

相転移ダイナミクスと関連した非平衡現象

栗田 玲¹

概要

大気圧中で、氷は0度で水になり、100度で水蒸気に変わる。このように物質は温度や圧力などの環境のもとで平衡状態をとっており、環境の変化によって平衡状態間を転移する。この転移を、「相転移」と呼ぶ。相転移を広い概念で捉え、雪崩や対流などの動的な転移も含めると、自然界にはたくさんの転移がある²。現象論的なアプローチから相転移現象の普遍性やダイナミクスの基礎を理解することから始めたいと思う。また、近年、注目されている液体液体相転移や、典型的な転移にも関わらず未解明なことの多い結晶化、非平衡を利用した相分離パターンの制御とその可能性について紹介していく。

今回、基礎的な相転移ダイナミクスの理論と最近の相転移に関連した非平衡現象の実験研究について定性的に紹介していく。関連性を重視し「広く浅く」の紹介になるため、個々の現象を深く学びたい方は論文や専門の教科書で勉強していただきたい。

1 相転移の基礎

この章では、相転移の平衡状態をモデルに基づいて理解する。もっとも基礎的な微視的モデルとしてIsingスピンモデルを導入する。その後、平均場近似を経て、揺らぎの効果を取り入れたモデルへと発展させていく[1]。

1.1 Ising モデル

結晶の各格子点 i が2つの状態 $s_i = \pm 1/2$ をとるものとする。この系のミクロなエネルギーは

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j - H \sum_i s_i \quad (1)$$

で与えられるとする。ここで、第1項の $\sum_{\langle i,j \rangle}$ は最近接の対についての和を意味し、 H は外場磁場で第2項は磁場によるエネルギーを表している。このモデルはIsingモデルとよばれ、磁性体のモデルとなっている。

このIsingモデルは、実は格子気体のモデルでもあり、2成分合金系のモデルと考えることも可能である。格子点 i に分子があるとき、 $p_i = 1$ とし、ない時を $p_i = 0$ とする。このとき系のエネルギーは、

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} E_{ij} p_i p_j - \mu \sum_i p_i \quad (2)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャルである。さて、 $s_i = p_i - 1/2$ と定義することで、式1と同等の式が得られる。また、2成分合金系の場合、格子点がA原子、B原子で占有されることになる。このときは、 p_i はA原子が占有する数と考えることで等価な式が得られる。

¹東京都立大学理学部物理学科 email : kurita@tmu.ac.jp

²「相」は熱力学平衡状態を意味するので、正確には相転移ではない。

この3つの系で等価な式が得られることから、これらの系に普遍性があることを示唆している。一方で、この系を厳密に解くことは非常に困難である。そのため、近似を用いて、現象論的に記述していくことを以降では考えていく。

1.2 平均場近似

ある格子点のエネルギーをその周囲の格子点との平均的な相互作用として捉える³。具体的には、平均磁化の平均体積分率 $\phi = \langle s_i \rangle$ を用いて、

$$J_{ij}s_i s_j \rightarrow J_{ij}s_i\phi \quad (3)$$

と近似する。この近似を平均場近似とよぶ。各格子点が独立となり、分配関数は、

$$\mathcal{Z} = \left[1 + \exp \left[\frac{\phi J}{2T} + \frac{\mu - J/2}{T} \right] \right]^N \quad (4)$$

となる。ここで、 $J = \sum_j J_{ij}$ と定義した。ヘルムホルツの自由エネルギーは、

$$F = -T \log Z + N\mu\phi \quad (5)$$

化学ポテンシャルは、 $\phi = \langle s_i \rangle$ より、

$$\exp(\mu/T) = \frac{\phi}{1-\phi} \exp \left[-\frac{1}{2T} J(\phi - 1) \right] \quad (6)$$

となる。1格子あたりのヘルムホルツの自由エネルギー $f = F/N$ は、

$$f = T[\phi \log \phi + (1-\phi) \log(1-\phi)] + \frac{J}{2}\phi(1-\phi) \quad (7)$$

となる。右辺の一項目はA粒子を ϕ の割合で格子点に占有した時の配置エントロピーに相当する。二項目がスピンが乱雑に混合している時の相互作用項となっている。

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial \phi^3} = 0 \quad (9)$$

のとき、臨界点となる。

1.3 相転移

式7を $k_B T$ で割った量を ϕ の4次式で近似すると、

$$f/k_B T = \frac{1}{2}\tau\phi^2 + \frac{1}{4}\mu_0\phi^4 - h\phi \quad (10)$$

³平均的な相互作用と考えられるためには、多くの接触点が必要となる。そのため、低次元では平均場は成り立たず、高次元で成り立ちやすい。Landau理論では4次元で成立し、3次元への拡張は4次元からの摂動展開で計算することができる。

となる。この近似は Landau 理論とよばれている。いま、温度を下げた時に相分離が起るとすると、高温から下げた時にある温度（臨界温度）を境に $\phi = 0$ の曲率が反転する（図 1）。そのためには、

$$\tau = A(T - T_c) \quad (11)$$

とかける必要がある（ただし、 A は正の定数）。ある T と H における平衡状態の ϕ の値は f を最小化することで得られる。 $h = 0$ の場合は、

$$\phi = \begin{cases} 0 & (T \geq T_c) \\ \pm \sqrt{\frac{|\tau|}{\mu_0}} & (T < T_c) \end{cases} \quad (12)$$

となり、 $\tau < 0$ のとき、自発的に 0 ではない 2 つの値のいずれかになる。

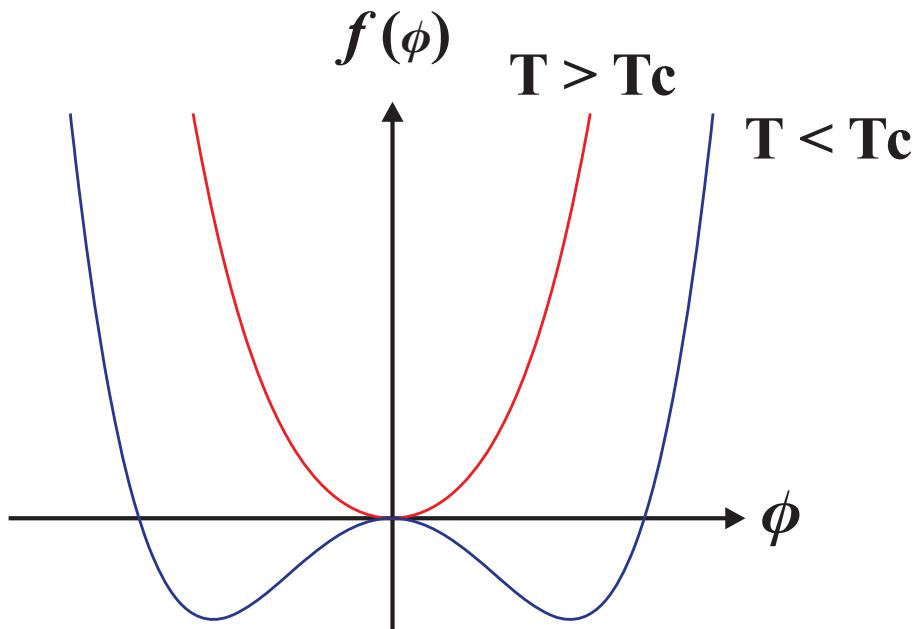


Figure 1: $T = T_c$ を境に自由エネルギーの形状が変化する。

詳細は省くが、1成分流体の平衡状態を記述する Van der Waals 状態方程式と Landau 理論は臨界点近傍において本質的に同等であることが知られている。磁化と圧力、感受率と等温圧縮率が対応する。これも相転移における普遍性を示している。

1.4 Ginzburg-Landau-Wilson モデル

Landau 理論は平衡状態を記述するのには適していたが、空間的に不均一なゆらぎがあるような系では正確ではない。例えば、Landau 理論では、共存する 2 相の ϕ は

$$\phi \sim \sqrt{|\tau|} \sim (T_c - T)^\beta \quad (13)$$

$$\beta = 0.5 \quad (14)$$

となるが、臨界点近傍の実験では $\beta \approx 0.33$ という結果が得られている。また、揺らぎの空間相関長 ξ についての臨界指数 ν は平均場近似では $\nu = 1/2$ であるが、実験では $\nu \approx 0.625$

となっており、大きく異なっている。これは、臨界点近くでは長波長のゆらぎが支配的になっており、空間不均一を考慮していない Landau 理論では充分ではないことを意味している。

長波長ゆらぎが支配的になっていることから、格子定数 a 程度の揺らぎは無視して良い。そこで、元のミクロな格子の代わりにより大きな格子を考える。新しい格子のサイズ l は

$$l = \lambda a \quad (15)$$

とし、新しいスピン変数として、新しい格子ごとに、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{i \in v} s_i \quad (16)$$

