

### 第3章 状態図と相変態の基礎

#### 3-1 平衡状態図に関するコメント

合金における平衡状態図は通常、定圧において、合金の各相が安定に存在する、組成および温度範囲を定量的に示した図である。材料の種類は工学的に主に、金属、セラミクス、および高分子に分類されるが、平衡状態図のデータは、合金の分野が質・量ともに最も進んでいる。なぜならば金属は平衡という概念が考慮しやすい材料であるからである。例えば、セラミクスの場合、融点は非常に高温であり、金属の凝固のように融液の状態を通常の製造プロセスとして議論することはほとんどない。さらに固体のセラミクスでは、高温であっても金属に比較して原子の拡散が非常に遅い。これは、実験的に平衡に到達するまでに極めて長時間を要することになり、非平衡や準安定状態を扱う場合が日常的に大半であることを意味する。したがって、セラミクスでは化合物形成の化学反応を扱う化学熱力学が主として発展し、平衡状態図は実用的に金属分野ほどには利用されていないように思われる。一方、高分子では、状態図は例えばポリマーアロイやポリマーブレンドの相安定性を表す図ということになるが、もともとポリマーの分子量は、数万程度は当たり前であり、ポリマーアロイにおける分子の配置エントロピーは、金属の場合に比較して、 $(1/\text{分子量})$  になり非常に小さい。さらにポリマーアロイにおけるポリマー同士の結合は分子間力による結合であるので、金属結合やイオン結合に比較して極めて小さい。すなわちポリマーアロイの状態図における相安定性は、非常に弱い内部エネルギーと非常に小さいエントロピーの極めて微妙なバランスの上に成り立っている。さらにポリマーでは温度変化に対する体積変化（膨張・収縮）が金属の場合のように無視できないので、これが内部エネルギーの変化に大きく影響する（したがって、ポリマーアロイにおける状態図計算では、常に状態方程式も同時に利用される[状態図の設定条件である温度  $T$  と圧力  $P$  から、体積  $V$  を定めるため]）。つまりポリマーアロイでは、例えば外力等の外部エネルギーの影響によって、容易に平衡状態図そのものが変化してしまう（外力の仕事と相変態の化学的駆動力がほぼ同じオーダー）。したがって、ポリマーアロイでは平衡状態図を実験的に確定する事自体がまず困難であり、かつ明確に決めることが出来たとしても、もの造りのプロセス条件で、その平衡状態図自身が変わってしまうのであるから、平衡状態図から得られる恩恵は少ない。このことがポリマーアロイもしくはポリマーブレンドの分野において、なかなか平衡状態図のデータベースが進展しない理由でもある。その点、金属の分野は、以上説明したセラミクスやポリマーにおける状態図の困難な点が存在しないので、平衡状態図の分野が大きく発展したと考えられる。

以下では、基本的に合金の平衡状態図に関して議論を進める。状態図の読み方等に関しては、すでに多くの教科書（例えば文献(1)(2)）が入手できるので、ここでは説明しないが、状態図の幾何学について、2点だけコメントしておく。

(1) 状態図の $(N+1)$ 相共存領域は、かならず  $N$  相共存領域で囲まれている( $N$ : 自然数)。

(2) 相律は、 $f = 2 + c - p$  である。 $f$ は自由度、 $c$ は成分数、および  $p$  は相の数である。

(覚え方として、“2人の自由度は、自動車(car)により増加するが、(携帯)電話(phone)で減少する”と覚えておこう。)

#### 3-2 平衡状態図と化学的自由エネルギーの関係

状態図の議論において最も有益な点は、化学的自由エネルギーと状態図の関係を定量もしくは定性的に把握できる点にある。これによって平衡状態のみならず、準安定状態や相変態の考察が可能となる。化学的自由エネルギー関数の詳細については5章で説明するが、ここでは、平衡状態図と化学的自由エネルギーの関係を理解するために1つの例題を解いてみよう。

【例題】A-B 2成分系を考える。AとBの結晶構造は同じで同素変態は起こらないものとする。またAとBの融点は等しく  $T_m^A = T_m^B = 1000(\text{K})$  とする。液相と固相の化学的自由エネルギー関数は正則溶体近似にて表現できるとし、液相および固相における相互作用パラメータを、それぞれ  $\Omega_L = 0(\text{J/mol})$  および  $\Omega_S = 10000(\text{J/mol})$  と置く。融解のエントロピー変化はAおよびBとも等しく  $\Delta s_f = 10(\text{J/mol}\cdot\text{K})$  とする。以上の条件から平衡状態図の概形を推定せよ。また融点を

