴールとしては、1次相転移を熱問題に応用するための理解を醸成するためである。本稿の後半では、固体相転移の熱マネジメントへの新しい利用について、具体的な事象から応用事例までを述べていく。

1.2 固体1次相転移の熱力学再訪

相転移熱力学に関する名著は枚挙に暇がなく⁽³⁾⁽⁴⁾、また、現象各々にフォーカスした専門的解説も多数存在する⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾ので、本稿では敢えて、熱問題および相転移の工学制御にかかわる項目だけ抜き出して焦点をあてた説明を中心に進める。熱力学の初学者向けの教科書を順番通りに追うと、「相転移」が登場するのはかなり後になり、その時点で学習者が息切れしていたり、解説する側も省略してしまうことが多い。これは、熱力学の出発点で基本コンセプトを説明する際には、単一の状態あるいは相(理想気体)の“内側”の話として進めざるを得ないが、一方、相転移とはそもそも、(少なくとも)2つの状態間の遷移であり、相の“外側”に関わる話である。

相転移の分類における“1次”相転移では、相を特徴づける秩序変数=オーダーパラメータ(OP)が不連続に変化し、またその変化は自発的なものである。例えば、水の蒸発を

気/液1次転移として記述する場合は、両状態の密度の差 $\Delta\rho(=\rho^{\text{液}}-\rho^{\text{気}})$ を秩序変数にとる⁽⁹⁾。(わざわざ差分にしているのは、転移が「生じない」場合を「秩序変数=0」となるよう基準とするからである。)また、蒸発の場合には、外圧が一定の圧力になると $\Delta\rho$ が0になって不連続な変化がなくなり、この点が1次転移の臨界となる。ちなみに「自発的变化」という点にこだわると、これは「自発的対称性の破れ」と深く関わっており、対称性という概念を巻き込むことになる。これも本稿の意図を超えるので、ここでは省略するが、1次相転移に現れる「自発的対称性の破れ」は、素粒子物理学における南部理論や宇宙のビッグバンの世界にはじまり、また我々の日常では、水が氷る現象から形状記憶合金まで、同じ普遍的原理が通底している。(もちろん、対称性破れの普遍性の一方として、物理空間のヒエラルキーに関わるP. W. Andersonの有名な“more is different”の概念⁽¹⁰⁾も、無数の分子や電子が構成する相の熱力学には重要である。)

ところが、より普遍性を求める視座(例えばマルテンサイト変態も、金属絶縁体転移も、強磁性-反強磁性転移も共通して鳥瞰するモデル)では、論旨が抽象化して数学的になりすぎ、一方、個別の特徴を掘り下げる視座(例えば磁気転移における核生成の反磁場モデル)では、固有の条件に束縛されて、各論化(=タコツボ化)してしまう。このため、両者が同じものをみているのに、別々の言語での記述になり、これらの間の交換性が失われて混乱して、いわゆる“科学におけるロゼッタ・ストーン”問題⁽¹¹⁾を招いてきたことも確かである。しかし、各論において細部をどれだけ重視しても、熱力学の基本パラダイムを修正しないとならないほどの特殊事例が見出されたことは、これまで皆無であり、やはり本来の熱力学ではどのように説明されていたのか、ということ各論の説明から切り離すべきではない。

1.2.1 相転移における熱力学諸量(F なの? G なの?)

熱マネジメントと相転移との関係でユニークな物理現象として、潜熱の発生があり、これは1次相転移にだけ現れる特徴である。転移の「回数」を考慮する場合は、分類の発端となったGibbsのアイデアを踏まえて自由エネルギーの表記について触れておく必要がある。Gibbsの自由エネルギー G の温度微分において、1階微分に不連続性が現れるのが1次相転移である⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。自由エネルギーの表現には、もう一つヘルムホルツ自由エネルギー F があるが、本稿で注視しておきたいのは、それぞれの全微分系が

$$dF = -SdT - \phi d\xi \quad (1.1a)$$

$$dG = -SdT - \xi d\phi = d(F + \xi\phi) \quad (1.1b)$$

となることである。ここで、 ϕ と ξ は積がエネルギーとなる共役な変数であり、前者は示強変数(例えば圧力や磁場)になり、後者は示量変数(例えば体積や磁化)になる。この表式より、 F の独立変数は、 T と ξ であり、 G では T と ϕ であることは大抵の教科書に書かれているが、相転移をことさらに意識して説明する例は少ない。前述した相を特徴づける秩序変数(OP)は、上式では ξ となる量であり、一方、相転移