と定義する。ここで、 \mathbf{r} はセル中の代表点の位置ベクトル、 $v = (\lambda a)^d$ (d は次元) はセル体積である。 i についての和はセル内のミクロな格子点についての足し合わせとなっている。内部エネルギー（相互作用エネルギー）は、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{<i,j>} J(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r}_i) (1 - \phi(\mathbf{r}_j)) \quad (17)$$

ここで、

$$\phi(\mathbf{r}_i) (1 - \phi(\mathbf{r}_j)) = [(\phi(\mathbf{r}_i) - \phi(\mathbf{r}_j))^2 - (\phi(\mathbf{r}_i)^2 + \phi(\mathbf{r}_j)^2) + 2\phi(\mathbf{r}_i)]/2 \quad (18)$$

と書き直すと、内部エネルギーは非局所項と局所項にわけることができて、

$$U = \frac{1}{4} \sum_{<i,j>} J(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (\phi(\mathbf{r}_i) - \phi(\mathbf{r}_j))^2 - \frac{J}{2} \sum_i (\phi(\mathbf{r}_i)^2 - \phi(\mathbf{r}_i)) \quad (19)$$

ここで、最近接相互作用のみを考え、連続極限をとると、

$$(\phi(\mathbf{r}_i) - \phi(\mathbf{r}_j))^2 \sim l^2 (\nabla \phi)^2 \quad (20)$$

となり、 $Jd^2/2 = Kd^3$ のように K を定義すると、内部エネルギーは

$$U = \frac{1}{2d^3} \int_V d\mathbf{r} [Kd^3 (\nabla \phi)^2 + J\phi(1 - \phi)] \quad (21)$$

となる。エントロピー項も同様に、

$$S = -k_B \sum_i [\phi \log \phi + (1 - \phi) \log(1 - \phi)] \quad (22)$$

$$= -\frac{k_B}{d^3} \int_V d\mathbf{r} [\phi \log \phi + (1 - \phi) \log(1 - \phi)] \quad (23)$$

したがって、自由エネルギー $F = U - TS$ は

$$F = \int_V d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} K (\nabla \phi)^2 + f(\phi) \right] \quad (24)$$

$$f(\phi) = \frac{J\phi(1 - \phi)}{d^3} + \frac{k_B T}{d^3} [\phi \log \phi + (1 - \phi) \log(1 - \phi)] \quad (25)$$

ここで、臨界組織 $\phi_c = 1/2$ の周りで、 $\psi = \phi - 1/2$ について展開して、定数項と線形項を落とすと、

$$F = \int_V d\mathbf{r} \left[\frac{\tau}{2} \psi^2 + \frac{u}{4} \psi^4 + \frac{K}{2} |\nabla \phi|^2 \right] \quad (26)$$

ここで、係数は微視的モデルのパラメータと次のような関係になる。

$$\tau = (4k_B T - J)/d^3 \quad (27)$$

$$u = 16T/(3d^3) \quad (28)$$

$$K = J/2d \quad (29)$$

1.5 相分離界面

式26を用いて、相分離している状態について考えてみよう。

$$F[\psi] = \int d\mathbf{r} f(\psi, \nabla\psi) \quad (30)$$

の時、

$$\frac{\delta F[\psi]}{\delta\psi} = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta f(\psi, \nabla\psi)}{\delta\psi} \quad (31)$$

$$= \int d\mathbf{r}' \left[\frac{\delta f}{\delta\psi} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta f}{\delta\nabla\psi} \nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \quad (32)$$

最後の項を部分積分して、境界積分が消えることを仮定すると、

$$\frac{\delta F[\psi]}{\delta\psi} = \frac{\delta f}{\delta\psi} - \nabla \cdot \frac{\delta f}{\delta\nabla\psi} \quad (33)$$

が得られる。自由エネルギーが最小になるとき、式33は0になる。Fに式26右辺の積分内の項を用いると

$$\tau\psi + u\psi^3 - K\nabla^2\psi = 0 \quad (34)$$

が得られる。

まず、相分離している状態で各相の界面から離れた場所を考える(図2)。この時、空間微分は感じないので、

$$\psi_e = \pm \left(\frac{|\tau|}{u} \right)^{1/2} \quad (35)$$

となり、空間均一系を考えているLandauモデルと一致する。次に界面近傍を考えるために平らな界面を考え、その垂直方向をz軸とする。

$$\tau\psi + u\psi^3 - K \frac{d^2}{dz^2}\psi = 0 \quad (36)$$

この式の両辺に $d\psi/dz$ をかけて、zについての積分を行うと、

$$\frac{1}{2}\tau\psi^2 + \frac{1}{4}u\psi^4 - \frac{1}{2}K \left(\frac{d}{dz}\psi \right)^2 = -\frac{1}{4} \frac{|\tau|^2}{u} \quad (37)$$

この式の解は、

$$\psi_{int} = \sqrt{\frac{|\tau|}{u}} \tanh \left(\sqrt{\frac{|\tau|}{2K}} z \right) \equiv \psi_e \tanh \left(\frac{z}{\sqrt{2\xi}} \right) \quad (38)$$

となり、

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{|\tau|}} \quad (39)$$

は秩序変数の相関長であり、界面厚みにもなっている。

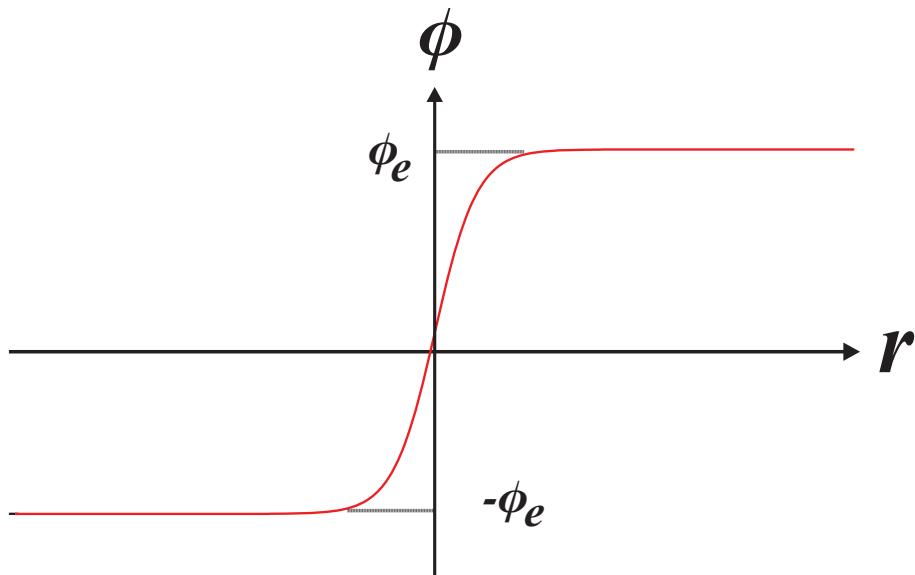


Figure 2: 相分離界面の様子. 界面厚み $\xi = \sqrt{K/|\tau|}$ となる.

1.6 界面エネルギー

この界面エネルギーを計算するには、界面濃度分布の解を自由エネルギーに代入し、平衡相の自由エネルギーを引けば良い。

$$\sigma = \int dz \left[f(\psi_{int}) + \frac{K}{2} \left[\frac{d}{dz} \psi_{int} \right]^2 - f(\psi_e) \right] \quad (40)$$

f に代入した後に式 37 を用いると、

$$\sigma = K \int dz \left[\frac{d}{dz} \psi_{int} \right]^2 \quad (41)$$

となり、界面部分のエネルギーは $(\nabla \psi)^2$ の項から生じていることがわかる。実際に計算すると、

$$\sigma = \frac{J(T_c - T)}{2k_B T d\xi} \quad (42)$$

となり、平均場では $\xi \sim (T_c - T)^{-1/2}$ なので、

$$\sigma \propto (T_c - T)^{3/2} \quad (43)$$

となる。臨界点に近づくと界面エネルギーは著しく小さくなる。実際には、3次元系の臨界点近傍では、

$$\sigma \approx \frac{Ak_B T_c}{\xi^2} \quad (44)$$

となっており、 A は約 0.1 の定数である⁴。

⁴ゆらぎの非線形効果が影響している。

2 相転移ダイナミクスの基礎

臨界点近くでは、秩序変数のゆらぎの空間サイズが大きくなるとともに、その時間発展も著しく遅くなる (critical slowing down)。このような多体系における集団的運動を記述する基本的な理論的枠組みが Langevin 方程式である。

2.1 非保存系と保存系の動的モデル

空間的に連続した粗視化された спин変数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ を考える。スピンのような系全体で保存している必要のない秩序変数を非保存系とよぶ。このスピン変数に対する最も簡単な Langevin 方程式は次のようにになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -L\frac{\partial}{\partial\psi}(\beta\mathcal{H}) + \theta(t) \quad (45)$$