$T_m = T_m^A = T_m^B = 600(\text{K})$ にした場合についても同様に平衡状態図の概形示せ。

【解答】液相と固相の化学的自由エネルギー関数は、それぞれ

$$G_L = \Delta s_f(T_m^A - T)c_A + \Delta s_f(T_m^B - T)c_B + \Omega_L c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

$$G_S = \Omega_S c_A c_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

と与えられる。 $T$ は温度、 $R$ は気体定数、 $c_X$ は成分  $X$  のモル分率である。例えば  $c_A = 1$  では、 $G_L - G_S = \Delta s_f(T_m^A - T)$  であり、 $T > T_m^A$  で  $G_L - G_S = \Delta s_f(T_m^A - T) < 0$  となって、液体状態がエネルギー的に安定であることがわかる。

まず、液相と固相の自由エネルギー曲線の交点について考えてみよう。交点であるから、 $G_L = G_S$  と置いて、

$$\Delta s_f(T_m^A - T)c_A + \Delta s_f(T_m^B - T)c_B + \Omega_L c_A c_B = \Omega_S c_A c_B$$

$$(\Omega_S - \Omega_L)c_A c_B + \Delta s_f(T - T_m^A)c_A + \Delta s_f(T - T_m^B)c_B = 0$$

$$(\Omega_S - \Omega_L)c_A c_B + \Delta s_f(T - T_m) = 0$$

$$\therefore (\Omega_S - \Omega_L)c_A c_B + \Delta s_f T_m (\tau - 1) = 0$$

である。 $\tau$  は融点で規格化した温度  $\tau \equiv T/T_m$  である。さらに  $c_B = c$ 、 $c_A = 1 - c$  と置き、また定数に数値を代入すると、

$$10000c(1 - c) + 10 \times 1000(\tau - 1) = 0$$

$$c(1 - c) + \tau - 1 = 0$$

$$c^2 - c + 1 - \tau = 0$$

$$\therefore c = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4(1 - \tau)}}{2}$$

を得る。 $\tau > 1$  (温度が融点以上) では、解の  $c$  が ( $0 \leq c \leq 1$ )

の外に出てしまうので、物理的に意味のある解ではなくなる。 $\tau < 0.75$  では解が虚数になる。したがって、( $0.75 \leq \tau \leq 1$ ) すなわち ( $750 \leq T \leq 1000$ ) にて解は物理的に意味のある実数解を持つ。特に  $\tau = 0.75$ 、 $\therefore T = 750(\text{K})$  において重根になり、その時の濃度は  $c = 0.5$  である。これより、液相線と固相線は図 3-1 のようになる。

次に固相の相分離について考えてみよう。固相の化学的自由エネルギー関数の相互作用パラメータが正の値であるので、この固相は低温で相分離を起こし、絶対 0K で完全に A と B に分かれる。2 相領域の頂上の温度  $T_c$  は、以下のように計算される。 $T_c$  は組成  $c = 0.5$  においてスピノーダル領域を外れる温度に対応するので ( $c = 0.5$  となる理由は相互作用パラメータが定数であるため)、この温度は、固相の化学的自由エネルギーの濃度に対する 2 階微分が  $c = 0.5$  にて負から正に移り変わる点に相当する。固相の化学的自由エネルギーの濃度に対する 2 階微分は、

$$\frac{\partial^2 G_S}{\partial c^2} = -2\Omega_S + \frac{RT}{c(1 - c)}$$

であるので、 $c = 0.5$  にて  $\partial^2 G_S / \partial c^2 = 0$  とおいて、

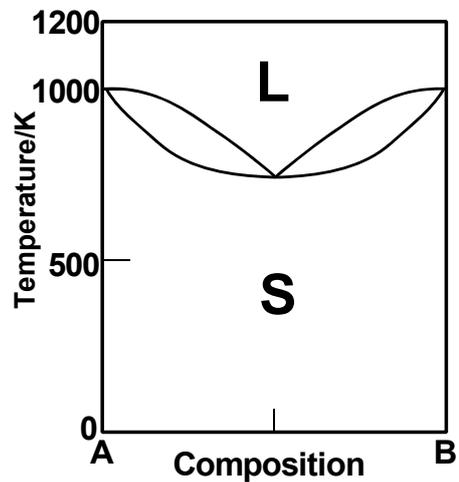


図 3-1 A-B 2 成分系の平衡状態図

$$-2\Omega_s + 4RT_c = 0, \quad \therefore T_c = \frac{\Omega_s}{2R}$$

を得る。  $\Omega_s = 10000(\text{J/mol})$  を代入して、 $T_c = 601(\text{K})$  となる。したがって、最終的な平衡状態図は、図 3-2 となる。