を誘起する外場は、 ϕ に相当する。ある特定の相を特徴づける秩序変数の量(例えば結晶格子の軸比や磁化など)を観測して、それらがどのぐらい変化したら相転移が生じるのかを追跡したいなら F の変化を調べればよく、一方、物質の物性値を測るのではなく、外場(例えば1軸応力や磁場)を制御して、それをどれだけ変えたら相転移が発生するかを解析/予想するときには G が役立つ。

1.2.2 潜熱/転移温度=転移エントロピーの関係をただの単位変換とする誤解について

熱力学より具体的に述べるため、まず、温度 T の変化による相転移を考えてみる。この場合、秩序変数 ξ の自発的变化に注目して F を扱う。絶対零度での基底状態(低温相)の添字を L とし、高温で現れる相の添字を H とすると、2種類の自由エネルギー F vs. T 曲線が描けて、図1.1のような関係になる。なお、熱力学の関係から $(\partial F/\partial T)_\xi = -S$ であり、(偏)微分から見た F の T に対する変化率(傾き)は $-S$ となる。この偏微分における丸括弧の下付き添字が秩序変数 ξ であること、つまり ξ の温度変化を無視して偏微分する点に注意が必要ではあるが、 S は常に0以上の量($S \geq 0$)なので、絶対0度以上では $F-T$ 曲線の(偏)微係数はかならず負であり、つまり自由エネルギーは温度に対して右肩下がり曲線になる。(これは、エントロピーは自発的に増加する、あるいは逆に、系はエントロピーが増加するほど安定(自由エネルギーが低下)すると言うことにほかならないが、わざわざ ξ を固定した偏微分であることを強調した理由は後に述べる。)

図1.1に戻って、相転移温度 T_C を見ると、両曲線は交差し $F_L = F_H$ となるので、この関係を内部エネルギー E とエントロピー・温度の積(ST)項で書き下すと、

$$E_L - S_L T_C = E_H - S_H T_C \Leftrightarrow E_H - E_L = (S_H - S_L) T_C \quad (1.2)$$

と書ける。ここで左辺($E_H - E_L$)は潜熱 λ に相当し、一方、右辺はエントロピー変化 $\Delta S (= S_H - S_L)$ に T_C を乗じた値になる。この関係をして、“単なる単位変換”と見なす例が、

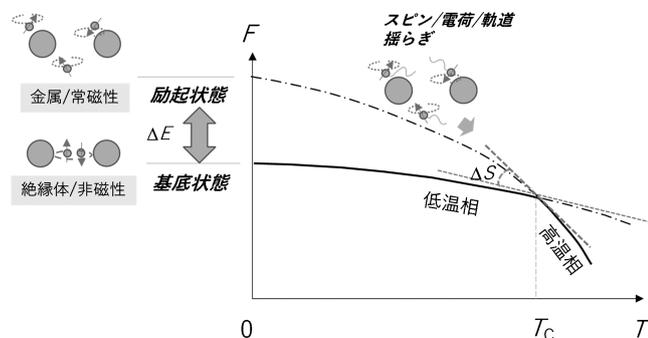


図1.1 自由エネルギーの温度依存性($F-T$)の模式図。 T_C で基底状態と励起状態の F 曲線が交差し、出現相(F が低い側)が入れ変わる。式(1.2)の左辺は、絶対零度では基底と励起状態の間のエネルギー差(電子相関などに由来)である。一方、右辺の大きさには両相の揺らぎの性質(磁気揺らぎなどに由来)の差が支配的になる。

かなり多く見られるが、しかし、コトはそう簡単ではない。左辺 $E_H - E_L$ は、あくまで両者の内部エネルギーの差であって、転移温度でなくとも定義される。その値がたまたま ΔS と等しくなったのが転移温度である、というだけであって、もし E も S も温度変化が無視できるならば、 $E_H - E_L$ は絶対零度での基底/励起状態間のエネルギー差 $\Delta E = E_H(0) - E_L(0)$ のままである。一方、前述の通り F の右肩下がりの度合いは微係数 $-S$ が支配的で、より高い準位から減少し始めた高温相が低温相の曲線と交わるためには、特に高温相のエントロピーによる F_H の“引き下げ”度合いが重要になる。両相の低下度合いの差 $-(S_L T - S_H T) = -\Delta S T$ が T_C までの引き下げ分であり、この分が絶対零度の ΔE の差を埋め合わせれば、転移が生じる、ということになる。

