

固体相転移の熱力学と熱問題への応用

～第2回：固体1次相転移の過渡性と非定常性～

藤田麻哉*

2.1 過渡性と熱活性

シリーズの2回目として、前回予告した通り、1次相転移の過渡性及び非定常性を中心に説明する。熱力学の理想世界では、準静的過程が実現され、また、観測時間は無限にすることができるため、秩序変数 OP (体積、軸比や磁化など) が文字通り不連続に変化する。しかし、前回の説明の通り、現実世界では、準静的過程や無限長の観測時間を人類が扱うことができず、実際に目にする相転移進行は過渡状態を考えずにすむことはない。相転移現象およびそれに付随する熱現象がややこしいのは、平衡性を前提に、熱力学の抽象性・普遍性で説明できるところと、非平衡性・過渡性を前提に、熱力学の枠からはみ出す動的挙動を微視的・付加的に説明せねばならないところである。特に、過冷却、相転移履歴、また駆動力という概念などは、そもそも物理量として何を扱っているのか認識しないと、熱力学の抽象化が正しい物理の因果関係を覆い隠してしまう。

有限温度におかれた秩序状態は、元の状態に近いが少しだけ乱れた、“揺らいだ”状態(前回に説明した「素励起」)にある。この状態の記述で最も簡便なのは、自由エネルギー曲線の極小まわりのポテンシャル形状は温度が少々変化しても変わらず、状態だけが揺らいで、一瞬やや高いエネルギーに達する場合である。簡単なアナロジーとして、碗の底に留まっている玉を少し突いて運動させた場合、玉の到達高さが碗の縁以下なら、再度底にむけて戻り、振り子様に動く。この場合に、玉の位置の平均は碗の底と一致する。しかし、さらに大きく突いて、到達点が碗の縁より高くなれば、碗の外に飛び出してしまうが、もし外に別の碗が控えていれば、玉はも

う一つの碗に入り込むであろう。この“玉突き”とは、たとえば、気体分子の固体表面への衝突によるフォノン励起である。また、ぶつかる側の力の大きさと頻度にも、あるいは揺らぐ側の応答挙動にも何らかの制約があり、そこにはある種の関数型が定まるような、“揺らぐなりの秩序”がある(例えば常磁性のキュリー則や、フォノン比熱の低温 T^3 則)。特にエネルギー障壁に対し、統計力学的・確率論的扱いと、熱力学の抽象的かつ静的な概念を組み合わせる際に登場するのが、「熱活性」の考え方である。逆に、熱活性を考える際には、統計的な詳細が不明なままであっても、エントロピーのボルツマン原理(状態数の対数とエントロピーとの比例関係)は普遍的に現れるため、ともするとその意味がよくわからないが形式的・現象論的には“うまくいく関数が見つかる”という例も多数ある。本項では、細かな各論現象にはあまり踏み込まず、相の間のエネルギー障壁と環境温度の関係から、相が移り変わる確率・頻度が与えられる、というところまでに注目する。

まず、 T_C において常磁性状態と強磁性状態の自由エネルギーが等しい場合について考える。なお、最初のうちは、系を構成する単位量(1原子、1スピンあるいは1単位胞など)の総数が N_t として、 $F(\Phi_0/N_t) = F(\Phi_0)/N_t$ が成り立つ範囲で諸々の説明を行う。つまり、ある単位量にある OP が感じるポテンシャルとその障壁が、系全体の値の個数平均と差がない場合を考える。熱活性プロセスにより、障壁に遮られても常磁性状態が強磁性状態に確率的に移り変わり得るが、 T_C においては $F_L = F_H$ なので、一旦移り変わった強磁性状態が常磁性状態に戻る逆反応も等確率で起こり得る。なお、注意しなければならないのは、この際、両状態にはエネルギー差がないが、潜熱は定義できることである。式(1.2)は両

* 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 ~Transience and Non-stationarity of Solid-state First-order Phase Transition~; Asaya Fujita (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya)

Keywords: *non-stationarity, thermal arrest, homogeneous nucleation, inhomogeneous nucleation, renormalization, nucleation probability*

2024年3月19日受理[doi:10.2320/materia.64.93]

状態の F に差がないところから出発していることに再度注目してほしい。この点については、この後に説明する“駆動力”とあわせて、次節であらためて注意点を述べることにする。

2・2 1次相転移の開始と駆動力(の正体)について

温度が T_c から極わずかだけ離れた場合を考える。たとえば磁気系の場合、強磁性状態の $F(M, T_1)$ が、常磁性状態の $F(0, T_1)$ がより低くなっても、両状態の間の障壁も消えるとは限らない。もし、障壁を熱活性により超える場合には、逆に戻ってくる確率も同等であるが、今の条件では、 $F(M, T_1)$ が低くなっているため、強磁性状態に移行する確率が逆に戻る確率よりも高くなり、その結果、強磁性状態の発生確率が上昇する。さらに温度差がついて、順方向には超えられるが、逆方向に戻る熱活性が足りない点に達すれば、不可逆な進展、つまり相転移が開始する。逆に言うと、相転移開始点では、障壁に応じた余剰な温度変化分(多くの場合は $-ST$ 項による分)だけ、自由エネルギー差が発生しており、それを埋め合わせる方向に転移が進む。(繰り返しになるが、この余剰分は潜熱とは関係ない。)この転移進行を説明する際に、しばしば“駆動力”(Driving Force)という用語が登場する。この用語はその語感も含め、定義がやや曖昧で正体が掴みづらい。そこでもう少し具体的にその意味を理解するために、以下に背景要因を整理してみる。