ここで、 $\beta\mathcal{H}$ は式 26 で与えられるハミルトニアンで、 $\theta(t)$ はランダム力である。秩序変数の緩和に比べて、他のパラメータが十分に早く緩和していると仮定すると、ランダム力は次のように書くことができる。

$$\langle\theta(\mathbf{r}_1, t_1)\theta(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle = 2L\delta(t_1 - t_2)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (46)$$

式 26 を代入して書き下すと、

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -L[\tau + u_0\psi^2 - K\nabla^2]\psi + \theta(t) \quad (47)$$

となる。

次に、スピン系ではなく、合金系を考える。この時の秩序変数は A 原子 (B 原子) の濃度となる。A 原子の総数は保存しているため、秩序変数は保存量となっている。このような系を保存系という。保存系の場合、連続方程式に従う必要があるので、濃度のフラックス \mathbf{J} を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad (48)$$

一方、 \mathbf{J} は

$$\mathbf{J} = -L\nabla[\tau + u_0\psi^2 - K\nabla^2]\psi + \mathbf{g} \quad (49)$$

ここで、 \mathbf{g} はランダムな流れを表し、その成分 $\mathbf{g}_i (i = x, y, z)$ に対して、

$$\langle\mathbf{g}_i(\mathbf{r}_1, t_1)\mathbf{g}_j(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle = 2L\delta_{ij}\delta(t_1 - t_2)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (50)$$

となり、最終的には、

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = L\nabla^2[\tau + u_0\psi^2 - K\nabla^2]\psi + \theta(t) \quad (51)$$

$$\langle\theta(\mathbf{r}_1, t_1)\theta(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle = -2L\nabla^2\delta(t_1 - t_2)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (52)$$

が得られる。形式的には、

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -L(-\nabla^2)^a[\tau + u_0\psi^2 - K\nabla^2]\psi + \theta(t) \quad (53)$$

$$\langle\theta(\mathbf{r}_1, t_1)\theta(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle = -2L(-\nabla^2)^a\delta(t_1 - t_2)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (54)$$

となり、 $a = 0$ のとき非保存系、 $a = 1$ のときに保存系となる。

2.2 平均場近似と系の熱力学的安定性

ψ を空間的に一様な平均と小さな揺らぎにわけて考える.

$$\psi = \bar{\psi} + \delta\psi \quad (55)$$

さらに, $\tau_{eff} = \tau + 3u_0\bar{\psi}^2$ とする. これらを式 53 に代入すると,

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\psi = -L(-\nabla^2)^a[\tau_{eff} - K\nabla^2]\psi + \theta(t) \quad (56)$$

$\psi(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ変換 $\psi_q(t)$ について,

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi_q = -Lq^{2a}[\tau_{eff} + Kq^2]\psi_q + \theta_q \quad (57)$$

となり, 各 q に対して独立な方程式が得られる. 平均 $\langle\psi_q\rangle$ の減衰率 Γ_q は

$$\Gamma_q = Lq^{2a}(\tau_{eff} + Kq^2) \quad (58)$$

任意の q に対して, $\Gamma_q > 0$ のとき, ゆらぎの減衰が起こる. 系はこの時, 安定もしくは準安定領域にあると言える.

一方, $\tau_{eff} < 0$ のとき, $\Gamma_q < 0$ となる q が存在し, 小さな q (長波長) において揺らぎが熱力学的に不安定となる. このときの相分離挙動をスピノーダル分解とよぶ.

2.3 非保存系のスピノーダル分解

簡単のため, $h = 0$ として, この時のスピノーダル分解の時間発展について考える. 時刻 $t = 0$ で τ を正の大きな値 (κ_0^2) から負の値 ($-\kappa^2$) へと変化させる. $t > 0$ において, 秩序変数 ψ は

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -L[\tau - \nabla^2 + u_0\psi^2]\psi + \theta(t) \quad (59)$$

急冷直後では揺らぎが小さいと考えると,

$$\Gamma_q = L(-\kappa^2 + q^2) \quad (60)$$

となり, 長波長極限では, $\gamma_0 = L\kappa^2$ となり, 初期では指数関数的に揺らぎが増大する. ただし, 揺らぎが指数関数的に増大する初期段階は, 非線形項がきくため, 実際は長くない.

ここで非線形項の役割について, 考えてみる. ψ^3 の項は, ψ を $\pm\psi_e$ に飽和させる役割を果たしている. $\nabla^2\psi$ の項とランダム力を一度無視すると,

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -L[-\kappa^2 + u_0\psi^2]\psi \quad (61)$$

となる. ここで, $X(t) = \psi_e^2/\psi^2$ と変数変換すると,

$$\frac{\partial}{\partial t}X = -2\gamma_0(X - 1) \quad (62)$$

が得られる. 結果として,

$$\psi(t) = \frac{\psi(0)}{|\psi(0)|}\psi_e / \left[1 + \left[\left(\frac{\psi_e}{\psi(0)} \right)^2 - 1 \right] \exp(-2\gamma_0 t) \right]^{1/2} \quad (63)$$

初期値が正なら ψ_e へ, 負なら $-\psi_e$ へ漸近していく. 指数関数的な増加が明確に見られるのは, $|\psi(0)| \ll \psi_e$ の場合であることがわかる.

2.4 非保存系の界面ダイナミクス

相転移後期過程において、系は $\pm\psi_e$ に分離しており、界面のダイナミクスによって相転移が進行していく。界面近傍の点 \mathbf{r} , \mathbf{r}_a を最近接の界面上の点とする。

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \psi_{int}(\mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)) \equiv \psi_{int}(\zeta) \quad (64)$$

ζ は点 \mathbf{r} と界面との距離である。

$$\nabla\psi = \psi'_{int}\mathbf{n} \quad (65)$$

さらに、幾何学的な式を用いる。界面の曲率を R_1, R_2 とすると、その法線ベクトル \mathbf{n} について、

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (66)$$

これを用いると、

$$\nabla^2\psi \approx \psi''_{int} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \psi'_{int} \quad (67)$$

が得られる。面が法線方向に僅かに $v_n\delta t$ だけ動く時、 ζ は $-v_n\delta t$ だけ減少する。 ψ の時間変化に代入すると、

$$-v_n\psi'_{int} = L \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \psi'_{int} \quad (68)$$

が得られる。よって、

$$v_n = -L \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (69)$$

となり、

$$\frac{\partial}{\partial t}R = -2L\frac{1}{R} \quad (70)$$

$$R(t)^2 = R(0)^2 - 4Lt \quad (71)$$

が得られる。そのため、ドメインサイズは $l \sim t^{0.5}$ で増大していく⁵。

2.5 保存系のスピノーダル分解

保存系の場合、非保存系の式に $-\nabla^2$ が右辺にかかっている形になっている。このことにより、減衰率は

$$\Gamma_q = Lq^2(-|\tau_{eff}| + q^2) \quad (72)$$

となり、極大値を与える q_m が存在する。

$$q_m = \left| \frac{1}{2}\tau_{eff} \right|^{1/2} \quad (73)$$

であり、最大増加率は $L|\tau_{eff}|^2/4$ となる。

⁵式 69 から界面の全面積が時間に対して単調減少であることも証明できる。

2.6 保存系の界面ダイナミクス

保存系の粗大化過程において、主に2つの過程があると考えられている⁶。一つは小さい構造から大きな構造へのマトリックスを介した拡散・凝集(Lifshitz-Slyozov機構)であり、もう一つはドロップレット同士の衝突・合体過程である。どちらも

$$R \propto t^{1/3} \quad (74)$$

となることが知られている。ここでは、前者について考えていく。

保存系では面からの拡散が起こって界面が動くので、界面から ζ 離れた領域での土 ψ_e からのずれ $\delta\psi$ の時間発展を考える必要がある。

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\psi = D\nabla^2\delta\psi \quad (75)$$

$$D = 2L\kappa^2 \quad (76)$$

化学ポテンシャル $\mu = \delta(\beta\mathcal{H})/\delta\psi$ は界面近くでもドメインサイズのスケールでゆっくりと連続的に変化することが確認されている。界面から離れると、 $\mu = 2\kappa^2\delta\psi$ であり、界面近くでは、

$$\mu = -\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\psi'_{int} + \left(-\kappa^2 - \frac{\partial^2}{\partial\zeta^2} + 3u_0\psi_{int}^2\right)\delta\psi \quad (77)$$

この両辺に ψ'_{int} をかけて界面まわりで積分すると、右辺第2項が0になるので、

$$\mu_0 = -\left(\frac{\sigma}{2k_B T \psi_e}\right)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (78)$$