そもそも、別々の2つの相を考えているので、高温相のエントロピーを大きくする物理要因が、低温相の物性とリンクしている必然性は全く無い。基底状態で生じた内部エネルギー(あるいはエンタルピー)の差分には、熱効果が無いのであるから($S=0$)、熱フォノンや、熱スピン波などは関係ない。多くの場合、電子間のクーロン相互作用が重要になることが多い。(例えば、相転移発生にフォノンの重要性が注目されるような系でも、それだけでは、転移が“生じる”理由にはならない。この点については後ほど詳しく述べる。)一方、基底状態で生じた ΔE を相殺する $-ST$ 項を生み出すの

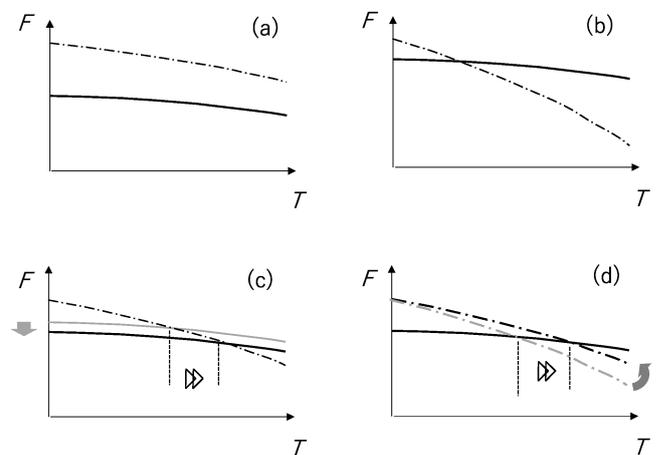


図1.2 独立した2つの相の自由エネルギー F の温度変化の様子。(a) $E_H(0) - E_L(0)$ が大きくと高温相のエントロピーが不足すると相転移温度は高温化上昇するか、融点まで出現しない。(b) $E_H(0) - E_L(0)$ に対し高温相のエントロピーが大きいと低温でのみ転移が出現する。(c) 外場により E_H 項が低下した場合(たとえば磁気系のゼーマンエネルギーなど)、交点すなわち転移温度は高温側にシフトする。シフトの大きさは主に高温相の温度変化率すなわち S_H の寄与が大きい。転移温度上昇後の交点での接線の交差角度、すなわち転移にともなうエントロピー差は、低温相の傾き(エントロピー $-S_L$)次第であるが、この図の場合は小さくなる。(ただし、潜熱は大きくなる)。(d) 外場により高温相のエントロピー S_H が減少した場合、交点すなわち転移温度は高温側にシフトする。転移温度上昇後に転移エントロピー差は減少する。(潜熱はあまり変わらない。)

は、大雑把に言えば、秩序のない高温相のエントロピーが重要である。図1・2において、両者のバランスが両極端な事例を示す。(a)では、そもそも内部エネルギー差 $E_H - E_L$ がある程度大きく、このため大きな潜熱が期待できたとしても、高温相の S_H が小さくて釣り合わなければ、転移温度が非常に高温になり、あるいは融点以上になってしまって、転移そのものが出現しない。一方、(b)のように S_H が大きすぎれば、2つの曲線の交点は、室温よりはるか低温になって、転移が極低温でしか観測されない。もし、転移温度を保って潜熱を大きくしたければ、まず、基底状態と励起状態の絶対零度でのエネルギー差を広げ、それに釣り合うだけの(おもに高温相の)有限温度エントロピーを増やさなければならないし、潜熱の大きさを保って転移温度を上げたければ、エネルギー差を変えないように高温相エントロピーを増やさなければならない。(c)および(d)は外場や組成変化の影響を考えた場合であり、例えば(c)のように、OPに共役な外場により内部エネルギー E_L が低下し、転移温度 T_C は高温にシフトする。一方、(d)のように高温相の乱雑性が低下しエントロピー S_H が低下すると T_C は高温側にシフトする。(c)や(d)など、それぞれの場合について、潜熱とエントロピー変化は、その支配因子が別々の物理現象であるので、独立して変化する。(例えば潜熱が大きくなって転移エントロピー変化が小さくなるなど。)辻褃を合わせているのは、両者のバランス点である転移温度なのである。重要なのは、式(1・2)に示した $\lambda = 4S \cdot T_C$ は、右辺と左辺で、全く異なる物理的背景を含んでおり、特に工学的な制御のためには、それぞれを正確に捉える必要がある。(なお、繰り返すが、上記の説明は、各因子の特徴を分かりやすくするために、 ξ の温度変化が E に影響しないと仮定した場合であり、実際には ξ の素励起がエントロピーだけでなく、内部エネルギーにも影響する。絶対零度でエントロピー $S(0) = 0$ として、 $F(T) = E(0) + E(T) - TS(T)$ のような形が本来の姿である。)