(a) 単位の次元として、ポテンシャルあるいはエネルギー次元の量 $f(\sigma)$ の変数 σ に対する“勾配”が一般化された“力”であり、特に、構造変態など力学的変化を伴う相転移で、ポテンシャルの自発歪量に対する勾配は次元としては“力”となる。ただし、これはあくまで転移に伴い発生する自発的な歪みから導出される内部的な量(前回の式(1・1)におけるヘルムホルツ自由エネルギーから $dF/d\xi$ として定義される)であり、たとえば応力誘起転移を“誘起”する外部応力とは別ものである。この場合には、ギブス自由エネルギーの勾配が $dG/d\xi$ になり、これに転移出現条件を課すことになるが、 ξ に由来する項は線弾性率 κ を用いた ξ/κ ($\neq dF/d\xi$) の形で力として外部力 ϕ との釣り合いを考えることになる。この点は本節の最後にもう少し丁寧に説明する。

(b) 熱力学ポテンシャルについて、たとえば磁化を OP にとれば勾配は磁場の単位になる。これを駆動“力”と一般化して呼んでも悪くはないが、もちろん単位は力学系でない。たとえば磁気系ならこの量は磁場に相当するが、もちろん外に取り出せる磁場ではない。

(c) 実際上は、駆動“力”つまり“エネルギーの勾配”を考えておらず、エネルギー差と勾配を混同して使っている、という例もあろう。前回の図1・6で説明したように、 $F-M-T$ 局面の $F-T$ 平面投影だけみていると、 $F-M$ 平面での障壁乗り越えと、 M の変化が見えない。このため勾配も定義できず、転移オンセット/オフセットのために必要な余剰分エネルギーの定義もできず、極めて曖昧なままに、図

1・6の $F-T$ 平面上の矢印 i あるいは ii のエネルギー差分を“駆動力”として天下一りに示すことになる。(この場合、単位系も辻褄があわない。)

一方、この後に説明する核成長などを考える際に、界面進行の説明に力学系のアナロジーを用いて、駆動力と抗力(表面張力)の関係に落とし込むことがあり、この場合は、力学的なバランスを意識して、駆動“力”を考えた方がほうが理解しやすい場合もある。(なお、後ほど説明するが、表面張“力”も単純な“力学系”単位のチカラ量ではない。)

また、上記(b)でも触れたが、力学系の外力との対応もないわけではない。例えば、一定のエネルギー差にある2つの状態について、エネルギーの勾配を駆動力 ϕ として拾うことにすると、 $T=T_c$ で $\phi=0$ であるが、 T_c よりやや高い T_1 では、両状態の自由エネルギー差 ΔF は $(T_1-T_c)\Delta S$ で近似できる。転移点での OP の不連続変化分を $\Delta\xi$ と書くと、

$$\phi \simeq \frac{\Delta F}{\Delta\xi} = \frac{(T-T_c)\Delta S}{\Delta\xi} \quad (2\cdot1)$$

となる。一方外力が作用した場合を考えるために、多少天下一りではあるが、Clausius-Clapeyron (CC) の関係を参照すると

$$\Delta S = \Delta\xi \left(\frac{d\Phi_c}{dT} \right) \quad (2\cdot2)$$

となる。ここで Φ_c は T_c 以上の等温状態において、転移(高温相→低温相)を生じさせる外場臨界値(臨界圧力や臨界磁場)である。この2つを単純に比較すると

$$\phi = (T_1-T_c) \left(\frac{d\Phi_c}{dT} \right) \simeq \Phi_c|_{T_1} \quad (2\cdot3)$$

となる。ただし、 $\Phi_c|_{T_c}=0$ であるとした。つまり、温度 T_1 での臨界外場(高温相→低温相)が駆動力(低温相→高温相)と同じになる。CC の関係自体、Gibbs 自由エネルギーの Taylor 展開を1次まで拾った近似に相当し⁽¹⁾、また勾配については、エネルギー差の傾きとして直線近似しているの、ここまで単純化されたわけであるが、温度差によりある方向の転移を生じさせる駆動力は、逆方向の転移を生じさせる外場(応力)と同じ大きさになるというのは、直感的に受け入れやすい。

ここまで気難しい話をせずとも、もう少し直感的な例をあげると、形状記憶合金を機械力発生源とする場面(たとえば熱エンジン)などで、機械動作の意味での“駆動力”という言葉がしばしば用いられるようである。本稿では詳しくは述べないが、考え方として大事なのは、やはり、「力はエネルギーを微分、あるいは変位で除した関係にある」ことで、駆動エネルギーが同じなら、変位が大きいと発生する力は小さくなってしまふことであろう。(形状記憶合金でアクチュエータを作った際などによく生じるジレンマでもある。)

本節の最後に、もう一点、重要な注意事項について述べる。転移開始のために平衡 T_c よりも余計に冷却/加熱して生まれる障壁越えのための過剰エネルギー差は、“潜熱”とは全く別物である、ということである。一見すると確かに、障壁を乗り越えるまで持ち上げられた状態は(駆動力を得

て), 安定状態に“自発的”に落ち込むので, 何某かの自発的な利得の発生のように見えるが, よく考えれば, 障壁乗り越えのために系の外部は(過剰な過冷却に相当する)仕事をしています, その分が相殺され, つまり余分な仕事が散逸するだけである. 潜熱とは, 決して, この量ではない. 潜熱はあくまで式(1・2)で示した量であり, これは, 自由エネルギー空間では見えない. (自由エネルギーを構成する内部エネルギーとエントロピーの“自由度”によるため.)この説明で虚をつかれた読者は, あらためて第1回を確認してほしい.