融点が  $T_m = T_m^A = T_m^B = 600(\text{K})$  の場合は、各自、確認して見ていただきたい。共晶の状態図になるはずである。

### 3-3 相転移の分類について<sup>(3)-(5)</sup>

ここではランダウ理論に基づき、1次相転移と2次相転移の本質について解説したい。合金の相状態には、スピノーダル分解、マルテンサイト変態、磁気変態、その他、種々の相状態の種類があるが、多変数系の熱力学を対象とした場合、種々の変数の変化に対する相状態挙動の本質を見失わずに議論を進めるには、1次相転移と2次相転移の相違を正確に理解しておくことが肝要である。

まず通常の相転移の教科書では、1次相転移と2次相転移の定義として、

**1次相転移**：自由エネルギー関数を温度で微分した場合、関数は1階微分で不連続になる。

**2次相転移**：自由エネルギー関数を温度で微分した場合、関数は2階微分で不連続になる。

が採用されている。もう少し物理的に表現すると、自由エネルギーの温度による1階微分の主要部分はエントロピーであるので、1次相転移はエントロピーが相転移に伴い不連続に変化する場合であり、2次相転移はエントロピーが連続に変化する場合に対応する。以上のことは図 3-3 のグラフを用いて説明される場合が多い。図 3-3 のグラフは縦軸が自由エネルギー、横軸が温度で、高温側にて  $\alpha$  相が安定であり、温度低下に伴い、 $T_0$  で  $\beta$  相へと相転移する場合である。図 3-3 の a) が1次相転移に対応し、 $T_0$  においてグラフの傾きすなわちエントロピーが不連続に変化している。一方 b) の2次相転移では、温度の低下に伴い曲線は勾配を連続的に変化させつつ  $\alpha$  相から  $\beta$  相へと移り変わる（正確には図 b) は2次以上の高次相転移に対応）。

1次相転移と2次相転移の相違はエントロピーの不連続性にあるが、より明確なイメージとしては、相転移時にエネルギー障壁が存在するかどうかを判断基準とした方が理解しやすい。すなわち、2次相転移ではエントロピーは連続的に変化するので、エントロピーに起因するエネルギー障壁は現れない。しかし1次相転移では相転移時にエントロピーが不連続となり、エネルギー保存則から、この不連続分のエントロピーを補償するためにエネルギー障壁が出現する。相転移が凝固であれば、これが潜熱  $L$  に対応し、結晶変態であれば転移熱に対応する。例えば  $\alpha$  相と  $\beta$  相の自由エネルギーを、それぞれ  $F^\alpha = E^\alpha - TS^\alpha$  および  $F^\beta = E^\beta - TS^\beta$  と置くと、 $T = T_0$  で  $F^\alpha = F^\beta$  であるので、

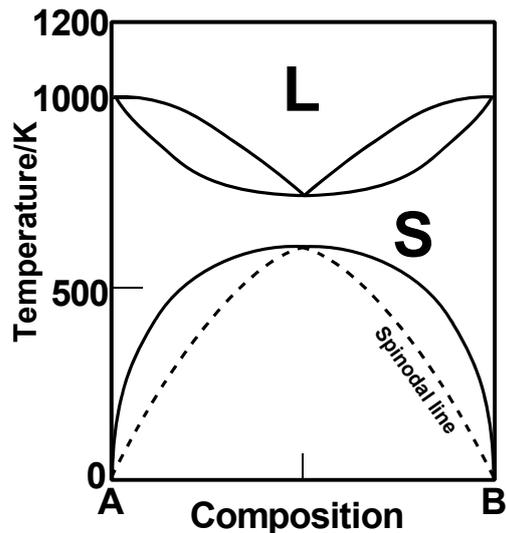


図 3-2 A-B 2 成分系の平衡状態図

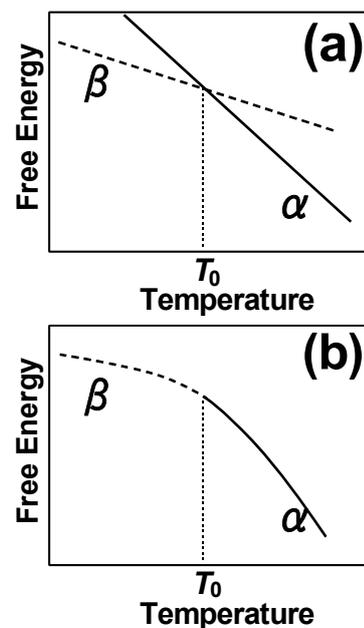


図 3-3 1次相転移(a)と2次相転移(b)の説明図

$$E^\alpha - T_0 S^\alpha = E^\beta - T_0 S^\beta$$

$$\therefore L = T_0(S^\alpha - S^\beta) = E^\alpha - E^\beta$$

となる。つまり潜熱や転移熱は、エントロピーの不連続性を補い、エネルギー保存則を成立させるために出現する過剰エネルギーと言う事が出来る。

以上から、相転移の際に何らかのエネルギー障壁が存在する場合は、1次相転移で、エネルギー障壁が存在しない場合は2次相転移に対応することになる。図3-4はこの両者における自由エネルギー変化を模式的に表現した図で、横軸が相転移を記述する秩序変数  $s$ 、縦軸が自由エネルギーである。図の上側の曲線から下に向かって、温度低下に伴う自由エネルギー曲線の変化を表している。