1・2・3 固体系(電子相)相転移における内部エネルギーとエントロピーについて

本シリーズで中心に扱いたいのは、固体相転移であり、その相を形づくるミクロな主役は、気-液系の原子・分子に代わり、固体中の電子になる。電子の内部自由度から発生する相を、電子相と呼ぶこともある⁽¹²⁾。電子相では、基底状態と励起状態にエンタルピー差 $E_H - E_L$ を生む要因として、クーロン相互作用に由来する電子相関が関係してくる。なかでも、強相関と呼ばれる系では絶対零度での $E_H - E_L$ も増大し、例えばモット絶縁体のような強相関であれば、 $10^{-1} \sim 10^0$ eV/atom 程度の規模になることもある⁽¹³⁾。酸化物系の典型的な比重を考えると、これは 10^3 J/g 以上の大きさに相当する。また、酸化物系に比べ相関が弱いとされる金属強磁性体であっても、バンドの交換分裂相当のエネルギースケールを考えれば 10^{-1} eV/atom 程度にはなる⁽¹³⁾。普段の生活に馴染みの深い「水-氷」転移の潜熱は 333 J/g であり、この値は種々の物質間の比較の際に基準としてしばしば取り上

げられるが、これらの電子相関のエネルギースケールが、そのまま丸々潜熱に反映されれば、氷と比較してもかなり大きな熱密度になる。ところが、実際にはこのような大きさがそのまま観測されることは稀である。

大きさが目減りする主な要因には、各状態の有限温度における素励起が関わってくる。まず、上述の説明で無視してきた F (あるいは E)の温度変化に ξ の変化が影響してくる。式(1・1a, b)の全微分形であれば ξ (あるいは $d\xi$)に関わる第2項が含まれるが、これらは外場 0 や印加外場一定の条件で温度変化などを測定する場合はそれぞれ消失する。重要なのは式(1・1b)左辺に現れる $E_H - E_L$ は前述のように本来は温度の関数であって温度上昇とともに減少する。これについては、まさに各論を考えないとならない場合が多いが、できるだけ、さまざまな相転移で共通に考えられる視点での例示を試みる。相転移発生に至るほどまでには秩序構造を変えない小さい揺らぎ、すなわち素励起、が有限温度では発生するが、これを大別すると、粒子・準粒子個別の励起と、集団励起の2つがある。前者は、例えば基底絶縁相の価電子バンドから励起金属相の伝導バンドに電子が単一で励起したり、金属磁性体のバンドにおいて up スピン電子が down スピン電子に反転励起したり、あるいは、格子振動における高温近似の等分配則のように単サイト $\Leftrightarrow 1$ 振動子とするモードを扱う場合である。これらも確かに、内部エネルギー(エンタルピー)項の温度変化の原因になるが、ある程度の“励起ギャップ”があれば、室温程度のエネルギースケールでは、あまり大きな変動は起こり得ない⁽¹⁴⁾。

ところが、集団励起の場合、例えば磁気系のスピン波や、デバイ型のフォノンモードでは、複数のスピン・格子点が集団的にモードを形成すると、低エネルギーでの励起が容易に生じ、また、ボーズ統計に従う場合は同じモードが重複できる。このため、いわゆる“振動子”としてのエネルギーが累積し、内部エネルギー(エンタルピー)の温度変化に対する寄与も顕著になる⁽¹⁴⁾。

1・2・4 ポテンシャル曲線形状が温度変化する理由(繰り込み現象)

上述の各種の素励起については、さらに、ポテンシャルの非線形性も、ポテンシャルの安定点周りの揺らぎ、およびその温度変化に影響する⁽¹⁴⁾。これらの影響を考慮する際に、最も簡単なのは、ポテンシャル形状を固定して安定点まわりでポテンシャルの壁を這い上がるように扱う、熱活性型の視点である。一方、1次相転移の説明で頻繁に登場するのは、自由エネルギー vs OP(歪み、磁化など)の曲線の形状自体が温度変化し、低温で存在した二重極小構造が高温で消失するような図を用いた説明である。(つまり、曲線形状を固定せずに、安定点の底が持ち上がって極小が消え、別の安定点に落ち込む。)この変化の理由は、必ずしも絶対零度でポテンシャル(内部エネルギー)を決める物理因子の温度変化が原因ではなく、有限温度での揺らぎの振幅が影響している。格子振動の簡単なモデルを例にすると、バネ-剛体球の単振動模型

