

相転移—研究の位置付けと理論体系構築の意義—

静岡理科大学；特別研究員 久保 紘

1. 相転移理論体系の芯：自由エネルギー

鋭いけれども温かな人柄で知られている恩師から、「西洋人はステーキ、日本人はお茶漬けサラサラとよく表現されるが、君はステーキ派だね」と言われたことがあります。‘相転移理論の構築とは理論体系を構築することであって、たとえその体系の芯を成すといえども、相転移における自由エネルギー表現を導出しただけでは相転移理論の構築とはなりません’というような押し付けがましい話をお伝えした後でした。先生のご指摘に対し、私は心の中で「私の脳の文化は、俳句で表現することを得意とする日本人らしく（本稿「4. 後書き」を参照のこと）、明らかにお茶漬けサラサラの単脳文化です。そのことを比較的強く認識しているがために、逆に、科学分野ではステーキにこだわる姿勢を見せています」というような言い訳をしていたように覚えています。本稿は、そんなお茶漬けサラサラが描いた研究・開発の‘1つのあり方’について、歳を経て気付いたことを述べたものです。読み物として読んでいただき、ご批判いただければ幸いです。

顧みて、既に半世紀程前(1960～1970年代)の話になります。私(大学生～大学院生)が実験系の研究者として、電子顕微鏡を使って形状記憶合金マルテンサイトの結晶構造の同定を行っていたちょうどその頃、一方で、電子論に基礎を置いた計算によって相の安定性を評価して、平衡状態図を作成しようとする気運が高まっていました。科学に寄与できる仕事に憧れを抱いていた私は、実験分野では電子顕微鏡を武器に、理論分野では、空中に浮遊している第一原理計算だとか、スピノーダル分解理論だとかを捕まえてきては利用し、相変態機構の一部を説明・解明することに喜びを感じていました。当時は知的好奇心もあって、量子力学や熱・統計力学など多くの理系基礎学問を独自に勉強したわけですが、その背景にある概念や他の学問との繋がりまでは習得するに至らず、私にとってそれら基礎学問は、上記のように空中に浮遊している学問であったように思います。私の頭の中では、体系化された科学・工学の中でのそれら学問の位置付けはなされていませんでした。

例えば、現在にわたる私の研究対象である『相転移の熱・統計力学』もそのうちの一つですが、そこで使用する2元合金のHelmholtzの自由エネルギーといえは $F = U - TS$ と覚えていて、

$$F = U - TS = U - Nk_B T C \ln C \quad (1)$$

ここで、 F は自由エネルギー、 U は内部エネルギー、 S はエントロピー、 T は熱力学温度、 N は原子の数、 k_B はBoltzmann定数、 C は2元合金における溶質濃度を指します。

この表式が均質相の熱力学ポテンシャルを表現しているという背景までは、習得していなかったのです。そのエントロピーについては、情報科学のシャノン・エントロピーとの対応を知って初めて、不均質相におけるエントロピーが均質相のエントロピーとは違う表現になっていてもよいという理解が得られたように思います⁽¹⁾。

時は下り、1983年、人生という流れの中で真に溺れかけていた自分は、寄り添っていただいていた多くの先輩や友人によって辛くも掬い上げられ、当時、助手(今の助教)として勤めていた阪大産研(大阪大学産業科学研究所)から鉄鋼会社(新日本製鐵㈱)の職員(1983年入社ですので、昭和で表現して58年組と呼ばれた研究員)へと職を変えることになりました。しかし、そこでも多少の生き辛さを感じたことの一つに、その社会では常に自分の立ち位置を明確にしておく必要があったことを挙げることができます。例えば、(日本)物理学会や(日本)金属学会に入っているという表明をした時に、「どのような位置付けで金属学会に入っているのか？」と問われたものです。そのような雰囲気＝環境(人権も含めて、丸ごとその人を雇用しているという当時の企業倫理観)の中での研究・開発は常に、属する企業および社会との結び付き