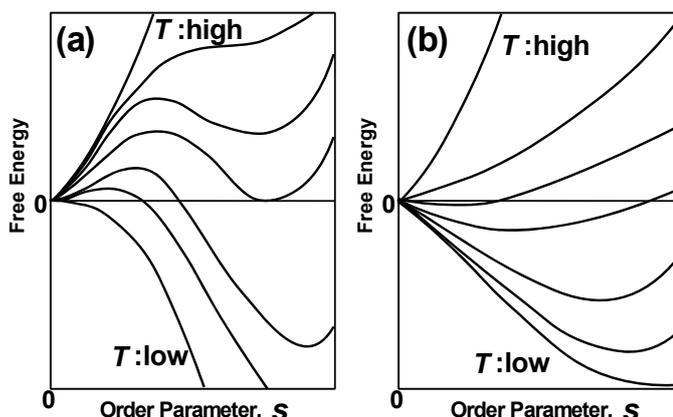


図3-4 1次相転移(a)と2次相転移(b)における自由エネルギーの秩序変  $s$  および温度依存性

さらに、温度  $T$  と  $s$  の2軸を持った自由エネルギー曲面としては、図3-5となる。基本的に1次相転移と2次相転移は、この3次元の自由エネルギー曲面を基礎に理解すると良い。

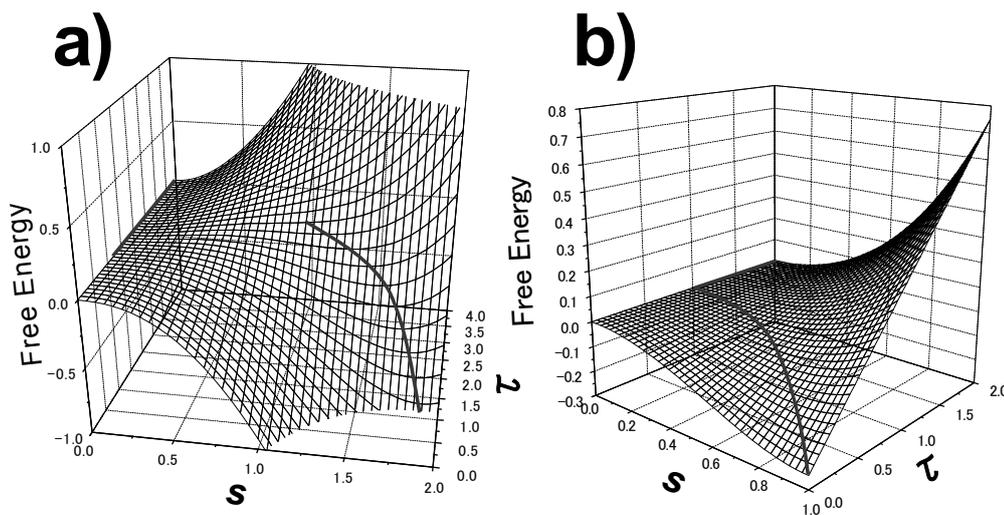


図3-5 1次相転移(a)と2次相転移(b)における自由エネルギーの秩序変  $s$  および温度  $T$  依存性 (図では温度  $T$  は規格化温度  $\tau$  にて表現してある)

### 3-4 相変態・組織形成の特徴

さて、相転移点において、エネルギー障壁がある場合とない場合で、相転移時の組織はどのように変化するのであろうか。これを模式的に表現した図が図3-6である。 $\alpha$ 相から $\beta$ 相への相転移を考え、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相をそれぞれ白および黒にて表現し、黒さの度合いが秩序変数  $s$  の値に対応するとしよう。2次相転移は(a)→(b)→(c)のように変化し、1次相転移では、(a)→(d)→(f)→(c)のように変化する。図3-4や図3-5にみるように、2次相転移では相転移の途中にエネルギーの山が存在しないので、 $\alpha$ 相は全体として同時に変態を開始し、(a)白→(b)灰色→(c)黒のように連続的に $\beta$ 相へ至ることができる。一方、1次相転移では、途中にエネルギーの山が存在するので、もし(a)白→(b)灰色→(c)黒のように変化すると、一旦、材料全体のエネルギーが増加することになる。相変態は、