この関係から、界面での境界条件

$$\delta\psi = -\left(\frac{\sigma}{4k_B T \psi_e \kappa^2}\right)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (79)$$

のことで解くことがわかる。この境界条件を Gibbs-Thomson の関係とよぶ。拡散流 $-L\nabla\mu$ の界面での不連続性が運動を誘起する。

$$2\psi_e v_n = L[\mathbf{n} \cdot \nabla\mu] = D[\mathbf{n} \cdot \nabla\delta\psi] \quad (80)$$

ここで、 $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \sim 1/l(t)$ とし、 $v_n \partial l(t)/\partial t$, $[\mathbf{n} \cdot \nabla\delta\psi] \sim \delta\psi/l(t)$ とすると、

$$\frac{\partial}{\partial t}[l(t)^3] = const. \quad (81)$$

となり、 $l(t) \sim t^{1/3}$ で粗大化していくことが求められる⁷。

⁶流れがある場合は、流体管の不安定性の過程がある。流体力学的効果が支配的になるという研究もある[2]。

⁷合金系を考えているが、固体には格子定数の違いから弾性効果が重要となり、粗大化は途中で止まるなど違いが見られる。

3 液体液体相転移

固体・液体・気体は物質のもっとも基本的な状態であり、その間の相転移も同様に基本的である。気体・液体相転移は先ほどの Ginzburg-Landau-Wilson モデルで記述されることが多い。固体・液体相転移（結晶化）も重要であるが、結晶化は並進対称性が異なる転移である。一方、近年話題になっている単成分の液体液体転移⁸はどちらの相も液体で並進対称性をもち、気体液体転移に近いため、結晶化より先に紹介する。

3.1 液体液体転移の発見

単成分系の単純液体において、分子が無秩序に詰まって動いている状態が液体だと考えられており、一般には密度だけで決まるユニークな相であると考えられてきた⁹。この常識に反して、近年、単一成分系液体において、液体状態が複数存在し、その間を転移するという液体液体転移が脚光を浴びている [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]¹⁰。この現象の発見により、液体は従来の密度だけで状態が決定するという考え方では充分ではないことが示唆された。

C は高温高圧という条件において実験・理論的に液体液体転移の可能性が示唆されている [3]。SiO₂ や GeO₂, H₂O といったネットワーク構造を形成する液体においても液体液体転移があると考えられている [3]。特に水においては、高密度ガラスと低密度ガラスの 1 次転移が実験的に観察されている [4]。さらに、P において液体液体相転移の存在を決定づける実験結果が片山らによって得られた [5]。シンクロトロン放射光を用いた X 線回折パターンにおいて、わずか 0.02 GPa の差で、液体の構造因子が大きく変わり、さらにその変化は可逆であった。また、共存している様子が観察されたことから 1 次転移であることが確かめられている。第一原理計算からも P の液体液体相転移の可能性は指摘されており [6]、正四面体構造からネットワーク構造への構造変化が観察されている。液体液体転移の静的な変化として構造変化が重要であることが示唆されたが、転移の起源の解明には動的な性質も明らかにする必要がある。

3.2 液体液体転移のダイナミクス

これまで発見された液体液体転移は、高温高圧と厳しい実験条件や結晶化に阻害されており、詳細な実験はできなかった。実験が容易である Triphenyl phosphite という分子性液体において液体液体転移が発見され [11, 7, 8, 9]、それを契機に液体液体転移のダイナミクスが明らかになった。Triphenyl phosphite(以下、TPP) は融点 295 K、ガラス転移温度 205 K の液体で過冷却液体状態が比較的安定であるため、過冷却液体の研究によく使われる物質である。この TPP を 210 K ~ 223 K の間で長時間アニールすると、液体液体転移が起こる。

3.2.1 核形成・成長型転移

TPP を 216 K ~ 223 K の間でアニールすると、液体 2 が核形成して成長していく様子が観察される(図 3)。その後、液体 2 で埋め尽くされ、界面は消失し、均一な相に転移する。この性質から、液体液体転移の秩序変数は非保存系であることが示唆される。

⁸誤解されることが多いのだが、液体液体相分離とは全く異なる現象である。

⁹液晶分子のような密度以外にも秩序変数を持つものは除く。

¹⁰液体液体転移と「相」を入れていない理由として、過冷却液体状態で起こることもあり、その場合、熱力学的平衡状態間ではないため。

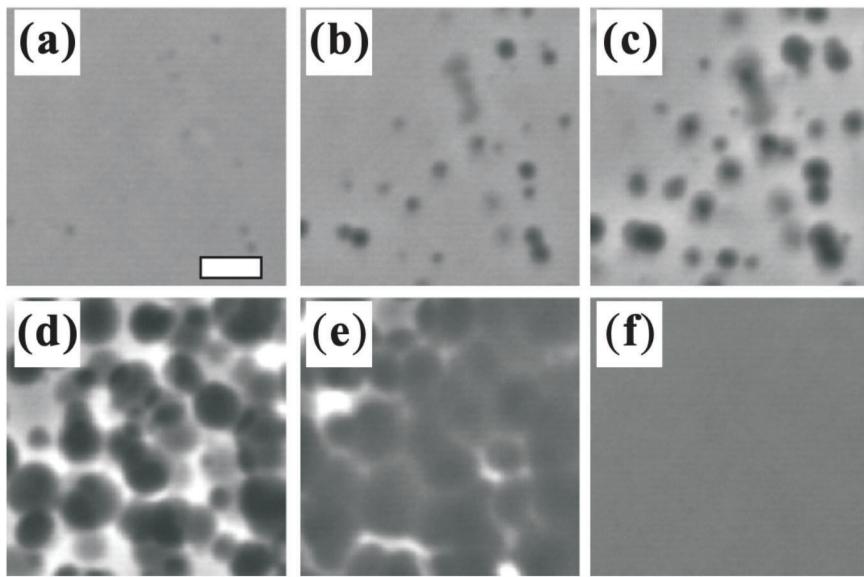


Figure 3: 219 K にクエンチしたときの転移の様子. (a) 60 min, (b) 85 min, (c) 110 min, (d) 135 min, (e) 185 min, (f) 300 min. スケールバーは 20 μm に対応 [7].

一方, 熱量測定で潜熱の時間変化を調べると, 図 4 の黒線となることがわかった. 核形成・成長型の時間発展を表す式として, Kolmogorov-Avrami 式がよく知られており [1],

$$\phi(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (82)$$

K は Avrami 係数, n は Avrami 指数と呼ばれ, 核の形成および成長様式に依存している. この式で綺麗に fitting でき, $n = 4$ が得られ, 観察結果と一致している.

3.2.2 スピノーダル分解型転移

TPP を 210 K ~ 215 K の間でアニールすると, 揺らぎが時間発展し, 連続的に液体 2 に転移していくスピノーダル分解型転移が見られる (図 5). まず, ある特定の空間相関を持った大きさのそろったドロップレットが一斉に発生した. 時間とともにドロップレットが液体 1 とのコントラストをあげ, その後, 粗大化しながら成長していく様子が観察された. 最終的には液体 2 で埋め尽くされ, 均一な相になった. 初期過程は, 非対称組成の保存系のスピノーダル分解と類似した挙動を示しているが, 最終過程は非保存系秩序変数の特徴となっている.

顕微鏡画像をフーリエ変換し, 構造因子を求めるとき, ある波数 q_p に極大値をもつ構造因子となり, これは保存系の特徴である. 初期過程において, ピーク強度 $F(q_p)$ は $\exp(\gamma t)$ となっている一方で, q_p は一定である (図 6). これは Cahn の線形領域と呼ばれ, スピノーダル分解の初期過程でよくみられる特徴の一つである. その後, $q_p \propto t^{-\alpha}$ で粗大化していく様子が観察される. $\alpha = 0.5$ となり, 後期過程では非保存系の粗大化過程となっていることがわかる. さらに, 潜熱の時間変化は, 図 4 の赤線であり, こちらは式 63 で fitting できることがわかっている. つまり, 時間発展は非保存系であることを明確に示唆している.

スピノーダル分解型転移の散乱因子の時間発展は, 保存系と非保存系の両方の特徴を示している. これは非保存パラメーターが支配的であり, 保存系パラメーターが従属変数となって結合しているために起こっている. これについては後ほど詳しく説明する.