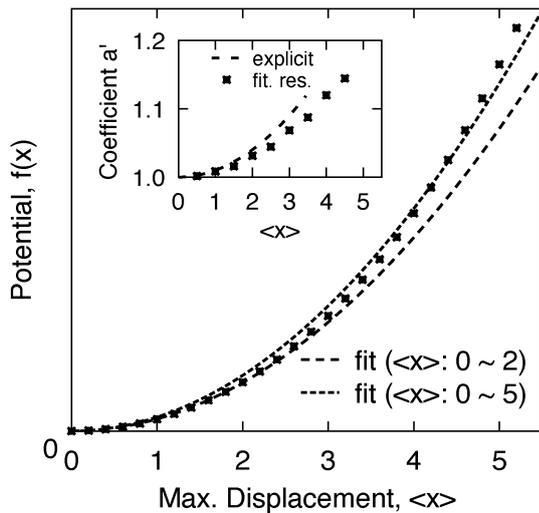


図1.3 繰り込み効果を説明する模式図。ドットで示した $f(x) = Ax^2 + Bx^4$ の変化に対し、最大振幅 $\langle x \rangle$ が 0~2 の区間と、0~5 の区間を取った場合について、 $g(x) = a'x^2$ をフィッティングした結果を2種の点線で示す。内挿図は、フィットした a' の結果を、解析解 $A' = (1 + Bx^2)A$ と比較した結果である。

に置き換えた際、バネ定数には、非線形項の繰り込みによる正味の温度変化が生じる。ここでいう繰り込みとは、例えば $f(x) = -Ax^2 + Bx^4 = -A'x^2$ として、4乗項の影響を2乗項の係数に押し込めることを意図している。図1.3に示すように、 $f(x)$ の真の変化に $a'x^2$ をフィッティングすると、振幅 $\langle x \rangle$ の区間 0~2 と 0~5 で結果に差が生じ、 A' の変化の影響が現れる。内挿図に示すように、フィッティング結果は点線の解析解 $1 + Bx^2$ の特徴を比較的良く捉えているが、定義域が広いと“均し”が生じて、各点上での真の値ともやや異なる。このような非線形揺らぎの繰り込み効果に関する詳しい内容はそれぞれの専門書に譲るが、1次転移現象においては、揺らぎの繰り込みは単に各相個別の熱力学諸量に影響するだけでなく、この後で説明するように、両者の間の過渡的挙動にも影響する場合がある。このような、1次相転移ならではの揺らぎの影響をストレートに解説している例はあまりなく、詳細を述べるにはかなり細かい物理に入り込まないとならない。本シリーズでは、あまり難しいことには触れずに説明できるように、次回以降に実際の物質にそった具体例を交えて紹介する。

1.2.5 相転移発生要因の“加算性”

以上に加え、注目しておきたい2つの項目を挙げておく。相転移発生の説明に用いてきた、自由エネルギーの2つの独立項(内部エネルギー/エンタルピー項とエントロピー項)について、1.2でも述べたことを繰り返すか

(a) 2つの独立項を支配する物理要因は同じである必要はないこと

を忘れてはならない。また、このことは、

(b) 独立項1つを支配する要因は必ずしもミクロスコピッ

クな現象1つに限られない

という意味でもある⁽¹²⁾。

ややこしい言い方になっているので具体的に例を示そう。

まず(a)については、特定の相転移において、転移直前の高温相に顕著なエントロピー変化があり、例えば仮に、それが格子振動の特定モード異常に由来したとしても、それ“だけ”が相転移を記述する物理要因とは決められない。この例では、絶対零度での基底/励起状態を引き離し、内部エネルギー差を生み出す原因が、有限温度でエントロピーに関わる格子振動(の異常)とは限らず、場合によっては、格子項とは直接関係ない、例えば電子スピンの相互作用が原因となることも大いにあり得る。

また(b)については、たとえエンタルピー差を生じる原因が単一の要因(例えば電子間クーロン相互作用)に由来しても、だからといってエントロピー項を決める物理要因が一つでなければならないことはなく、複数の要因から寄与を積み上げて、「合わせて一本」として相転移条件に達して良い、ということである。 $E_H - E_L$ の差が強相関により生じたとしても、その差を埋め合わせて相転移に至るのに必要な S_H (あるいは S_L との差)が、スピン項や格子項や電荷分布項などのそれぞれのエントロピー線分の複数が合わさった“和”であつてもかまわない。なお、このような場合に、例えばスピン項だけ取り出して、それが“相転移の原因”であると主張するのは、間違いではないかもしれないが、十分条件を述べたことにしかならないであろう。絶対零度での $E_H - E_L$ 差を生む要因が A で、さらに、高温相のエントロピーに寄与する複数の要因 B と C が絡み合っている場合に、「相転移発生の原因」と称して一点張りし、 A 由来説、 B 原理説、 C 主導説などに別れてしまうのは不毛と言わざるを得ない。