2・3 過渡状態としての2相共存

ここからは, より現実の過渡現象に近づくように, 2相共存と熱活性を結びつけていく. 単相状態から, ある体積分率で混じった2ドメイン状態になるまでの変化を説明する際の定石として, 「核生成・成長」の考え方を取り入れる. 一様な純状態でも揺らぎを考慮すると, 局所的には秩序変数の値が空間の一定部分であたかも揃っているようなクラスター(短距離秩序)が発生することは確率的にあり得る⁽²⁾. 図2・1に模式的に示したように, 高温で無秩序なOPの局所密度の揺らぎを内包している系において, 環境温度が少し低下すると短距離秩序が発生する. これは, 後の2・5節でも説明するが, 無秩序状態であっても, OPに相当する物理量には相関があるためである. OP物理量(たとえば磁性体の磁気モーメント)の間の相互作用は無秩序相でも存在しており, ただ, 熱揺らぎに擾乱されるために長距離秩序が保持できずにいるのである. 熱擾乱が減れば, ある地点のOP量の揺らぎは, 相互作用によって別の地点にまで伝搬し, その地点のOPの運動に影響を及ぼす. このような相関伝搬の距離を相関長と呼び, ある程度多数のOP量が巻き込まれる空間距離に相関長が成長すれば, 短距離秩序の存在が明瞭になる. 相転移の次数が2次の場合, 相転移温度に向かって相関長は急激に増大し, 相転移温度では無限遠に発散する⁽²⁾. 空間的

には単範囲秩序が成長し連結して, 連続的に相転移が生じる. 1次の相転移では, 相転移温度での相関長に物理的な決定要因がない. (相関長に関係なく転移が生じる.)ただし, “無秩序相の短範囲秩序”が, “短範囲の微小な秩序相”と見分けがつかなくなる条件があり, この様な条件が確率的に発生しうる. 通常の揺らぎであれば, 生じる確率と消える確率が同じになるはずで, このような小さな秩序相はすぐに消えてしまうはずである. しかし, 第1回の図1・5で示したような, 自由エネルギーの2重極小構造においては, 無秩序状態の極小まわりで発達した揺らぎの振幅が, 秩序状態の極小にまで(局所的に)達したことに相当し, いわば, エネルギー障壁を熱活性で乗り越えたことに相当する. この際, 図1・5の共通接線が, 秩序相側に傾いていれば, 化学ポテンシャルあるいは, 前回議論した駆動力が働くため, 一度現れた“短範囲の微小な秩序相”が消失する確率が極端に減少し, この局所部分(ドメインの芽)がドメインの「核」として定在化できる. 塩水を0℃より少し低い温度に冷却したときに, 塩の濃度にはムラがあるので, 濃い部分は凝固点が下がっているが, 薄いムラの局所領域が瞬間的に生じると, 凝固点が下がりきらず, 氷点に達して氷の微小粒(核)に転ずる. 続く相転移進行(氷の発達)は, 核の数が増加する場合(核発生)と, 核のまわりに氷ができて雪だるま式に氷クラスタのサイズがどんどん広がっていく場合(核成長)の両方がありえて, 全体が氷で埋め尽くされていく. 実は水-氷相転移も深く掘り下げると複雑で⁽³⁾, 正確な話を始めるとキリがないため省略するが, 相転移現象に共通した重要な特徴は, 核発生と核成長のそれぞれに時間依存の因子が付随することである. 前者はおもに, 系の揺らぎに関する実空間での相関距離など, 比較的微クロな要因とリンクする. 後者は, ドメイン界面に作用する様々な現象が関与し, 拡散や移動/輸送現象であったり, 原子変位を伴う場合は弾・塑性現象の伝搬が絡むこともある.

これらを抽象化して核生成・成長現象を熱力学の枠につなげるためによく用いられるのが, 核の体積あたりのエネルギー利得 Ω と表面張力 γ 由来のエネルギー損失を比較する方法である⁽⁴⁾. 出現核の形状を半径 r の球状とすると, 球の体積 $V_{sp}(r) (= 4/3\pi r^3)$ と表面積 $S_{sp}(r) (= 4\pi r^2)$ を用いてエネルギー変化 ΔE は次のように単純化できて

$$\Delta E = -V_{sp}(r)\Omega + S_{sp}(r)\gamma \quad (2\cdot4)$$

と書ける. この式はおおよそ相転移を論ずる際に必ず登場するポピュラーなものであるが, ただし, この考え方には大前提があることに注意が必要で, 簡単にいうと「式(2・4)は表面(2つの相の境界)が“完全に2次元”である場合にのみ成り立つ」ことが本来の条件である⁽⁵⁾. 実は, 境界領域に“厚み”がある場合は, この式は不正確になってしまう⁽⁵⁾. なお, ここでいう厚みとは, 構造転移における原子変位だけでなく, 格子不整合まわりの応力場や, あるいは磁気転移における磁束が届く範囲のことである.