自由エネルギーが最も効率よく減少するように進行すると考えられるので、1次相転移では、(a)白→(b)灰色→(c)黒のパスを選択することではなく、(a)→(d)→(f)→(c)のようにβ相の核形成を通し、その核が成長することによって相転移が進行する。この場合、エネルギーの山はα相とβ相の界面部分のみに集約される。つまり、エネルギーの高い部分を界面に局所化させることによって、系全体としてエネルギーが効率的に減少するように相転移が進行する場合は1次相転移なのである。したがって、1次相転移では、必ず界面が存在することになる。

通常、拡散相分解は全て1次相転移（平衡状態図に沿った相分解パスを考慮するため）に分類されるが、スピノーダル分解などは、以上の議論からは、むしろ2次相転移として分類した方が良いのかもしれない。少なくとも、相分解量を秩序変数に取れば、スピノーダル分解は2次相転移で、核形成-成長型の相分解が1次相転移となるだろう。

以上から、相転移・相変態・組織形成を連続体モデルで記述し、何らかの秩序変数にて自由エネルギーを表現した場合、ある相（もしくは組織）から別の相（もしくは組織）へ変化する際、エントロピーに不連続性があるかどうかを見極めることが、組織形成の本質的特徴を理解する上で非常に大切である。なおここではエントロピーという言葉をやや広い意味にて解釈している。すなわち、相変態・組織形成における、何らかの支配体積の変化や幾何学的構造・形態変化に伴うエントロピー変化を意味している。

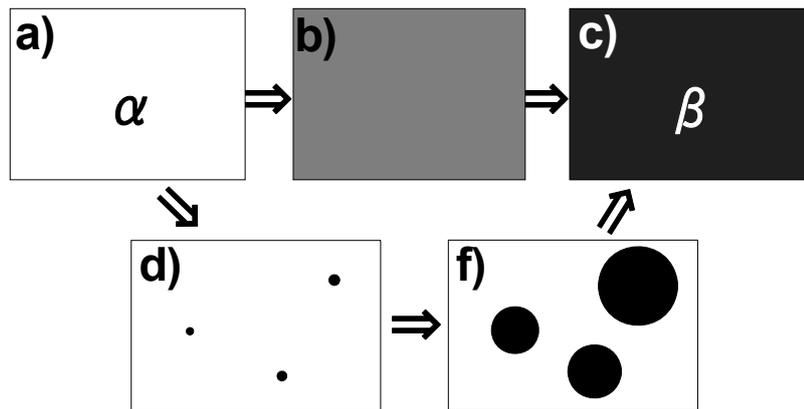


図 3-6 1次相転移と2次相転移における相変態挙動の模式図

## 参考文献

- (1) 三浦憲司、福富洋志、小野寺秀博：「見方・考え方 合金状態図」,(2003), オーム社
- (2) 阿部秀夫：「金属組織学序論」,(1979), コロナ社
- (3) 藤田英一：「金属物理」,(1996), アグネ技術センター
- (4) 中野藤生、木村初男：「相転移の統計熱力学」,(1988), 朝倉書店
- (5) 中村輝太郎：「強誘電体と構造相転移」,(1988), 裳華房

\*\*\*\*\* 参考 \*\*\*\*\*

### 1. 古典的核形成理論

ここでは古典的核形成理論について説明し、その仮定および適用限界等を明確にする。

#### 1-1 Becker の核形成理論

Volmer と Weber による気相からの凝縮相の核形成理論を、2成分系における均一核形成に拡張した理論である。この理論は、比較的高温で有効な理論である。まず、モデルの設定条件として

- (1) エンブリオの組成と構造が常に安定相の組成と構造に等しい。
- (2) 全エネルギーを変化させる変数は核サイズのみ
- (3) 2成分系を仮定

である。また使用パラメータは以下のものである。

- $N$  : 全原子数  
 $n$  : エンブリオ内の原子数

- $f$  : エンブリオの体積分率(=  $n / N$ )  
 $c_0$  : 平均組成  
 $c_m$  : 地相の組成  
 $c_p$  : 析出相の組成  
 $v_a$  : 原子体積  
 $V$  : 全体積  
 $V_p$  : エンブリオの体積  
 $z$  : 配位数  
 $W$  : 原子間交換エネルギー  
 $K_i$  : 形状因子  
 $\gamma_s$  : 界面エネルギー密度

新相形成に伴う化学的自由エネルギー変化（体積  $V$  当たり）は、

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= v_a [nG(c_p) + (N - n)G(c_m) - NG(c_0)] \\
 &= Nv_a [G(c_p)f + G(c_m)(1 - f) - G(c_0)] \\
 &= V[G(c_p)f + G(c_m)(1 - f) - G(c_0)]
 \end{aligned} \tag{1}$$