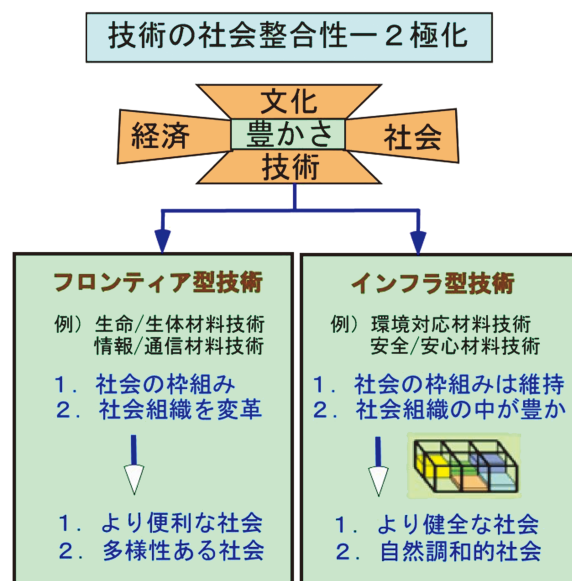


図1 技術の社会整合性。(オンラインカラー)

を明確にして進める必要がありました(図1参照)。例えば、自動車用鋼板(薄板)は安全・安心材料としてだけでなく、環境対応材料として強いけれども柔らかで異方性無く加工ができて、溶接性、耐候性、塗装性、時には耐疲労特性をも備えたものとして供給する必要がある、そのような製品としての出口を持つ流れの中での研究・開発は、実質的内容のある重要な工程の一つとして位置付けられる必要がありました。

こうして学んだ『研究開発の位置付けをしなくてはならない』という概念は、やがて、私の現在にわたる研究対象である『対相関単位胞モデル』による構造相転移理論の構築』という流れ(=体系構築)における自由エネルギー表現とその位置付けにも受け継がれることになります。即ち、該相転移理論における自由エネルギーは、先に述べたような空中に独り浮かんでいる均質相を表現する自由エネルギー、 $F=U-TS$ であってはずらず、相転移という事象や川下の工学(工学は科学に從属する)との関係性を必然的に明確にするもの(でなくてはならない)ということになります。それは、不均質相である非平衡状態も含む表現でなくてはなりません。具体的には、相転移理論の流れの中では『交番級数則』を備えた『スケーリング関数 $\sim(\sigma/\tau^\beta)^{2n}$ 』 $F\equiv\Phi(\sigma)$ として表現されることになります。なお、『交番級数則 $(-1)^n$ 』は系の不均質性(揺らぎ)を保証し、『スケーリング関数』は Curie-Weiss 則を保証する役割を担っています⁽¹⁾。

$$\Phi(\sigma) = \left(\frac{C}{2}\right)^2 a_v^{2\gamma} \tau^{2(\gamma+\beta)} \left[(-1)^1 R_0(1) \left(\frac{\sigma}{\tau^\beta}\right)^2 + (-1)^2 R_0(2) \left(\frac{\sigma}{\tau^\beta}\right)^4 + (-1)^3 R_0(3) \left(\frac{\sigma}{\tau^\beta}\right)^6 + \dots \right] \quad (2)$$

$$R_0(n) = \frac{(2n)!}{(2n-1)!!\Gamma(n+1)^2} b_\beta^{2(1-n)} \quad C, a_v, b_\beta = \text{const} \quad (3)$$

ここに、 σ は直接パラメーターを表現する自由度であって、 $0 \leq \sigma \leq 1$ の範囲で小さな値をとる、いわゆる‘規則度 σ ’として定義されています。また、 τ は還元温度で、相転移温度 T_0 を用いて、 $\tau = T - T_0$ と定義されます。また、温度に関する臨界指数 ν, γ, β は相転移のメカニズム毎に決められる値であり、定数とみなしてよいものです。式(2)-(3)の中の未知数 C, a_v, b_β は第一原理計算から求めることができる定数ですが、 a_v は相関距離 ξ の温度依存性から、また、 b_β は規則度 σ の分散である $(\Delta\sigma)^2$ の温度依存性から求めることができます。また $R_0(n)$ の n は、式(2)の σ^n 幕級数の次数、 $\Gamma(n+1)$ は Γ 関数を表しています。

ここで、後の体系化の説明に必要なエントロピーの温度($\tau = T - T_0$)依存性の表式を得ておきます。

$$S(T) = - \frac{\partial \Phi(\sigma)}{\partial T} \sim \frac{\partial \tau^{2\gamma+2\beta(1-n)}}{\partial \tau} \sim \tau^{2\gamma+2\beta(1-n)-1} \quad (4)$$