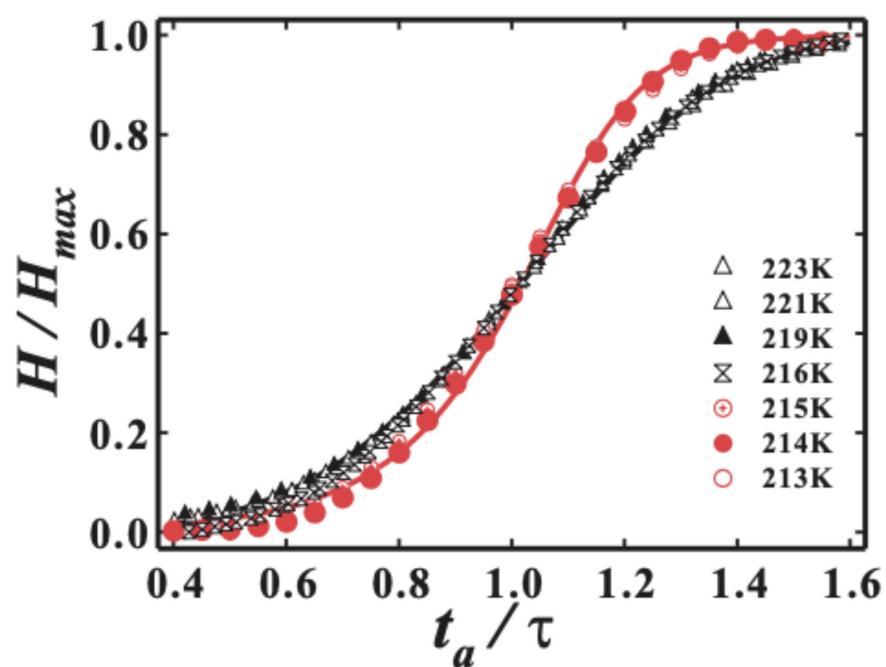


Figure 4: 液体液体中におけるエンタルピーの時間変化. どちらの軸も規格化されている [9].

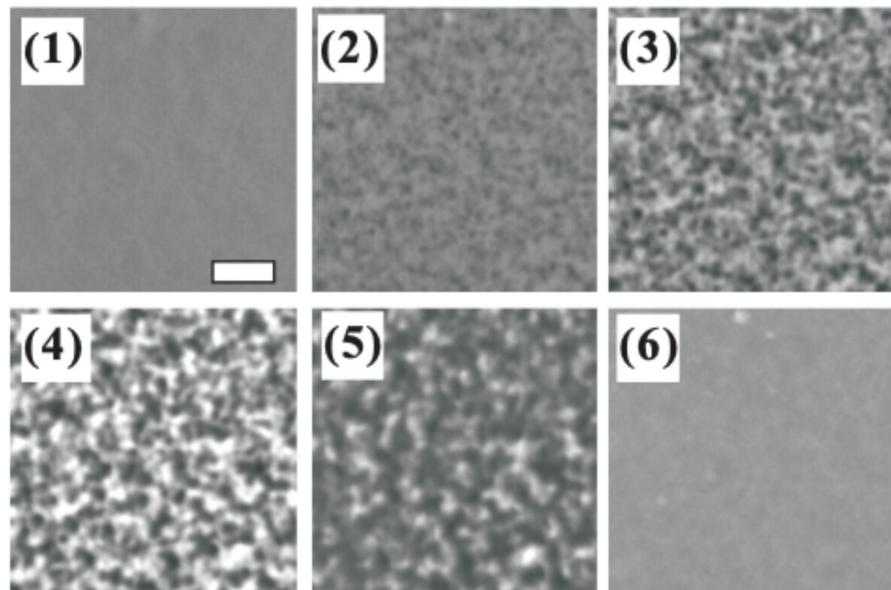


Figure 5: 212 K にクエンチしたときの転移の様子. (1) 75 min, (2) 90 min, (3) 120 min, (4) 150 min, (5) 210 min, (6) 440 min. スケールバーは 20 μm に対応 [7].

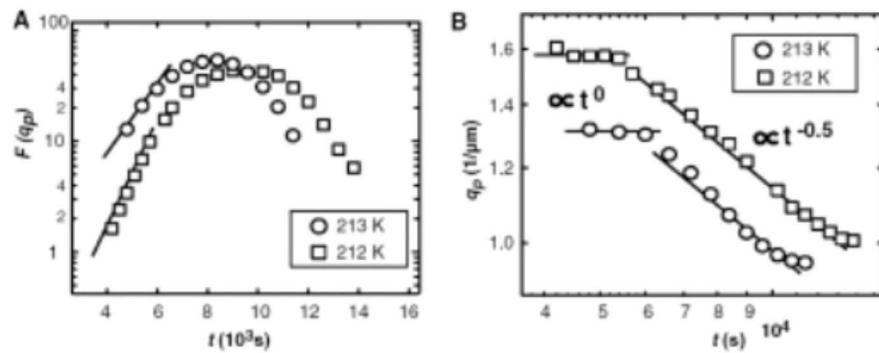


Figure 6: A : 散乱因子のピーク強度の時間変化, B : 散乱因子のピーク波数の時間変化 [7].

3.2.3 臨界現象

Cahn の線形領域のピーク波数から系の相関長 $\xi (= 1/\sqrt{2}q_p)$ を求めることができる。相関長の温度依存性を示したのが、図 7 である。

$$\xi = \xi_0 [(T_{SD} - T)/T]^{-\nu} \quad (83)$$

で fitting すると、 $\xi_0 = 60 \text{ nm}$, スピノーダル温度 $T_{SD} = 215.5 \text{ K}$, $\nu = 0.5$ であった。この $\nu = 0.5$ は平均場近似による計算と一致している。これまでの議論で平均場近似は周囲に多くの粒子があることが必須となっていることを述べたが、 $\xi_0 = 60 \text{ nm}$ と相関長が非常に長いために、平均場近似と一致したものと考えられる。

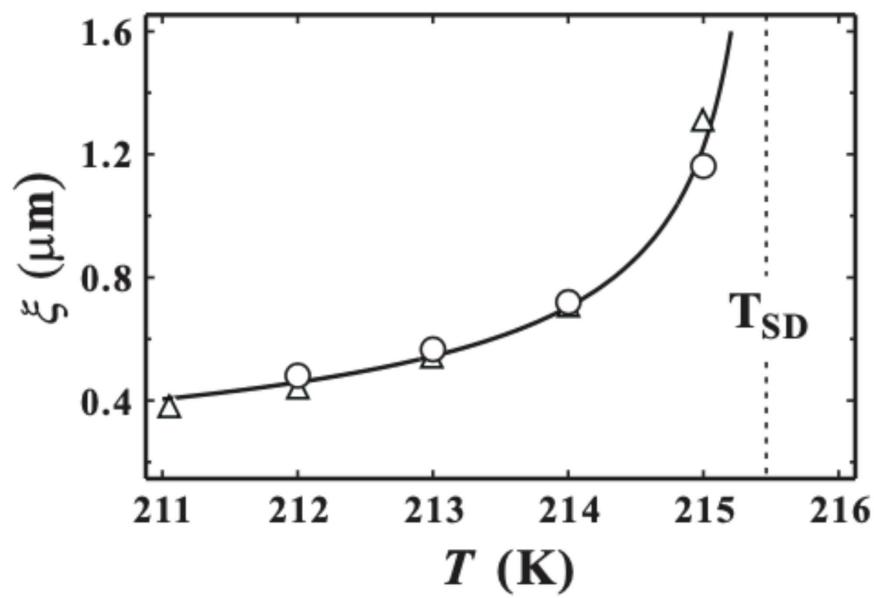


Figure 7: 相関長の温度依存性。スピノーダル温度に向かって発散している [7].

3.3 2秩序変数モデル

その後の研究によって、TPPのみならずn-ブタノール[10]においても液体液体転移が見つかり、同様のダイナミクスであることが報告されている。これは転移ダイナミクスは普遍的であり、現象論で記述できる可能性があることを示唆している。液体液体転移を記述するモデルとして2秩序変数モデルがあり、それについて紹介する。

通常、気体・液体のようなランダムな一様状態は密度という変数でユニークに記述されると考えられてきた。それに対し、相互作用のポテンシャルの複雑さ、例えば、球対称的なポテンシャルに加え、水素結合、共有結合に代表される異方的な相互作用の存在を反映して、液体といえども局所的には短距離秩序を持ち得る。液体の状態を表すには、密度(ρ)に加え局所安定化構造の数密度(S)という新たな秩序変数が必要であると考えたのが、「2秩序変数モデル」である[12]。

エネルギー E_j 、体積 v_j 、縮退度 g_j としたノーマルと局所安定構造との2準位系を考える。添字の定義として、 $j = \rho$ をノーマルな分子の数密度、 $j = S$ を局所安定構造の数密度とする。局所安定構造同士の相互作用 J を考慮に入れると、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} f &= U - T\sigma + [Sv_S + (1 - S)v_\rho]P \\ &= SE_S + (1 - S)E_\rho + JS(1 - S) + [Sv_S + (1 - S)v_\rho]P + \\ &\quad k_B T \left[S \ln \frac{S}{g_S} + (1 - S) \ln \frac{1 - S}{g\rho} \right] \end{aligned} \quad (84)$$