にて与えられる。ここで析出粒子の体積分率は

$$f = \frac{c_0 - c_m}{c_p - c_m} \tag{2}$$

で、 $V_p = Vf$  の関係が成立する。 $\Delta G$  を析出核単位体積当たりのエネルギー変化量に換算すると、

$$\begin{aligned}
 \Delta G_p &= \frac{\Delta G}{V_p} = \frac{1}{f} [G(c_p)f + G(c_m)(1 - f) - G(c_0)] = G(c_p) - G(c_m) - \frac{G(c_0) - G(c_m)}{f} \\
 &= G(c_p) - G(c_m) - (c_p - c_m) \frac{G(c_0) - G(c_m)}{c_0 - c_m} \cong G(c_p) - G(c_m) - (c_p - c_m) \left( \frac{\partial G}{\partial c} \right)_{c_0}
 \end{aligned} \tag{3}$$

である。また析出粒子の界面エネルギーは、

$$E_{surf} = Sz(c_2 - c_1)^2 W = S\gamma_s \tag{4}$$

と与えられる。界面エネルギー密度は、 $\gamma_s = z(c_2 - c_1)^2 W$  である。任意形状を有する新相の体積および表面積は、それぞれ一般的に

$$V_p = K_1 r^3 \quad S = K_2 r^2 \tag{5}$$

と表現できるので、核形成に伴う全エネルギー変化量は、

$$\Delta G_T = -V_p \Delta G_p + E_{surf} = -\Delta G_p K_1 r^3 + \gamma_s K_2 r^2 \tag{6}$$

にて与えられる。また臨界核は、

$$\frac{\partial \Delta G_T}{\partial r} = -3\Delta G_p K_1 r_c^2 + 2\gamma_s K_2 r_c = 0, \quad \therefore r_c = \frac{2\gamma_s K_2}{3\Delta G_p K_1} \quad (7)$$

と与えられる。この理論は、析出核がいかなるサイズであろうとも濃度的にシャープな界面を有すると仮定されているので、拡散相変態の核形成のごく初期（数十原子の集合したクラスター形成）に適用することはできない。また析出核の濃度という概念は、それ自体が、析出核がその濃度を定義できるだけの大きさを有することを暗黙の内に仮定していることになる。もしくは、濃度を多数のエンブリオにおける個々の濃度のアンサンブルと定義すれば、この核形成理論は核形成の素過程解析には無力になり、単に核形成頻度のみを扱う理論にすぎなくなる。臨界核という概念自体は非常に有益であり、核形成の速度論に対する統計的な解析には貢献するが、核形成の素過程については全く議論することができない。

## 1-2 Borelius の核形成理論

この理論の前提条件は、以下のようなものである。

- (1) エンブリオのサイズは常に一定
- (2) 全エネルギーを変化させる変数はエンブリオの組成のみ
- (3) 界面エネルギーは省略
- (4) 2成分系を仮定

したがって、この理論は比較的低温で有効である。析出核単位体積当たりの化学的自由エネルギー変化は、Becker の理論の場合と同様に、

$$\Delta G_p = G(c_p) - G(c_m) - (c_p - c_m) \left( \frac{\partial G}{\partial c} \right)_{c_0} \quad (8)$$

となる。ここでは、界面エネルギーを省略しているため、全エネルギー変化量は、

$$\Delta G_T = -V_p \Delta G_p \quad (9)$$

にて与えられる。Borelius の核形成理論では、核のサイズが固定され、析出核の濃度を変数としているので、界面エネルギーは常に定数となり省略しているのである。また、基本的に核のサイズが固定されているので、Borelius の核形成理論における臨界核というのは、核の臨界サイズではなく、当然ながら核の臨界濃度である。

核の濃度変化に対し、連続的にエネルギーが減少する合金組成は、スピノーダル分解が生じる組成領域である。核形成-成長型分解領域では、析出核が形成される場合、核濃度の上昇に伴い、いったん化学的自由エネルギーが上昇しある所から下降する。このエネルギーの山を与える濃度が臨界濃度である。

Borelius の核形成理論も Becker の理論の場合と同じように、核の濃度という概念を使用しているため、同様の適用限界が存在する。

## 1-3 Hobstetter の核形成理論

これは、Becker と Borelius の理論の組み合わせである。すなわち、核のサイズと濃度を変数とした場合の核形成理論である。変数が2変数になったことから、自由度が増えたわけであるから、先の2理論よりもさらにエネルギーの低い核形成パスが存在することになる。したがって、Hobstetter の核形成理論における核形成パスは、Becker と Borelius の理論とは異なったものとなる。しかし、核の臨界サイズや臨界濃度は依然として存在し、定性的な議論としては、先の2理論と同じ適用限界を持つ。

## 1-4 Cahn-Hilliard の核形成理論

これは、通常、古典的核形成理論には含まれないが、あえて、この分類の中で説明する。この理論は、濃度勾配エネルギーの概念を導入することによって、析出核は濃度的に Diffuse した界面を有することを許容し、前述の核形成モデルにおける濃度的にシャープな界面の仮定を取り除いた理論である。系の全自由エネルギー

$$F = \int_V \left[ f'(c) + \kappa \left( \frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dV \quad (10)$$