即ち、相転移理論の中で用いられるエントロピー $S(T)$ は、平衡状態で用いられる式(1)中のエントロピー S と違って、温度に依存する表式を持っているということです。そして、このように位置付けされ、表現されたエントロピーは普遍性を持っていますから、相転移のあらゆる場面で利用され、活躍することになります。例えば、海水の氷点は 0°C より

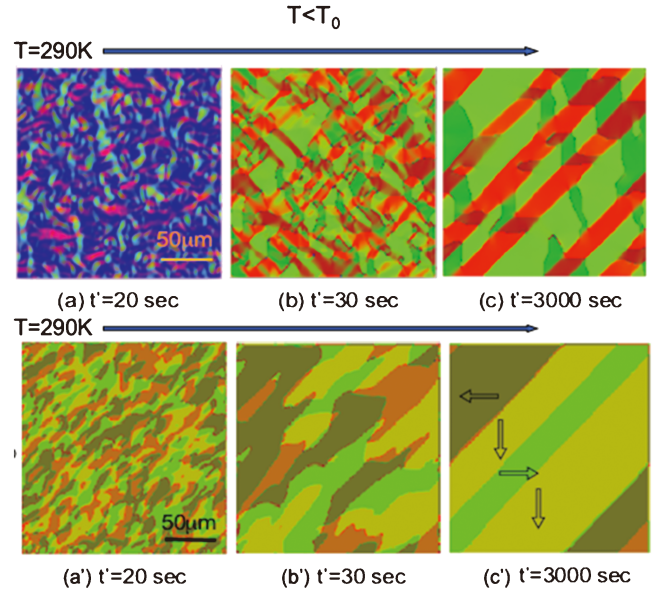


図2 BaTiO₃ の 290 K での等温焼鈍シミュレーション組織図。(a)～(c)は均質相自由エネルギー表現式(1)を用いた場合、(a')～(c')は不均質相自由エネルギー表現式(2)を用いた場合。(オンラインカラー)

り低くなります。皆さんの知る、いわゆる‘凝固点降下’ですが、これも相転移の一種です。これは、熱力学的観点から見ると、水に塩が混じって、混合のエントロピー分 $S(T) = -k_B C(T) \ln C(T) > 0$ だけ(C は塩の濃度)エントロピーが大きくなります。則ち、 $F=U-TS(T)$ で、エントロピー $S(T)$ が大きくなると F の値が小さくなりますから、水が凍るという相変態が起こりにくくなります(今の場合、水溶液の状態が安定になります)。この理屈は、白菜が霜が降りると甘くなるという事実に通ずるものです。即ち、白菜は霜が降りて葉が凍ると枯れてしまうので、糖分を葉の中で生成してエントロピーを増やし、葉の中の水が凍るのを防いでいるというのです⁽²⁾。

ここで、この章の小さなまとめとして、自由エネルギーの表式の違いによって、結果にどのような違いが出るかを図2のシミュレーション図で示しておきます。均質相自由エネルギー表現式(1)を用いたシミュレーション組織図(a)～(c)ではバンド内に 180° 逆位相領域(anti-phase domain)が生成し、色鮮やかで美しいパターンを示しているのに対し、不均質相自由エネルギー表現式(2)を用いたシミュレーション組織図(a')～(c')にはそのような anti-phase domain は存在せず、くすんだ色合いは秩序の度合いを反映しています(スケーリングを反映して、Curie の法則に忠実)。厚い試料の PbTiO₃ の電子顕微鏡観察では、やはりバンド内に 180° anti-phase domain は生成していないという観察結果があるということを指摘しておきます⁽³⁾。

2. 相転移の時間に関する表現と理論体系構築の意義

上記のように、‘相転移理論の構築’という流れ(=体系構築

策)の中で位置付けられた自由エネルギーは、普遍性を持って事象の解明に対峙し得るのですが、強調しておきたいことは、ここで言う理論的位置付けとは、研究分野でよく言われる分類学とはその精神において異なるということです。物理学的に言えば、相転移理論という体系ありきの話(doctrine)をしているのです。その中で、自由エネルギーがどのような役割を果たすべきか、そして、その役割を果たすためにはどのような表現になるべきかを理論的に導き出す必要があるということを言いたいのです。このことを俯瞰した見方をして述べると、前出の『製品としての出口を持つ流れの中での研究・開発は、実質的内容のある重要な工程の一つとして位置付けられる必要があります』という概念に帰着します。