となる。よって、 S の平衡状態は $\partial f / \partial S = 0$ より、

$$\beta[-\Delta E + \Delta v P + J(1 - 2S)] + \ln \frac{g_\rho S}{g_S(1 - S)} = 0 \quad (85)$$

を満たす S である。ここで、 $\Delta E = E_\rho - E_S > 0$ 、 $\Delta v = v_S - v_\rho$ である。このモデルでは、局所安定構造が協同的に形成されることによって起こる局所安定構造の数密度が変化する相転移であるといえる。

スピノーダル温度における不安定極値を S_{SD} とする。 $S = S_{SD} + \delta S$ として、自由エネルギーを $S = S_{SD}$ まわりで展開すると、

$$f(\delta S) = \int dV \left[\frac{\kappa}{2} \delta S^2 + \frac{b_3}{3} \delta S^3 + \frac{b_4}{4} \delta S^4 + h \delta S \right] \quad (86)$$

$$\kappa = \frac{k_B T}{S_{SD}} (1 - S_{SD}) - 2J \quad (87)$$

$$b_3 = -\frac{k_B T}{2} \left[\frac{1}{S_{SD}^2} - \frac{1}{(1 - S_{SD})^2} \right] \quad (88)$$

$$b_4 = \frac{k_B T}{3} \left[\frac{1}{S_{SD}^3} - \frac{1}{(1 - S_{SD})^3} \right] \quad (89)$$

$$h = -\Delta E + P\Delta v + k_B T \left[\ln \frac{g_r ho}{g_S} + \ln \frac{S_{SD}}{1 - S_{SD}} \right] + J(1 - 2S_{SD}) \quad (90)$$

式85と式90、 $T = T_{SD}$ では $\partial^2 f / \partial S^2 = 0$ より

$$h = k_B \left[\ln \frac{g_r ho}{g_S} + \ln \frac{S_{SD}}{1 - S_{SD}} \right] (T - T_{SD}) \quad (91)$$

$$\kappa = \frac{k_B(T - T_{SD})}{2S_{SD}(1 - S_{SD})} \quad (92)$$

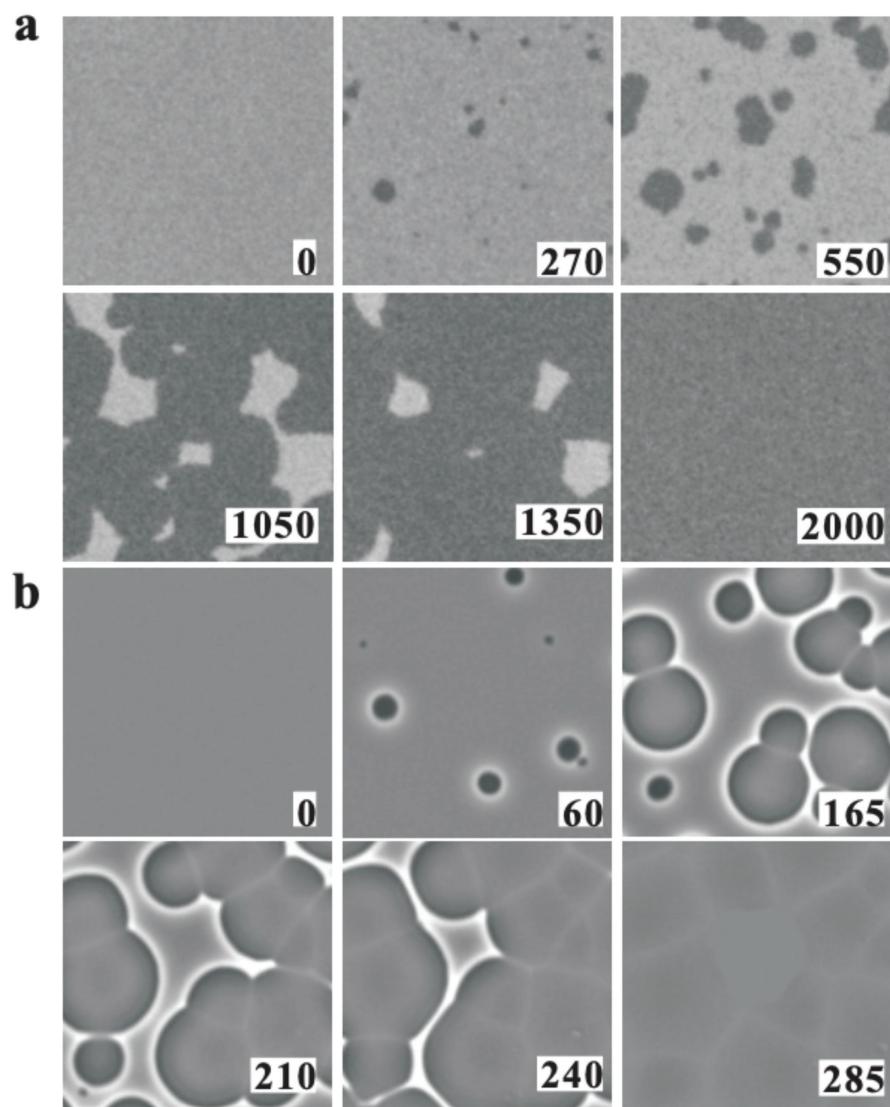


Figure 8: 核形成成長型 (a) シミュレーション結果. (b) 実験結果 [8].

となり、 δS の 2 次の係数の他に、外場 h に相当する係数にも温度依存性が入ってくる。

さらに密度の揺らぎを自由エネルギーに加えて、 ρ と S のカップリングを考慮すると、

$$f(\delta\rho, \delta S) = k_B T \int dV \left[\frac{\tau}{2} \delta\rho^2 + \frac{\kappa}{2} \delta S^2 + \frac{b_3}{3} \delta S^3 + \frac{b_4}{4} \delta S^4 + h \delta S + K_\rho (\nabla \delta\rho)^2 + K_S (\nabla \delta S)^2 + C \delta\rho \delta S \right] \quad (93)$$

となり、動的方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho = L_\rho \nabla^2 [\tau \delta\rho - K_\rho \nabla^2 \delta\rho + C \delta S] + \theta_\rho \quad (94)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta S = -L_S [\kappa \delta S + b \delta S^2 + b_4 \delta S^3 + h + K_S \nabla^2 \delta S + C \delta \rho] + \theta_S \quad (95)$$

となる (θ_j はランダム力)。

この式を用いて、数値シミュレーションを行うと、核形成成長型（図 8）、スピノーダル分解型（図 9）がほぼ同様な結果が得られ、後期過程の粗大化なども定量的に一致する結果が得られている。

4 結晶化

液体を融点以下にすると、過冷却液体とよばれる準安定状態を経て、結晶化する。单成分系、および、混合系における結晶化過程は物理の基礎として古くから研究されており、古典的な結晶化理論は確立されている [13]。半導体デバイスやタンパク質の結晶構造解析など良質な単結晶を得ることは必須であり、結晶化のメカニズムを正確に知ることは極めて重要である。古典論があるとはいえ、実際の系において、古典論では説明できない現象も多い。融点からある温度 T_a でアニールするよりも一度低温にしてから T_a にした方が結晶化しやすいことが経験的に多い。 T_a における構造緩和時間は結晶核が形成されるよりもずっと速いため、単純に考えるとすぐに同じ状態の液体になっていると考えられ、このようなヒステリシスは現れないはずである。物質によって、すぐに結晶化するもの、なかなか結晶化しないものがあり、過冷却液体の安定性についての議論や粘性が増大する理由など、様々な問題とも関わっている。ここでは、結晶化の古典論を説明し、古典論が破綻する系について解説する。

4.1 古典論

安定相の核を作るのに界面エネルギーと内部エネルギーの競合が起こる。核の大きさが小さいときには、界面エネルギーが内部エネルギーよりも大きくなり、安定核になれない。安定核になるには充分な大きさが必要となる。その最低限の大きさを臨界半径 R_c といい、その大きさの核を臨界核という。