1.3 1次相転移進行と2相共存

1次転移およびその応用が混乱する理由として考えられるのは、熱力学の静的あるいは準静的な体系に現れない時間依存した動的な挙動が、現実にはほぼ不可避なものとして出現することである。こう書くと、ひときわ難しい事柄を述べているように見えるが、日常的な体験として、「急いで氷が必要になり水を凍らせないとならない際に、冷凍庫内は 0°C 以下になのになかなか氷が出来上がらず、思った以上に時間経過を待つ嵌めになる」ことなどは、それほど稀な体験でもなからう。これは我々の感覚として、相変化というものが瞬時に生じるというイメージをもちつつ、それとは反対に、経時性を意識するぐらいの分/時間単位でのゆっくりした相変化進行の観察体験もしていることに由来したギャップ不協和であろう。その不可知感の根源は、相転移完了の時間スケールが何によってきまるのか把握できないことに他ならない。より工業的な蓄熱やヒートポンプなどの相変化の利用についても、吸熱して欲しい温度で動作しなかったり、放熱して欲しいタイミングで熱が使えないなどの問題がしばしば現れ、これを解決するためには、1次相転移の過渡性に立ち向かわな

ければならない。

1次相転移が内包する過渡現象は、それを支配する動力学の要因によって時間スケールが全く異なってくる。実は、金属材料の多様性も、拡散現象が支配的な動力学の指数関数的な完了時間増加により、事実上、永続的に現れる過渡状態から生じることが非常に多い。このような場合でも、相転移としての過渡性を意識した見方をしておくことは重要である。1次転移における過渡現象として切っても切り離せないのが2相共存の概念である。そこでまず、時間軸を意識しない段階のうちに、2相共存について先に考えてみる。

1.3.1 2相共存とレバー則の普遍性

もし、水-氷の転移が連続変化であったなら、図1.4に示すように、マヨネーズの様な粘度の水や、チューインガム様な硬度の氷など、中間の性質を持った単一状態も現れうるが、現実の1次転移の場合は、水の中に氷が浮かぶような不連続な2つの相が共存する。転移の進行としては、冷却時は水体积が増えて氷体积が減り、加熱時は逆に水体积が増える変化である。また、冷凍庫の一定庫内温度に製氷機を保持して待っていれば、徐々に氷が増えていくように、温度を固定した場合も時間発展として相転移進行する場合がある。

1次相転移の熱マネジメント利用の際には、その進行過程について詳細にとらわれずに熱力学で扱ってしまう場合もある。式(1.1)から導かれるパラメータ間の関係として有名なものにMaxwellの関係式群⁽³⁾⁽⁹⁾があるが、熱利用に際して最も頻繁に現れるのが

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_T = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_\phi \quad (1.3)$$

であり、これを微小変位に焼き直した次式

$$\Delta S = \int_{\phi_0}^{\phi_1} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_\phi d\phi \quad (1.4)$$

を、等温エントロピー変化の目安にすることが多い。1次転移の場合にも頻繁に当てはめられることが多いが、本来この式は“単一”状態の“連続”変化について有効なのであり、1次転移への適用はあくまで近似である。水と氷が $x_1 : x_2$ の比率にあるとき、これを平均した仮想中間状態が現れたものとして、まさに、水よりは少し粘性のある仮想流体が全体を

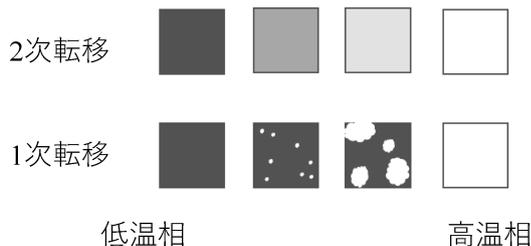


図1.4 1次転移の過渡状態における2相共存の模式図。高温相と低温相の中間状態は存在せず、2つの相が同時に現れてその体積分率が変化する。2次転移の場合は高温相と低温相が連続的に変化する。

占めていると見なしているのと同じである。熱に関しても、氷の体積が δA だけ増えると、体積あたりの潜熱 λ に対し、新たに界面進行した部分にだけ $\delta q = (\delta A \times \lambda)$ が局所発生するのであるが、Maxwell関係の式(1.4)を当てはめるということは、マヨネーズ状からチューインガム状に“全体が均一”に少し硬くなった際に、熱量 δq がバルク全体から発生したもののみなすのである。(更にいうと、自発的対称性の破れが生じたなら、 ξ が T に対して不連続になり微分不可能なはずであるが、この後で説明する過渡性によって、OPの飛びが有限時間かけて生じるために連続性が生じ、 $\partial \xi / \partial T$ が微分可能で発散が押さえられたかのような扱いをしている。)静的な参考値の比較としてなら、このような近似的な ΔS_M (下付きMはMaxwellの略)を用いることもできるが、熱現象の観測時間あるいは外場掃引速度への依存性や、後の節で説明する「過冷却」などの現象が関与してくると、 ΔS_M は精度の悪い参考値にしかならない。