ところで、筆者は、現在も上記のような観点に立って研究・開発を継続して行っていますから、「先達からのお便り」というテーマで話をするには適していないかも知れません。しかし、それでも、研究開発に対峙するのにどのようなスタンスで向き合ってきて、どのような成果(あるいは不成果)を挙げてきたかという経験を披露することはできます。それらの事実を参考にして、後に続く若手の方々が、研究開発上でのモノやコトに対しての見方を広げたり、角度を変えた見方をして成果に繋がる研究・開発をしてくださればありがたいことだと思い、筆を執った次第です。事実、私自身も先達(例えば、A. G. Khachaturyan⁽⁴⁾)に触発されて、‘見方を変えると(=拘束表面系でない自由表面系から見ると)、変態析出物によって母格子が歪めば歪むほど、変態温度は上昇する’という、それまでの常識に反する結論を得ています⁽⁵⁾。

以上のような背景があって、そこでテーマとして取り上げたものが、本稿のタイトル『相転移—研究の位置付けと理論体系構築の意義』であったということです。

さて、筆者を含み一般に、統計力学を扱う研究者は、相転移理論の構築とは『理論体系を構築すること』であって、上記の自由エネルギーがどのような表現になるかを導き出しただけでは『相転移理論の構築』とはならないと考えています⁽⁶⁾。相転移では、そこにもう一つ、相転移の時間に関する表現が常に顔を覗かせて来ます。例えば、NiTi(-Fe)合金の強弾性マルテンサイト変態のダイナミカルな前駆現象、ペロプスカイト BaTiO₃ の常誘電体から強誘電体への相転移における前駆現象、あるいはそれら前駆現象とそれに続く核生成—成長との継続性、あるいは、ゆっくりと起こる相転移である Al-Cu 合金中での Guinier-Preston ゾーン 1(GP1)と GP2 析出の生成順序と安定性の相関関係などの自然からの問いかけにも答えを出さなくてははいけません。いわゆる緩和現象問題に対応する物理学が、「相転移理論」には必然的に含まれることになります⁽⁶⁾。

このことは、相転移の熱・統計力学を解説する場合、2つの説明の仕方があることに対応しています。1つは、平衡熱力学である Landau の対称性の破れという観点から始める方法と(熱・統計力学では平均場近似とか、分子場近似という)、Langevin 方程式(あるいは Fokker-Planck 方程式)を立てて、非平衡から平衡相に近付けて行く(Feynman の経路積分

の方法でそれを解いていく)という2つの方法です。この後者の方法は、熱・統計力学分野の言葉を使うと、式(2)で得られた自由エネルギー $F \equiv \Phi(\sigma)$ (あるいは化学ポテンシャル $\mu \equiv \delta\Phi(\sigma)/\delta c(r, t)$) から導かれるカイネティックス方程式、いわゆる Langevin 方程式を扱う方法ということになります。ちなみに Langevin 方程式とは、Brown 運動解明のために用いられた粒子の運動方程式で、確率・統計を扱う統計力学の立ち位置から見ると、その簡便型が時間に依存する Ginzburg-Landau 方程式、あるいは川崎ダイナミクス関数です。組織形成を扱う金属学では、発展方程式とも呼んでいます。その Langevin 方程式は、速い相転移を扱う方程式として下記のクラスターダイナミクス式(5)と、また、遅い相転移を扱う拡散方程式式(6)の2つに分かれます。ちなみに、下の式(5)は、場を記述する状態変数、例えば規則度 $\sigma(r, t)$ の非保存則が成り立つとして設定された Allen-Cahn 方程式と同等であり、式(6)は、例えば、状態変数の1つである濃度 $c(r, t)$ に保存則が成立するとして設定された Cahn-Hilliard 方程式と同等です。

$$\frac{\partial \sigma(r, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta \Phi(\sigma)}{\delta \sigma(r, t)} + \xi(r, t) : \langle \xi(r, t) \xi(r, n) \rangle = 2M\delta(t-n) \quad (5)$$

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M \nabla \frac{\delta \Phi(\sigma)}{\delta c(r, t)} \right) + \zeta(r, t) : \langle \zeta(r, t) \zeta(r, n) \rangle = 2N\delta(t-n) \quad (6)$$