球状の核が生成される場合を考える。半径 R 、単位面積あたりの結晶と液体の間の界面エネルギーを σ 、ギブズの自由エネルギー差を ΔG 、ヘルムホルツの自由エネルギーを F 、核形成エンタルピーを ΔH とする。界面エネルギーと内部のエネルギー利得から

$$F = -\Delta F \frac{4\pi}{3} R^3 + 4\pi\sigma R^2 \quad (96)$$

これが極大となる R_c とその時の F の値は、

$$R_c = \frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (97)$$

$$F_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G^2} \quad (98)$$

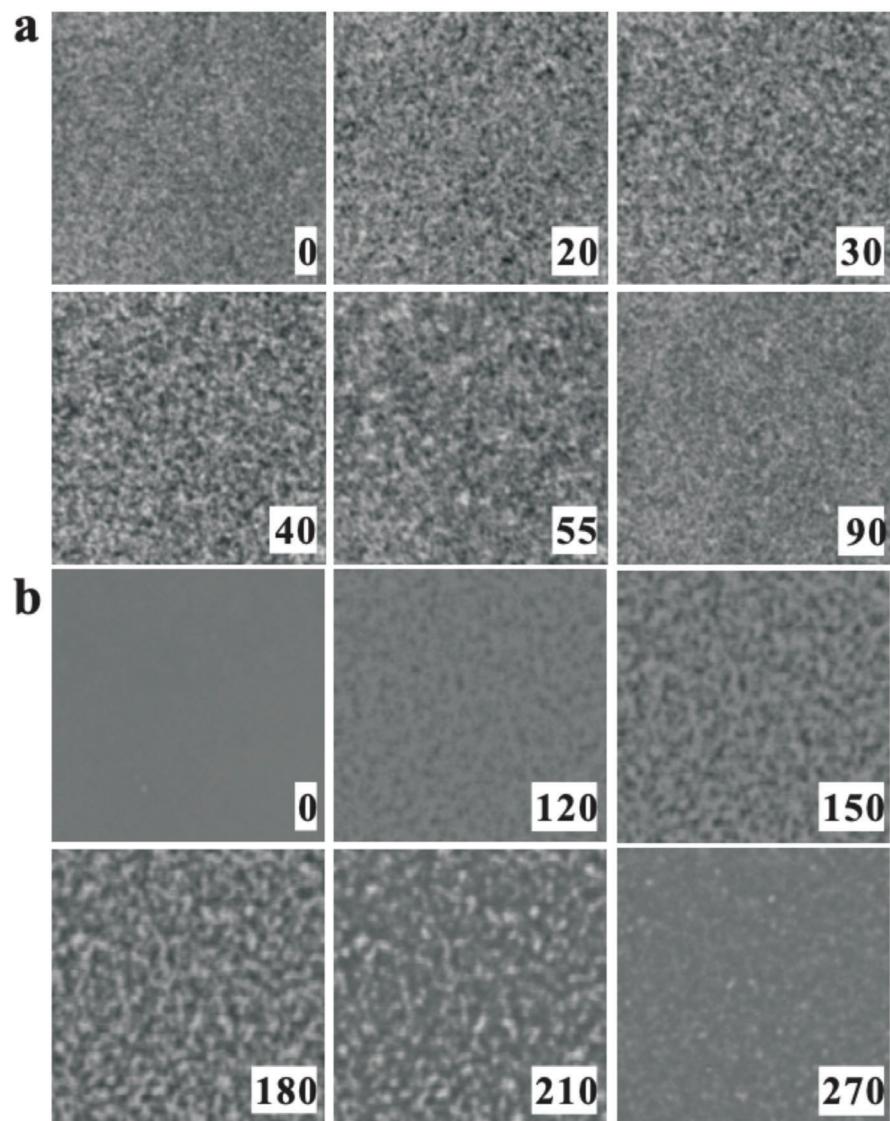


Figure 9: スピノーダル分解型 (a) シミュレーション結果. (b) 実験結果 [8].

となる。また、融点に温度が近い時、エントロピー差があまり変化しないと仮定できるところから、

$$\Delta G = \frac{T_m - T}{T_m} \Delta H \quad (99)$$

この式を F_c に代入すると、

$$F_c = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(T_m - T)^2 \Delta H^2} \quad (100)$$

よって、核形成頻度 J は、

$$J = J_0 \exp \left(-\frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(T_m - T)^2 \Delta H^2 k_B T} \right) \quad (101)$$

となる (J_0 は頻度因子)。

4.2 古典論の破綻

古典論の問題点は、母相である液体は (a) 液体から最終系である結晶に直接転移し、(b) 揺らぎを完全に無視した等方液体であることを仮定している。(a) については、現実には液体から最終系の結晶に直接転移するわけではなく、中間状態をいくつか経て最終系にたどりつくと考えられており、これは Ostwald ステップルールと呼ばれている。「中間状態とはどのような状態か?」については物質による部分もあるが、物質依存性は無視して定性的な議論をしたいと思う。(b) については、結晶の臨界核は非常に小さく、揺らぎの長さよりも小さい場合もあり得る。このような場合、平均的な状態量ではなく、局所的な状態量が結晶化に関係していく。

4.2.1 結晶化ダイナミクス

まず、液体から結晶化する時に、どのように結晶化していくかについて考えていく。ここでは、長距離の大きな揺らぎは考慮せず、揺らぎについては次の節で説明する。等方的な構造を持つ液体から秩序構造を持つ結晶への転移は、方位秩序と密度の両方が変化する。方位秩序と密度は同時に変化する必要はないため、これらは独立して変化することができる。液体は大きな体積弾性率をもち、非圧縮性となっている。つまり、ランダムのまま、密度を高くすることは難しい。一方、方位に関しては、局所的な配置換えで済むため、エネルギー障壁は小さいことが期待される。実際に、コロイドの結晶化過程のシミュレーションの結果は数多くあり、例えば、図 10 は結晶化過程における密度 ρ と方位秩序変数 Q_6 の存在確率を表している。等高線が密度に対して平行になっていることから、方位秩序変数が主に変化して行っていることがわかる[14]。圧縮性は構造に依存するため、圧縮しやすい構造に変形したのちに密度が変化するという 2段階的な結晶化が実際には起きていると予想される。

4.2.2 臨界点近傍の結晶化

先程の節では等方液体が非圧縮性を持っているときの話であったが、臨界点近傍では秩序変数の揺らぎは増大する。この秩序変数が結晶化核形成エネルギーに関わるととき、結晶化の核形成は一気に増大する。タンパク質溶液では、融点以下に液体液体相分離の共存線が

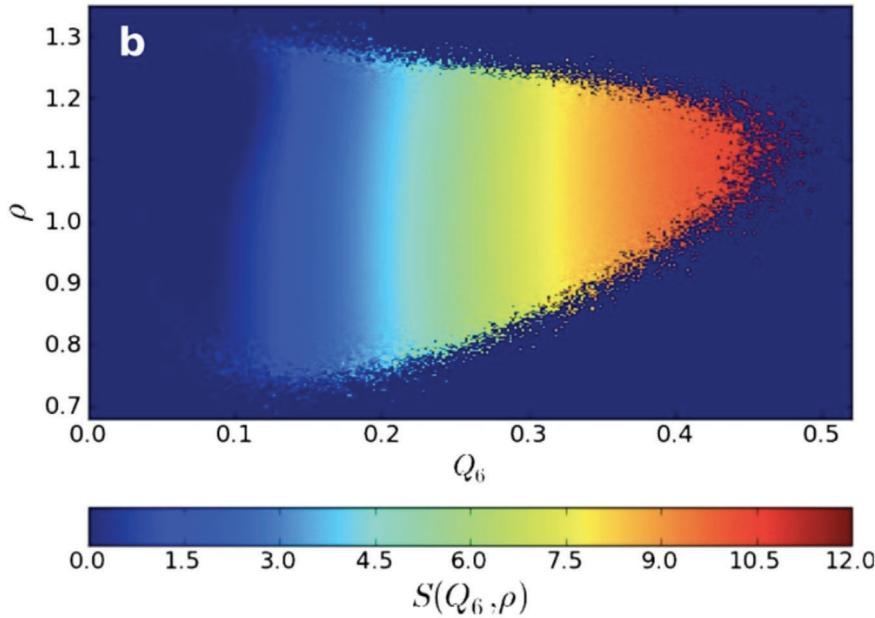


Figure 10: 結晶化過程における密度 ρ と方位秩序変数 Q_6 の存在確率. 等高線が密度に対して平行になっていることから、方位秩序変数が主に変化して行っていることがわかる [14].

あることがよくある. この臨界点近傍で、核形成エネルギーが低くなることが数値シミュレーションから得られている [15]. 結晶の界面が形成された時に、界面付近での秩序変数の空間変化はゆらぎの相関長に比例する. 臨界点近傍では結晶界面付近でなめらかに変化するため、界面エネルギーが著しく減少する¹¹. 実際に、リゾチームの実験においてスピノーダル温度に向かって結晶核形成頻度が増大している結果が得られている [16]. しかし、一方で揺らぎが大きくなりすぎると、タンパク質分子の移動性が減少し（粘性が増大し）、キネティックな影響で核形成頻度が減少する.