本式は明解なモデルであるため, 安易に現象論に則して扱われることが多いが, 実は, 抽象化・近似性が非常に高い式である. 第一項は, 体積 $V_{sp}(r)$ の線形1次形式で, それ以

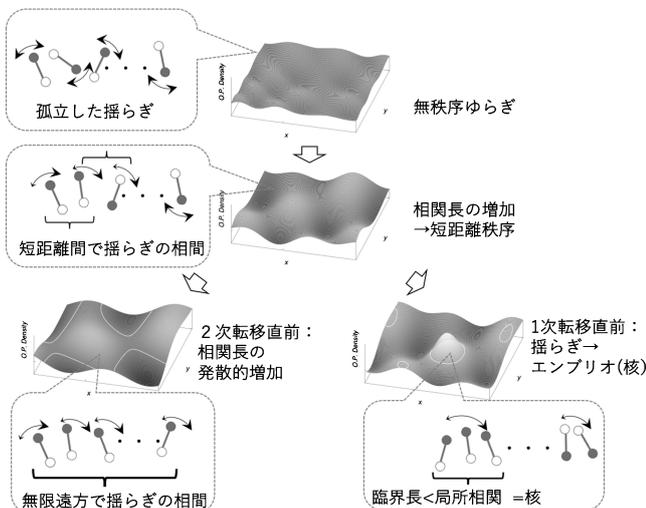


図2・1 揺らぎの相関長, 短距離秩序とエンブリオの発生.

外に(係数 Ω についても)体積依存性は考慮されない。熱力学に準拠すると、体積と共役になってエネルギーを与える量は「圧力(N/m²)」でなければならず、確かに体積当たりのエネルギー(Nm/m³)と次元は整合している。ところが、この式は、“系の体積は膨張するが圧力は一定である”という熱力学変化を意味し、係数の中身については軽々に見通せるものではない。式の単純さから、現象論に安易に流用する例を見かけるが、その際には、ある段階で抽象度を変える操作が含まれることを強く意識するべきである。(抽象度についての事例を挙げておくと、「1+1=2をペアノ公理から説明」するのと、「水1ccとアルコール1ccを混ぜると2ccより少なくなる事象を説明」するのは、異なる抽象度を見渡す視座に立てば、同時に成立し互いに矛盾しないが、同じ土俵上で片方を間違いとするならば、それは単なるレトリックでしかない。)本来、係数 Ω は、上記の熱力学要請を満たせば、ありとあらゆる全ての寄与(相互作用により独立化や定式化が困難な寄与まで)がア prioriに含まれると考えるべきであり、個別因子を取り出して寄与を議論するためのものではない。どうしても実現現象の説明のために係数 Ω 中の個別の物理に触れたいのであれば項を設けても構わないが、抽象度の違いを説明しなければならないし、それが真に本質的な寄与を果たす項であることの吟味も必須である。固相 Fe が示す $\gamma \rightarrow \alpha$ 構造変態は、格子定数変化や、それによる歪みが大きく目立つが、実は、相転移に寄与する自由エネルギー項は磁気項であり、しかもエントロピー成分である。しかし、磁気エントロピー項を、独立項として自明であるかのように付け足すのは、(それを使って議論しない限り)、一般的な立場からは返って不自然に感じるであろう。あくまで、元から先験的に Ω に含まれているもの、とするのが筋が良い。結局、自然科学に通底する抽象度の高い議論に触れていないと、慣れ親しんだ具象だけが目に入ってしまうので、式(2.4)のモデルについては、慎重な解釈での利用を推奨したい。

詳しくは後述の2.4節で述べるが、ひとまず、式(2.4)が成立する場合を考えると、この関数は r 依存性において極大を持ち、すなわち、ある臨界半径以上において利得が勝って核生成が自発的に生じることになる。系を冷却して T_c よりやや低い T_1 まで到達すると、2つの極小の間にエネルギー差が生じ、共通接線の傾きが生じて駆動力が発生する。この際、式(1.2)の左右のイコールが成り立たなくなり、 $\lambda|_{T_1} > -T_1\Delta S|_{T_1}$ となる。両相のエネルギー差を体積あたりにすると Ω になるので、

$$\Omega = \frac{L|_{T_1} - T_1\Delta S|_{T_1}}{V} \quad (2.5)$$

である。式(2.5)の極値解が臨界半径 r_c になるので

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Omega} \quad (2.6)$$

である。

実は、相転移熱力学の講義や解説では、この先に話を進めるために、頻繁にあるトリックが使われているが、そのこともあまり意識されずに省略されることが多い。そのトリック

とは、「式(2.6)の変形にあたり温度が T_c から少々変化しても潜熱およびエントロピー差それぞれは T_c の値から変わらない($L|_{T_1} \sim L|_{T_c}$ および $\Delta S|_{T_1} \sim \Delta S|_{T_c}$)と仮定する」ことである。すると、体積あたりの潜熱 $\lambda(=L/V)$ と関係付けられて、 Ω と r_c は

$$\Omega = t\lambda, \quad \left(t = \frac{T_c - T}{T_c}\right) \quad (2.7a)$$

$$r_c = \frac{A}{t}, \quad \left(A = \frac{2\gamma}{\lambda}\right) \quad (2.7b)$$