中間状態が現れずに、転移の始状態と終状態の2相が混合共存して、その体積分率の変化として進行するのは、秩序変数OPの関数としての自由エネルギー曲線に特別な形状が現れることに関係する。転移の始状態と終状態はそれぞれ安定(もしくは準安定)なので、 F あるいは G の極小に対応するが、その間の曲線の上に凸の曲率が生じる場合がある⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。この際、転移点では2状態の自由エネルギー(2つの極小値)は等しくなるが、その中間状態は必ず両端の極小値より値が高くなる。全体を繋ぐと、図1.5に示すように、転移前後の2相の極小の間に障壁として極大がはさまるような形状となる。このような場合、2つの極小近傍に同時に接する共通接線が存在する。この「共通接線」の概念も、非常に多くのジャンルで登場し、各論上のテクニカルな話題のように思われることもあるが、実は、非常に普遍性のある概念である。多成分系の化学溶液の問題から、合金の析出組織形成や、さらには磁気相転移系にまで、全く同じ意味をもって登場する。本稿では、あえて金属材料から遠いところと

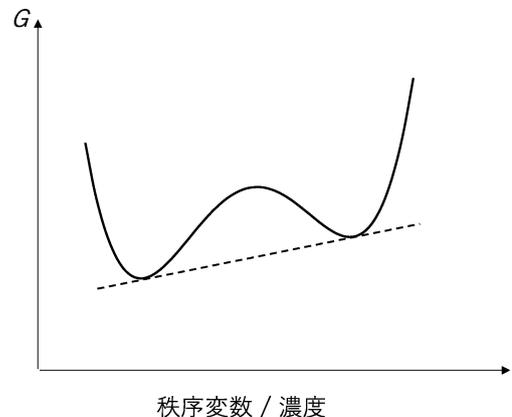


図1.5 一般化した自由エネルギーの2重極小構造の模式図。2つの極小の間には共通接線を引くことが可能であり、共通接線上の点は、元の“上に凸”の曲線より低いエネルギーの値になる。

して、参考文献(3)に登場する2成分系の例について触れ、このような単純な系でも、金属状態図でおなじみの「レバー則」が現れることを紹介する。

多成分の溶液について、系のギブス自由エネルギーが $G(x) = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 = x_1\mu_1 + (1-x_1)\mu_2$ ($x_{i,j}$: 成分 i, j のモル分率, $\mu_{i,j}$: 成分 i, j のモル当たり化学ポテンシャル) のとき、共通接線が存在する条件から

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{|x_1 \rightarrow x_1^a} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{|x_1 \rightarrow x_1^b} = \frac{G^b - G^a}{x_1^b - x_1^a} \quad (1.5)$$

と書ける⁽³⁾。ただし肩の添字 a, b は x_1 (あるいは x) の a, b 各点における濃度での値であることを意味する。多成分系では $\partial G/\partial x_1 = \mu_1 - \mu_2$ になることから、

$$\mu_1^a - \mu_2^a = \mu_1^b - \mu_2^b = \frac{G^b - G^a}{x_1^b - x_1^a} \quad (1.6)$$

となり、これから $\mu_1^a = \mu_1^b, \mu_2^a = \mu_2^b$ が導かれる。これは結局、多成分系の平衡条件に他ならず、共通接線上であればどこでも、出現する混合系が平衡になり、つまり2相共存が安定化することを示す⁽³⁾。

この導出の中で肝となるのは、粒子数変化つまり濃度比と粒子の化学ポテンシャルの関係(ギブス-デュエム式)を利用しているところにある。等圧で一定温度を保持している環境 ($dp = dT = 0$) では、成分間の濃度と化学ポテンシャルのそれぞれが、勝手に独立しては変わらない。共通接線の接点 x_1^a と x_1^b の間の x_1 において、共通接線上に存在するためには、両接点上の D_α 相(濃度比 $x_1^a : 1 - x_1^a$) と D_β 相(濃度比 $x_1^b : 1 - x_1^b$) の2相を、存在比率が $x_1^b - x : x - x_1^a$ となるように混合すればよい。各存在比を足して1になるようにするためには $x_1^b - x_1^a$ でそれぞれを除す必要があるが、結局これは分率と濃度の間のレバー則であることを確かめて欲しい。