と表現され、析出相の平衡濃度プロファイルは、上式の変分から、

$$2\kappa \nabla^2 c + \frac{\partial \kappa}{\partial c} (\nabla c)^2 = \frac{\partial f'}{\partial c} - \left( \frac{\partial f'}{\partial c} \right)_{c_0} \quad (11)$$

を満たすように与えられる。

核形成理論におけるこの理論の最も斬新な点は、界面エネルギーに起因するエネルギー障壁を限りなく 0 に近づけるパスの存在を明らかにした点である。すなわち、核の濃度変化に伴う化学的自由エネルギー変化がマイナスである限り、核サイズを大きくし、界面濃度勾配を緩やかにしていけば、あるサイズ以上でかならず核形成の全エネルギー変化は、マイナスとなり自発的に核形成は進行することになる。したがって、この理論はスピノーダル分解領域ならば、核形成は、自由エネルギーの活性化障壁を通過することなく進行できることを示したのである。

したがって、この理論以降、核形成理論は、原理的に核形成-成長型分解領域（化学的自由エネルギー自体にエネルギー障壁が存在する場合：Borelius の核形成理論参照）における新相形成過程の解析に重点を向けることになる。

## 2. 核形成における Becker と Döring の解析[参考；斎藤良行：「組織形成と拡散方程式」, (2000), コロナ社]

核形成の速度論について、Becker と Döring の解析について説明する。核形成の速度論に関する基本概念は以下のようにまとめられる。クラスターサイズの確率密度分布を  $n(l, t)$  空間における確率流を  $J(l, t)$  とする。

- (1) 全てのクラスターのサイズが非常に小さいごく初期では、クラスターサイズは平衡分布  $n_0(l)$  に従う(少なくとも全てのクラスターが臨界サイズ以下である場合)。
- (2) 臨界サイズのクラスター形成が支配的になることによって、クラスターサイズ分布は定常分布  $n_s(l)$  を有する(時間→無限大の極限)。この時  $J$  は  $J_s = \text{const.}$  (サイズ  $l$  に依存しない定数)となる。
- (3) 緩和時間を考慮することによって、 $J_s = \text{const.}$  に行き着くまでの確率流  $J(t)$  の時間発展が記述できる。ただし、 $J_s$  を基準に式が設定されるために、 $J$  の  $l$  依存性は考慮されない。

以上の内(1)は仮定である。(2)は(1)の仮定の下、フォッカー・プランク方程式から導かれる。(3)もフォッカー・プランク方程式に矛盾しないように設定される。

簡単に臨界サイズ  $l_c$  についてまとめておこう。サイズ  $l$  の 1 個のクラスターのエネルギーを

$$\varepsilon(l) = \alpha_0 l^{2/3} - \beta_0 l$$

と記す。これより  $l_c$  は、

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial l}\right)_{l_c} = \frac{2}{3} \alpha_0 l_c^{-1/3} - \beta_0 = 0, \quad \frac{1}{l_c^{1/3}} = \frac{3\beta_0}{2\alpha_0}, \quad \therefore l_c = \left(\frac{2\alpha_0}{3\beta_0}\right)^3$$

と計算される。また  $l = l_c$  の時のエネルギー障壁の大きさは、

$$\varepsilon(l_c) = \alpha_0 \left(\frac{2\alpha_0}{3\beta_0}\right)^2 - \beta_0 \left(\frac{2\alpha_0}{3\beta_0}\right)^3 = \left(\frac{2\alpha_0}{3\beta_0}\right)^2 \left\{ \alpha_0 - \beta_0 \left(\frac{2\alpha_0}{3\beta_0}\right) \right\} = \frac{\alpha_0}{3} \left(\frac{2\alpha_0}{3\beta_0}\right)^2 = \frac{4\alpha_0^3}{27\beta_0^2}$$

である。クラスターの半径を  $r$  とすると、クラスター形状に関する係数を  $k_0$  として、

$$l = k_0 r^3$$

であるので、 $\varepsilon(l)$  は、

$$\varepsilon(l) = \alpha_0 l^{2/3} - \beta_0 l = \alpha_0 k_0^{2/3} r^2 - \beta_0 k_0 r^3$$

とも表現される。

## 2-1 核形成におけるフォッカー・プランク方程式

変数を次のように定義する。

- $t$  : 時間
- $l$  : クラスターのサイズ (1つのクラスターに含まれる原子数)
- $n(l, t)$  : 時間  $t$  に存在するサイズ  $l$  のクラスターの平均個数 (クラスター分布関数に相当)
- $n_0(l)$  : 熱平衡下におけるサイズ  $l$  のクラスターの平均個数 (平衡であるので時間に依存しない)
- $J(l)$  : 単位体積あたりのクラスターの成長速度 (サイズ  $l-1$  から  $l$  への成長)
- $a(l)$  : クラスターへの原子の吸着速度係数
- $b(l)$  : クラスターから原子の離脱速度係数