上記の両者にはともに、自由エネルギー $\Phi(\sigma)$ が入っていることに注意してください。

ここで、相転移の時間に関する表現を代表する前駆現象のシミュレーション図を示しておきます。図3は、式(5)を

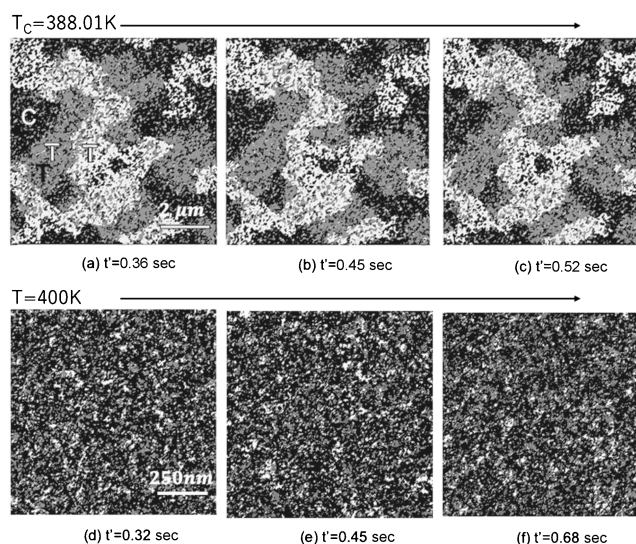


図3 BaTiO₃ の常誘電体(立方晶相)から強誘電体(正方晶相)への相転移における前駆現象の等温焼鈍シミュレーション組織。(臨界相転移温度 $T_0 = 388$ K)。(a)~(c)は T_0 直上の 388.01 K での立方晶相中に生成した正方晶クラスターの集合体(白と灰色部分)。(d)~(f)は T_0 より 12 K 高い 400 K での立方晶相中に生成した正方晶クラスター(白と灰色の点)。

ベースにフェーズフィールド法⁽⁷⁾を用いて得られた、ペロブスカイト BaTiO₃ の立方晶相(常誘電体)から正方晶相(強誘電体)への相転移における前駆現象のシミュレーション結果であり、長年にわたりその存在の有無が議論されてきた現象に決着をつけたものです⁽¹⁾⁽⁸⁾。

3. 相転移理論体系としての『対相関単位胞モデル』

さて、金属学において相転移といえば、マルテンサイト変態や強磁性相転移などの速い相転移がその代表例として挙げられますが、俯瞰して見渡してみると、その他にも、原子の拡散という過程を経て相変態をする遅い相転移も古くから研究され、且つ、実用に供されていることが見てとれるのは前にも述べた通りです。一方、それらよく知られている金属学上の相転移は、主として実用化に向かって研究されたこともあり、各々は独自のメカニズム(機構)による特色ある相転移をするものとして理解されているように思われます。即ち、それら各々の相転移を体系化された科学・工学の中で位置付けをするという観点からの研究は、金属学および材料科学(化学)では殆どなされて来ませんでした。そこで、それらの相転移を統一的に理解する理論プロセスを提示できれば、相転移事象という体系の中での各々の位置付けが明確になり、それら個々の相転移に対し、より広く深い理解ができるとともに、ひいては、それら相転移をより広く、より深く実用に供する(微視的構造設計をする)ことができるものと思われま

す。『対相関単位胞モデル』は、上記の要望に応えるべく、各相転移を俯瞰して統一的に理解する理論プロセス(アルゴリズム)として登場してきた理論であり、特に、相転移に伴って必ず現れる弾性歪みエネルギーをハミルトニアンの中に取り込んで表現しているという特徴を持っています⁽⁵⁾。その内容は、熱・統計力学という学問(技法)を用いて、ハミルトニアンの設定→自由エネルギーの定式化→カイネティクス理論の確立→シミュレーションと相転移のアルゴリズムに従って1段1段積み上げて体系化したものです。これが冒頭述

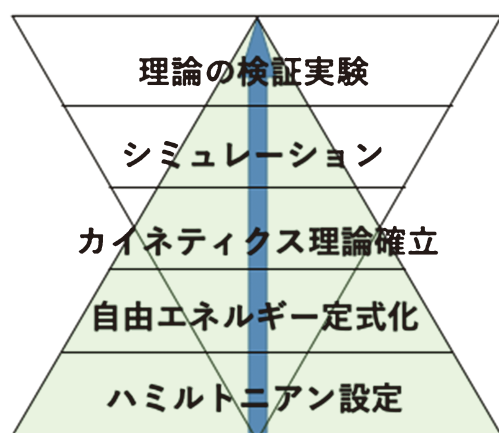


図4 対相関単位胞モデルの構築。(オンラインカラー)