上記の混合系で、もし、何らかの方法により $G-x$ 曲線上の上凸部分 ($x = x_1$) に η 単相状態を実現しても、時間とともに D_α と D_β に分離していく。同じ x_1 濃度でありながら、共通接線上の自由エネルギーのほうが低いからである。同様の説明の枠組みで、対象を合金元素に変えれば、2相析出の問題にも対応できるし、また、濃度の代わりに相転移の秩序変数 OP に切り替えれば、例えばマルテンサイト変態や、磁気秩序1次相転移などにも適用できる。混合溶液などでは、この2相共存実現の時間スケールを支配するのは主に成分1, 2の拡散現象になるであろうが、ただし、 η 相の成分1, 2にくらべて $D_{\alpha,\beta}$ 相では、どちらかで成分1がより濃く、もう片方では成分2がより濃くなっている(もう片方では成分2について同じ事情になる)わけで、通常のエントロピーが広がる方向に進む拡散とは逆に進行することになる。つまり状態の進行、あるいは時間変化を含む意味での駆動にはエントロピーあるいは内部エネルギーを含めて考えないとならない。あるいはまた、水-氷などの凝固では、水の液体状態が 0°C 以下の低温まで到達してから氷化/固体化が開始するような、いわゆる過冷却と呼ばれる現象があるのも良く知られている。これらについても、状態の過渡的な駆動に、内部エネルギー/エントロピーが重要な役割を果たす。なお、冶金分

野において、本来の熱力学に沿ったレバー則の解釈を実用性を重視した立場から拡張して、平衡に達する前に凝固した点をトレースした“実証的な固相線”を基準にした分率にも上述の $x_1^b - x : x - x_1^a$ を見出すことで、あたかもレバー則が非平衡に拡張されたように導入する事例も散見される。この場合の相共存の分率は、過渡過程が平衡に達する前に拡散速度が低下したために強制的に固着された分率であって、本来の自発的進行が準安定に達した分率に対してのレバー則とは意味が異なる。本稿で説明した普遍性とは、熱力学的な一般性を指しており、少なくとも本来のレバー則とは経験則ではないということだけは理解しておいてほしい。過渡性については第2回以降に詳しく説明するが、その準備として自由エネルギー空間の全貌について総合的に見ておく必要がある。

1.3.2 自由エネルギー曲線の総合的な捉え方

前節までの図1.1, 1.2および1.5などで個別に示していた曲線について、実はこれらは、すべて同一の式(1.1a あるいは b) が示す挙動を、切り口を変えて見ているだけであることを把握して欲しい。これらについて統合的なビジョンをもっていたほうが、この後の説明を理解しやすくなるので、図1.6には、 $F(\xi, T) - \xi - T$ 空間における3Dグラフを示す。秩序変数 ξ としては、本当は何でも良いのであるが、著者の専門分野にちなんで、磁化 M (非規格化値) を OP に選んである。それぞれの専門に応じて、例えば構造相変化なら特定の結晶軸の軸比、などに置き換えて考えていただきたい。また、 $F(M, T) - M - T$ 平面を描画するにあたって使用した自由エネルギーの模型表式には、揺らぎの繰り込み効果も含まれており、曲線形状、特に2重極小の深さと障壁の高さが顕著に温度依存するようになっている⁽¹⁵⁾。

$F(M, T)$ 曲面の $M=0$ を結んだ(1)線および有限の M 側の極小(丸点)を結んだ(2)線は、 $F(M, T) - T$ 面に投影すると(1')および(2')で示した点線になり、これは図1.1と同じ意味に他ならない。逆にこの交点を $F(M, T) - M$ 断面で見ると、2重極小構造が生じ、丘状の極大が存在する。つまりこの断面が図1.3に対応し、したがって、それぞれの極小か

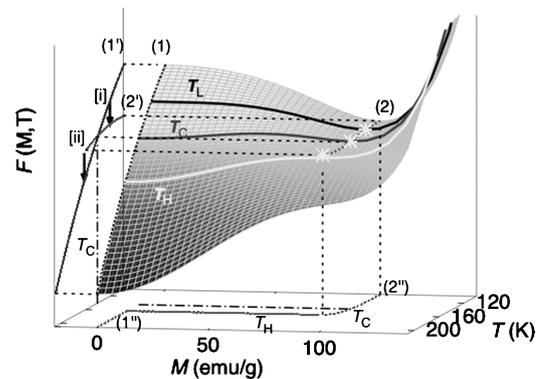


図1.6 自由エネルギー-温度-秩序変数 ($F(M, T) - T - M$) 曲面の変化の様子を示した模式図。各点および線分の説明は本文参照。