と書ける。この表式はいろいろな場面に頻出するが、 r_c と潜熱の間の因果を示しているのではなく、“潜熱を基準にしてエネルギーを規格化できるようにしただけ”であることに注意して欲しい。両状態のエネルギー差と潜熱は別もので、 $\Omega = 0$ でも $\lambda \neq 0$ なのである。

これらの式展開をもってして、 $\Delta E - r$ 曲線に山ができるので、この山が相転移エネルギー障壁の原因である、と片付けてしまう説明を見かけるが、これは、本来は因果関係が逆であろう。この式からは、表面張力 γ の大きさと符号を決める物理要因には何も触れていないことに気づいて欲しい。この関係を図2.2に模式的に示してある。図2.2(b)のような液滴モデルのエネルギー-半径図は、本来、自由エネルギーに現れるエネルギー障壁を力学のアナロジーから抗力・推力に見立て、これを焼き直すことで初めて、「表面張力」の天下りな登場を避けることができる。また、表面張力は1次相転移を妨げるだけな印象を抱きがちであるが、逆に、表面張力 γ があるからこそ、母相の内部に別のドメインが安定して存在できるのである。ところが、この表面張力の物理的な正体に触れた説明は少ないうえに、表面「張力」という用語もまた、誤解を招きやすい。本来 γ は界面面積をわずかに増やすために必要な仕事に相当する分のエネルギー変化であり、J/m²(=N/m)次元を持つ量で、力(N)にはならない⁽¹⁾。仮に、ある長さ当たりの力と考えても良いが、であれば、2次元の面を考える際に、どの長さで規格化しないとしないのか、その意味は説明しづらい。(あえて Thomas Young の直感的説明に習って言えば、2次元の対象物に1次元方向の応

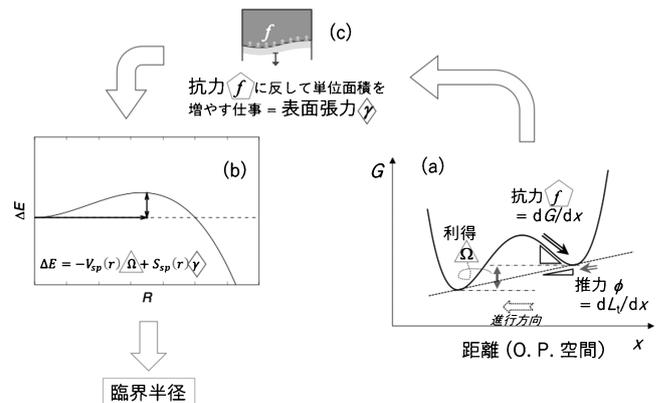


図2.2 自由エネルギーの二重極小構造と液滴モデルの臨界半径の関連を示す模式図。

力を加えた際は、“余った”もう一つの次元方向で規格化しておく必要が生じる⁽⁶⁾。興味のある読者は、マックスウェル枠に張った分子膜の実験などを参照のこと⁽⁷⁾。)表面張力の作用については、例えば、水滴が蒸発する変化では、水滴の表面積を縮めるための表面張力分の仕事を与えないと蒸発が進まない。沸騰する水中の気泡では、外部液体よりも高い内圧のために界面が広がろうとするのを表面張力が押し戻す。逆に、水蒸気から水粒ができる際は、表面張力に対抗して水粒表面積を増やす仕事を加えないと粒内液相が拡大せず、つまり、先ほどと逆に、内部圧が低い液滴側が広がろうとするのを抑える方向に働く。両状態の圧力差(より一般的にはOPに共役な場)があるとしても、表面張力はその差と釣り合っているだけで、“差圧が表面張力の原因ではない”ことは容易にわかるであろう。転移がどちらに向かうにせよ、その向きに必ず反対に作用することになる。もし、転移を進める方向に「駆動力」が働く、という言い方をするなら、同じ力学系のアナロジーとしては、駆動力への抗力・摩擦力に相当するのが表面張力の役割である。

さて、A相の核発生が生じたのち、母相B相との間に界面張力が作用する境界で区切られたA相ドメインの存在を考える。すでに説明したように、巨視的に系全体をみれば、レバー則にしたがって共通接線上の2相共存状態にあるが、局所構造としての界面あるいは界面張力の影響は、この巨視的な2相共存の説明からは見えてこない。転移を進めてAドメインを広げるために界面をわずかに進行させるには、界面前方のB相部分をA相に転移させねばならないが、この局所的なB相→A相転移の経路にまで、2相共存によるとしてしまうと、界面が複雑に細分化されていくだけで際限がない。そもそも2相共存ができるのは、たとえ界面張力の損失が出て、上凸の $F(T, \xi)$ 曲線上に位置するよりは、共通接線上に位置したほうが利得があるためであって、利得が生じるだけのサイズメリット(体積なり原子数なり)がなければ、2相は共存し得ない。そこで、界面近傍の局所部分については、体積あたりに直した $F(M, T)$ 曲線の2重極小構造について、直に2相間の上凸の障壁を超えなければならない。ここまでの説明において、全体の平均と部分での違いを考えないことにしてきたが、熱活性で障壁を超える、という文脈を考えると、両者には状況に差が生まれる。全体で障壁を越えるためには、臨界値以上の活性を受けるだけの揺らぎが全体に発生しないとしないが、局所的な活性で良いのであれば、残りの大部分は小さな揺らぎでもかまわず、注目する部分だけ(例えば界面の先の原子層1層だけ)活性できる揺らぎで十分である。