最近、TPP の液体液体転移を用いた研究が報告されている [17]. 液体液体転移も融点以下で起こる現象であり、タンパク質の相図と似ている. スピノーダル温度近傍 T_a で数分 (t_w) アニールし、 S の揺らぎを増大させた後に、昇温して結晶化温度 T_x で結晶化させるという手法を用いている. 図 11 は結晶核形成頻度 J の t_w 依存性である.

$$J(t_w) = J_S \exp[-b \exp(-t_w/\tau_S)] \quad (102)$$

$$J_S = \frac{k_n}{\tau_t} \exp[-\Delta G(S^{eq})/k_B T] \quad (103)$$

で fitting 可能であり、 S^{eq} は定常状態になったときの S の値である. この時、

$$b = [\Delta G(0) - \Delta G(S^{eq})]/k_B T \quad (104)$$

となり、 b は S のゆらぎによる結晶化エネルギーの差、 τ_S は S の揺らぎの成長時間となる.

さらに、 J_S の T_a 依存性を示したのが図 12 である. スピノーダル温度に向かって、結晶核形成頻度が数桁大きくなっていることがわかる. ここで、結晶化温度 T_x が同じであるため、式 101 の σ 以外のパラメータは全て等しいことから、 S の揺らぎによって σ が小さくなつたためと考えられる.

¹¹Cahn の臨界 wetting と呼ばれる.

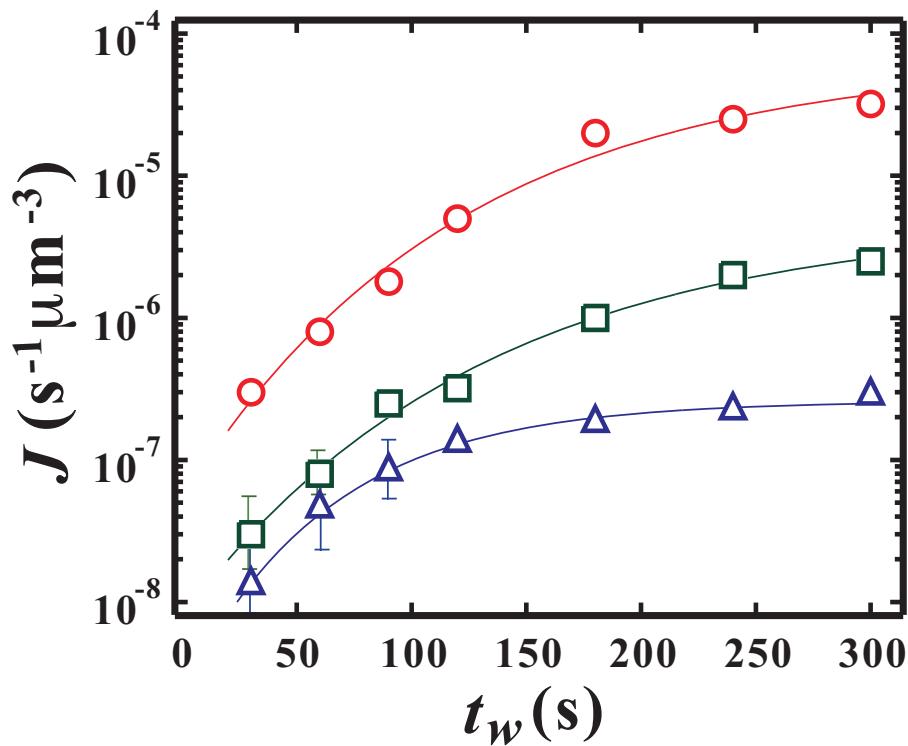
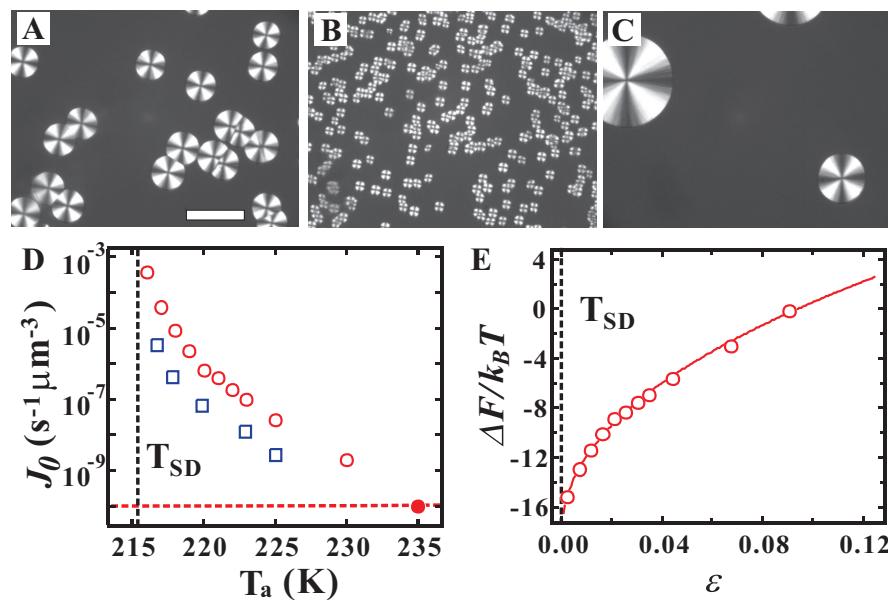


Figure 11: 結晶化頻度のアニール時間依存性 [17].

Figure 12: $T_a =$ (A) 220 K (B) 217 K, (C) 150 K のときの顕微鏡画像. スケールバーは 20 μm . (D) 結晶化頻度のアニール温度依存性. (E) S の揺らぎが存在したときの結晶核形成エネルギーの減少 [17].

5 最後に

今回、相転移ダイナミクスに着眼点をおいて、紹介してきた。相転移の研究の歴史自体は長く、わかってきてることも多い一方で、結晶化のような古典的な話ですら未解明な問題が残っている。最近では、非平衡現象を利用した Directional quenching による相分離は普遍性をやぶって様々なパターンを形成するなど、相分離自体にも新しい展開があり、まだまだ発展している分野である。今回紹介した相転移の他にもガラス転移やジャミング転移、非平衡現象の臨界的挙動など様々な転移現象が未解明なまま多く残っている。パーコレーション理論はゲルやカーボンナノチューブの電気伝導度と関わってくるし、生命科学の分野では細胞内の液体液体相分離が疾病疾患に重要になってきた。2成分対流では粘弾性相分離やシア誘起相分離が関わってくる。相転移や転移ダイナミクスはいろんな分野と関係してくるところが、非常に面白いと個人的には感じている。まだまだ知識が浅い著者なので、もっといろんな分野で関わっているのだろうと思う。読まれた方の研究にちょっとでも役に立つことを願って、締めの言葉とさせていただきます。

References

- [1] A. Onuki. *Phase Transition Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2002.
- [2] R. Shimizu and H. Tanaka. A novel coarsening mechanism of droplets in immiscible fluid mixtures. *Nat. Commun.*, Vol. 6, p. 7407, 2015.
- [3] P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell, and P. F. McMillan. *Science*, Vol. 275, p. 322, 1997.
- [4] O. Mishima and H. E. Stanley. *Nature*, Vol. 396, p. 329, 1998.
- [5] Y. Katayama, T. Mixutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi. *Nature*, Vol. 403, p. 170, 2000.
- [6] T. Morishita. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, p. 105701, 2001.
- [7] R. Kurita and H. Tanaka. Critical-like phenomena associated with liquid-liquid transition in a molecular liquid. *Science*, Vol. 306, pp. 845–848, 2004.
- [8] R. Kurita and H. Tanaka. Phase-ordering kinetics of the liquid-liquid transition in single-component molecular liquids. *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, p. 204505, 2007.
- [9] R. Kurita and H. Tanaka. Kinetics of liquid-liquid transition of triphenyl phosphite. *Phys. Rev. B*, Vol. 73, No. 104202, 2006.
- [10] R. Kurita and H. Tanaka. On the abundance and general nature of the liquid-liquid phase transition in molecular systems. *J. Phys.:Condens. Matter*, Vol. 17, No. L293-L302, 2005.
- [11] I. Cohen, A. Ha, X. Zhao, M. Lee, and D. Kivelson. *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, p. 8518, 1996.
- [12] H. Tanaka. General view of a liquid-liquid phase transition. *Phys. Rev. E*, Vol. 62, pp. 6968–6976, 2000.

- [13] 斎藤幸夫. 結晶成長. 裳華房, 2002.
- [14] J. Russo and H. Tanaka. The microscopic pathway to crystallization in supercooled liquids. *Sci. Rep.*, Vol. 2, p. 505, 2012.
- [15] D. Frenkel P. R. ten Wolde. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Science*, Vol. 109, pp. 1975–1978, 1997.
- [16] O. Galkin and G. Vekilov. Control of protein crystal nucleation around the metastable liquid–liquid phase boundary. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 97, pp. 6277–6281, 2000.
- [17] R. Kurita and H. Tanaka. Drastic enhancement of crystal nucleation in a molecular liquid by its liquid–liquid transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 116, pp. 24949–24955, 2019.