べました‘相転移の理論体系を構築すること’に相当しますが、この上に着目している相転移機構を直接検証できる実験が載れば、1サイクルの研究として完結するように思います(図4)。

4. 後 書 き

さて、研究するとは、分析、解析し、体系を構築すること、というのが本稿での私の主張、まとめですが、どうも西洋の科学者と東洋の科学者とは科学して行き着くところが違うように思えます。私が大学で教えていた数学でも同様の傾向がありますので、関孝和の和算(鶴亀算)とサラスの定理として知られている行列式を例に出して比較してみましょう。前者は解析・分析を徹底して和算という技法を確立。後者は解析・分析をした後、その分野から離れて、その背後にある共通する芯を捉えて数式で表現したということが出来ます。

数学者であった秋月康夫氏は、彼の著書⁽⁹⁾の中で、東洋人の直感は即物的であり、西洋人のそれは構想的であるとして、上記の才能を解析しています。東洋人、特に日本人はよく器用だと言われるように、そのものに即した直感がよく働く、即ち、具体的に問題が与えられますと、それを解く力は非常に強い。従って、歴史的な未解決の数学の問題の多くが日本人によって解かれていると指摘しています。これに対し、西洋人は問題を提出する直感に優れているとしています。当面する問題から離れて、さらにその背後にあるものに通ずるようにその問題を捉える。いわば、個を超えた一般概念の構想力、想像力に優れているとしています。

Newtonの運動方程式のように、目に見えないもの(力や加速度など)、触れられないものに抽象化して、それを数式で表現する、すなわち、ブレークスルーの後に体系化するのは、どうやら西洋人の方が優れているように思えます。一方、東洋人の方は徹底した分析・解析をして、物理で言えば、その事象の機構を解明するのが得意なようです。なお、周知のように、個を超えた一般概念の構想力によって体系化されたNewton力学は、Kantの批判的認識論のモデルになっています。即ち、物理学は自然を模写しているのではなく、我々の理性がそのように構想したものであり、物理的空間は構成されたものだということです。

文学で言えば、俳句。日本人は「閑さや、岩にしみいる、蟬の声」のように、極限に詰められた五七五の数で、目前に広がる山寺の全体感を見事に表現します。これに対し、西洋人は一旦、目前に広がる山寺の夏の姿から離れて、どこの山寺でもよくて、「山寺(の)、夏(は)、静寂(そのもの)」のように元々複雑に表現されていた行列をあたかも対角化して、対角要素で表現する語を得るように抽象化して、それを数式で表現するのが得意だと思うのです。

このような能力が何に起因しているかは、長い人間の歴史の中で生きていく上での自然との関わり方にあったと考えられます。東洋人、特に日本人は自然との共生でよかったのに

しかし、体系を構築することが必要であれば、私のようなお茶漬けサラサラの単脳文化でも、それを意識すれば十分に叶うのではなからうか、というのが私が主張したいところでもあります。

- (1) H. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn., **92**(2023), 094003.
- (2) 田中 修: ‘植物はすごい—生き残りをかけた仕組みと工夫’, 中央公論新書, (2012).
- (3) T. Nishimatsu, K. Aoyagi, T. Kiguchi, T. J. Konno, Y. Kawazoe, H. Funakubo, A. Kumar and U. V. Waghmare: J. Phys. Soc. Jpn., **81**(2012), 124702.
- (4) A. G. Khachaturyan: ‘Theory of structural transformations in solids’, Wiley-Interscience, New York, (1983).
- (5) H. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn., **93**(2024), 064005.
- (6) 富永 昭: 低温工学, **38**(2007), 363–370.

- (2025年1月20日受理) [doi:10.2320/materia.64.263]



久保 紘

★★★★★
1970年 3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
1983年 4月 新日本製鐵(株)技術研究所勤務
2001年 4月 雇用・能力開発機構、関東能開大；校長
2013年 4月 静岡理工科大学客員教授～特別研究員～
現在に至る

専門分野：現在は転移理論（熱・統計力学）；経験した分野は、人材育成（雇用・能力開発）、材料開発（鉄鋼，セラミックス，铸造技術），解析・分析技術（電子顕微鏡，光学散乱，放射線散乱技術）