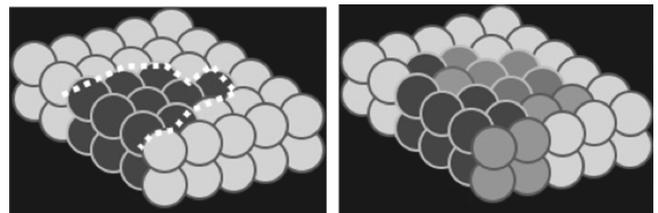
界面の進行について、駆動力と界面張力を意識して説明すると、エネルギー差の勾配に相当する駆動力(圧力、磁場など)により、界面前方がAから少しBに近づこうとすると、エネルギー障壁の上凸曲線の勾配に相当する外場(駆動力とは反対符号で、秩序変数が体積なら負の圧力、磁化なら負の磁場)を感じることになる。BからA側に寄ろうとしても同じである。表面張力はこの“抗力”に関係していて、つ

まり、表面張力を生み出している原因は、2重極小構造のエネルギー障壁を生み出している物理要因を見ないとわからない。

2・4 核発生模型における表面/体積エネルギーの扱いについての注意点

物理量間の関係により、ある秩序変数が他の物理量と結合していることがある。この場合、単純に自由エネルギーの表式をOPだけで組み立てて観察すると、OPに連動した物理量に由来するエネルギーを取り込めない。例えば磁化が体積と結合している場合では、磁化発生により自発的に対称性が破れて相転移が生じると、体積変化も同時に生じるが、体積変化のほうは等方的で格子の“対象性の破れ”を起さないと、秩序変数としてカウントされない。この場合は、もし磁化 M と体積変化 $\omega_V = \Delta V/V$ の結合関係が $\omega_V = AM^2$ の様に書かれるなら、圧縮率 κ をもちいて $\delta F = \omega_V^2 / (2\kappa) = A^2 M^4 / (2\kappa)$ と書き下して、もとの M を変数とする $F(M, T)$ に付け加えれば巨視的には問題ない⁽⁸⁾。ところが、微視的に見た際に、発生核ドメイン界面において、体積変化の差による付加的な弾性項が生じて転移進行を妨げる原因になるが、界面に作用しているのがせん断成分であったりすると、巨視的な(当方的体積変化による弾性エネルギー由来の)表式には現れないこともありえる。

式(2・4)に基づく説明の際に、この式の頻出度合いに比べ、式成立に必要なとされている前提条件については、ほとんど説明されることがないことを述べたが、この点について(前提条件が成立しないのはどんな場合か)再度考えておく。式(2・4)に取り込んだ界面由来のエネルギーの空間次元は2Dであり、つまり、図2・3の左図のように、生成核ドメイン/母相マトリクス間の境界は、厚さの無い皮を仮定している。界面が2次元か3次元かでどれだけ状況が変わるか、について確かめるために、相転移とは異なるが、強磁性の磁区を用いて考察してみる。上向き磁化の磁区と下向き磁化の磁区の間で、1サイト隣になると急激に180°の反平行に変わる、というのが、2次元界面の意味である。もちろん、現実の磁区構造には、180°磁区の間には有限の厚さを持つ磁壁の存在が知られている。あるいは別の例では、原子変位



2D界面

3D境界

図2・3 相界面/境界の“厚さ”イメージ。

をとまう変形の場合、界面1層で変位を受け持つと弾性の比例限を超えてしまうため、変位が複数の原子間に広がり、隣接原子間1ステップごとの変位を抑え込むこともある。2相共存の界面においても、さまざまな要因により、厚さ0の“皮”であるよりも、図2・3の右のように、有限の厚さを持つ“殻”になっていることの方が現実的である。しかもその厚さについては、相転移機構が制約をあたえるものでもないで、逆に言うと、中・長距離の広がりが生じても不思議ではない。統計理論からしても、このような中長距離相互作用が、古典的な均一/不均一核生成理論とは異なる挙動に結びつくことが指摘されている⁽⁵⁾。磁気系の1次転移の場合でも、強磁性-常磁性相転移では、常磁性マトリクス内に発生した強磁性核は静磁気相互作用が働くので、マクロな試料形状を反映した反磁場効果が働くこともある。このように中・長距離の影響を含めて正確な扱いを試みるなら、もはや界面が皮か殻かというレベルですらなくなる。(均一/不均一核生成という区別すらかわってくる。)弾性や静磁気相互作用などでは、さらに、3D境界殻が有限幅に収まっても、母相マトリクスを経由して中・遠距離の別のエンブリオや発生ドメインに影響を及ぼすこともある。

2・5 時間現象としての過冷却と熱活性

核生成・成長について一通りの説明をしたところで、相転移における過冷却の問題に触れることにする。相転移潜熱を蓄熱に用いようとする、ある設定温度に達したときにすぐさま相転移が生じて吸放熱をしてほしいのだが、動作点に至るまでの温度変化が早いと、過冷却により動作しないことがある。特に、相変化蓄熱物質(Phase Change Material: PCM)と呼ばれる、パラフィン系融解-凝固型材料では、特に凝固過程において、設定点まで冷却しても固まらずに動作しない過冷却問題は深刻な課題になることもある。冷却・昇温曲線に現れる過冷却は、温度変化速度に強く依存し、また、その後、リカレンスと呼ばれる温度回復現象を経て経時的な転移進行が進む。この転移進行の際に冷却/加熱曲線にはプラトーが現れる事が多く、このプラトー状態はサー

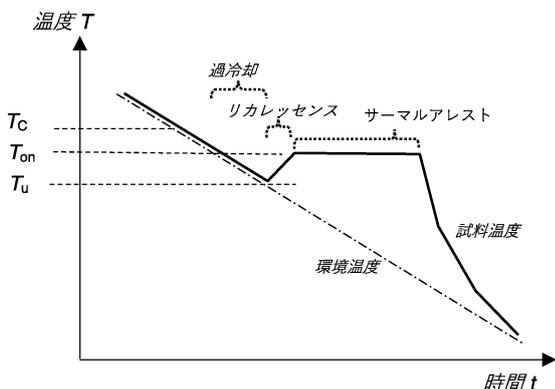


図2・4 過冷却現象の概略図。各温度の説明は本文を参照。

マル・アレストと呼ばれる。温度-時間平面上でそれぞれの特徴と呼称を対応付けるため、過冷却現象の概略を図2・4に示す。このような過冷却曲線は、例えば合金の凝固過程や、水が氷る際の冷却曲線としてはおなじみかもしれないが、固体系の例えば磁気相転移であっても典型的なリカレンス-サーマル・アレスト挙動が観測される。つまり、やはりこの現象も、各論によるものでなく、ある程度の普遍性をもって熱力学的な視点で、一度は理解しておくほうが良い。本稿では順を追って、最初に過冷却の説明をした後に、リカレンス/サーマル・アレストについて考えてみる。

2・6 過冷却現象に関する確率統計的な考え方

ところでまず、この過冷却という概念も、使用分野・使用者によって若干捉え方がかわってくるので整理しておく。物性値として代表すべき転移温度とは、式(1・2)が成立する点であり、図1・6の $F(M, T_c) - M$ 曲線のように両相が平衡する状態であるが、すでに述べたように、多くの場合は、これではエネルギー障壁を超えられず転移が進まない。この状態を破るためには熱活性で超えられる程度に、どちらかの極小を底上げしないと行かない。駆動力を出現させるために必要なこの $T_c - T_1$ の差分を生じさせることを過冷却と呼ぶ場合がある。(高温相→低温相と低温相→高温相の実際の転移出現を以後それぞれオンセット、オフセットと呼ぶことにする。)有限の時間内で相転移を達成するには、必ずこの駆動力分のエネルギー差は必要となり、1次相転移の履歴(ヒステリシス)現象、すなわち昇降温過程のオンセットとオフセット温度の差は、準静的極限以外の現実の系ではかならず出現する。これは、式(2・4)の議論において、表面張力の代表値が決まれば、核臨界半径も一意に決まることに通じるが、この場合は、式(2・7b)で $\Omega = 0$ にすれば臨界半径が無限大に発散する。もし出現しうる核(エンブリオ)半径に何も制限がなければ、 r_c に対する出現確率はあくまで連続に変化するもので、理想的には、1次転移履歴は、非常に長時間かけて観測すれば消失してしまうことになる。しかし、ある瞬間の揺らぎによってバルク全体に届くぐらいの巨大エンブリオが発生する、という議論には無理がある。実は、無秩序状態において、あるサイトの情報(たとえば揺らぎであったり、局所場への応答であったり)が、一定距離を置いた別のサイトに反映されるか(たとえば位相が揃うか)どうか、の指標となる相関長 ζ という物理指標が存在する。無秩序相であっても、 ζ の範囲ぐらいの短距離では、 ζ がある程度揃った“擬秩序”クラスターが瞬間的に発生しており、これこそがエンブリオの概念につながる。この短距離秩序(Short range order SRO)は、理想気体や自由電子のようなモデル的な非相互作用系で無い限り、“なんらか”の相互作用によってかならず発生する。2次転移の場合は、相転移点に向かって温度低下する ζ が急激に成長し、無限大に発散する点がまさに2次相転移点であるが、1次転移の場合は、温度低下して ζ が成長するにしても、相転移点において、 ζ の大きさを規定する

要素がなにもない。したがって、エンブリオのサイズ測度を直接で表せるとすると、 $r_c(T_c) < \zeta(T_c)$ になっている場合には、核発生の頻度が有限になり、核が形成されやすくなる一方、 $r_c(T_c) > \zeta(T_c)$ であれば、 ζ が r_c 相当の大きさに成長する温度が、 T_c 以下でも現れる得る。このような話は一見すると、重箱の角を突くようなマニアックな話に見えるかもしれない。しかし、1次相転移履歴の考え方がジャンルごとに大きく異なることもあり、あたかも1次転移に各論のパラダイムが存在するような奇妙さが現に現れている。たとえば、水やパラフィンの溶解凝固では、理想的に十分長い時間かければ履歴は消失するもの、と扱われる一方、マルテンサイト変態の分野では、 M_s と A_s の差が静的(観測時間/速度に依存しない)物性値として扱われる。あるいは、このあとに説明するリカレンスでの温度反転ののちに至るサーマル・アレストは、もはや冷却速度に関わらないパラメータのはずであるが、その進行温度は熱力学的な平衡($\Omega=0$)としての T_c と一致しないことも良く見られる。上述の相関長 ξ との兼ね合いも、one of them であって、無限時間を仮定しても履歴が消失しない原因は他にもある。いずれにしても、得体の知れない現象論アプローチを“活性化”という用語に全て押し込んで完了とするのは、相転移の妥当な理解と応用の上ではあまり好ましくない。

過冷却を説明する上で、その程度、つまり過冷度を定量的に評価するために、“本来の転移が開始するはずの温度”の定義が必要となる。式(1-2)が成り立って、両状態の F が等しい準静的な意味での平衡 T_c を基準とするのがわかりやすい。しかし、上述のようにリカレンス後のサーマル・アレスト温度が T_c と一致しない場合もあり、であれば、リカレンスの回復幅(最過冷温度からサーマル・アレスト温度の差)を過冷度とする考え方もある。核生成現象では、上述のとおりある温度に対し臨界核サイズに満たない場合は、有限だが非常に小さい確率を考えるよりも、そのような核発生はありえないとして、カットオフしてかまわないであろう。しかし、揺らぎ振幅が臨界半径を超えることができる場合には、核発生は確率事象として発生頻度もしくはその逆数としての発生時間に依存する動的現象であり、その場合には T_c を基準とした Ω をもちいて確率密度を検討したほうがよい。

核発生頻度を温度の関数として $f(T)[s^{-1}]$ としたとき、冷却測度 $v_c[K/s]$ のもとでは、温度当たりの発生確率が $f(T)/v_c$ となり、過冷却の到達点が T_u であるためには

$$\int_{T_c}^{T_u} \frac{f(T)}{v_c} dT = 1 \quad (2.8)$$

でなければならない⁽⁹⁾。 $f(T)$ の関数形はこの後で説明するが、ひとまず、 $T_c \sim T_u$ 間で単調変化であり、複雑な曲率変化もないものとして、線形変化を仮定し、積分を台形近似すると、

$$\frac{\{f(T_c) + f(T_u)\} \Delta T_{sc}}{2} = v_c \quad (\text{ただし } \Delta T_{sc} = T_c - T_u) \quad (2.9)$$

となり、 $f(T_c) \sim 0$ なので

$$\frac{2}{f(T_u)} = \frac{\Delta T_{sc}}{v_c} \quad (2.10)$$

となる⁽⁹⁾。左辺の $1/f(T_u)$ は、断熱的に T_u の環境に系を到達させたあとのインキュベーション時間であり、実際には実現不可能であるが、冷却時間0の究極の急冷をしたあと、どれだけ待つと核生成が生じるか、の指標である。一方、 $\Delta T_{sc}/v_c$ は T_c から T_u までの冷却に要する時間である。つまり、ある温度までの冷却時間が、その温度固有のインキュベーション時間の2倍程度に相当するような条件になると過冷却が終了して核生成する、ということになる。この式は、実験的に観測できない理想インキュベーション時間と、物理的な扱いがむずかしい連続プロセス時間を結びつける、という意味で重要であるが、では、過冷却終了温度が何°Cになるのか、は両辺にそれぞれ T_u が含まれるので解析的に求まらない。

そこで、実際に $f(T_u)$ がどのような形になるか検討してみる。平衡系が揺らぐことにより、ある事象が生じる確率は、エントロピーと結びつく。これはエントロピーが状態数と関わり合うので、つまり「これから振るサイコロには面がいくつあるのか」の指標であると考えれば納得しやすい。ところが、一旦、“増えてから減って”こそ揺らぎであるが、エントロピーは、局所的であれ、“一度増えたのに自発的に減る”ことはない。(インク水のどの局所部分でも、いちど固溶したインクが勝手に水から再分離する箇所が一瞬でも現れることはない。)これが、時間の反転に対称な力学系の揺らぎと、時間反転不可逆なエントロピー現象の違いであるが、本稿では深く立ち入らず、教科書通りに、形式的に考えることにする。なお、1次相転移の場合は潜熱として系外の環境と熱をやり取りするので、もはや閉じた系ではなくなるが、エンブリオの段階ではその消滅についてやはりグレーな解釈が残ることだけは述べておく。ある部分が揺らぎによりエネルギーなり体積なりが増加した場合、これを自発変化と捉えるのは無理があるので、局所仕事を加わったものとみなす。(その仕事の作業主体がなにかは問わない。)ただし全体の平衡は壊れないものとするれば、平衡状態ではエントロピーがエネルギーの関数 $S(E)$ になる。つまり局所仕事 R がされると E が変化するが、平衡状態ではかならず S が変化し、仕事とエントロピーが結びつく。この形式的な変化として

$$\delta S_{loc} = -\frac{dS(E)}{dE} R_{loc} \quad (2.11)$$

と書ける⁽¹⁾。ここで、平衡系でのエネルギーのエントロピー微分は、熱力学的の絶対温度に他ならない($dE/dS = T$)。また、このようなエントロピー変化による状態量変化 w_{st} は

$$w_{st} = \exp\left(\frac{\delta S_{loc}}{k_B}\right) = \exp\left(-\frac{R_{loc}}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

になる⁽¹⁾。もし、式(2.4)の r 依存性において、その極大に届くまでに、内部の小部分に周囲の残り部分から揺らぎ(の仕事)が生じたとすると、その統計の状態数が元の平衡からどれだけ変わったか、が ΔE 極大に相当する臨界半径 r_c になるクラスターが現れる確率に比例する。このため、