個々のサイズのクラスター間の速度論的關係は、以下のように表される。

$$n(1) \underset{b(2)}{\overset{a(1)}{\rightleftharpoons}} n(2) \underset{b(3)}{\overset{a(2)}{\rightleftharpoons}} n(3) \cdots n(l-1) \underset{b(l)}{\overset{a(l-1)}{\rightleftharpoons}} n(l) \underset{b(l+1)}{\overset{a(l)}{\rightleftharpoons}} n(l+1) \cdots$$

したがって、 $J(l)$  は、

$$J(l) = a(l-1)n(l-1, t) - b(l)n(l, t) \tag{1}$$

と表現される。これより、 $n(l, t)$  の時間発展は  $J(l)$  に関する収支より、

$$\frac{\partial n(l, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(l)}{\partial l} \tag{2}$$

にて与えられる。ここで、熱平衡状態が成立している時の  $n$  を  $n_0(l)$  と置くと、熱平衡状態では  $J(l) = 0$  であるので、式(1)より、

$$a(l-1)n_0(l-1) - b(l)n_0(l) = 0, \quad \therefore b(l) = a(l-1) \frac{n_0(l-1)}{n_0(l)} \quad (3)$$

を得る。これを式(1)に代入し、連続体近似すると、

$$\begin{aligned} J(l) &= a(l-1)n(l-1, t) - b(l)n(l, t) \\ &= a(l-1)n(l-1, t) - a(l-1) \frac{n_0(l-1)}{n_0(l)} n(l, t) \\ &= a(l-1)n_0(l-1) \left\{ \frac{n(l-1, t)}{n_0(l-1)} - \frac{n(l, t)}{n_0(l)} \right\} \\ &= -a(l-1)n_0(l-1) \left\{ \frac{n(l, t)}{n_0(l)} - \frac{n(l-1, t)}{n_0(l-1)} \right\}, \quad \rightarrow \quad \therefore J(l) = -a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l, t)}{n_0(l)} \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

となる。これを式(2)に代入して、

$$\frac{\partial n(l, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial l} J(l) = -\frac{\partial}{\partial l} \left[ -a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l, t)}{n_0(l)} \right\} \right] = \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l, t)}{n_0(l)} \right\} \right] \quad (5)$$

を得る。これがクラスタ形成のダイナミクスを記述するフォッカー・プランク方程式である。

## 2-2 定常解の存在証明

確率流が  $J(l, t) = J(l) = 0$  である場合が平衡解  $n_0(l)$  に対応するのに対して、確率流が時間に依存しない一定値を取る  $J(l, t) = J_s(l) = \text{const.}$  ( $l$  には依存) における  $n$  を定常解を  $n_s(l)$  と呼ぶ。ここではまず式(5)に定常解  $n_s(l)$  が存在することを証明する。関数  $u(l, t)$  を次のように定義する。

$$u(l, t) \equiv \frac{n(l, t) - n_s(l)}{n_0(l)} \quad (6)$$

これより、

$$\begin{aligned} u(l, t) &= \frac{n(l, t)}{n_0(l)} - \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{1}{n_0(l)} \frac{\partial n}{\partial t}, \quad \rightarrow \quad \frac{\partial n}{\partial t} = n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} \\ \frac{\partial u}{\partial l} &= \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l, t)}{n_0(l)} \right\} - \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right\}, \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l, t)}{n_0(l)} \right\} = \frac{\partial u}{\partial l} + \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right\} \end{aligned}$$

であるので、式(5)は、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n(l,t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l,t)}{n_0(l)} \right\} \right] \\
n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \left\{ \frac{\partial u}{\partial l} + \frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right) \right\} \right] \\
n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial u}{\partial l} \right] + \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right) \right] \\
n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial u}{\partial l} \right] + \frac{\partial n_s(l)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial u}{\partial l} \right]
\end{aligned} \tag{7}$$

と書き換えることができる。ここで、 $l \rightarrow 0, \infty$ において、 $u(l,t) = 0$ を仮定する（サイズ0のクラスターと無限大サイズのクラスターは存在しない）。したがって、恒等的に $u(l,t) \equiv 0$ でなければ、 $u(l,t)$ は正の極大と負の極小を持つはずである。ここで、関数 $F$ を

$$F\left(t, l, \frac{\partial u}{\partial t}, \frac{\partial^2 u}{\partial l^2}, u\right) = \frac{\partial}{\partial l} \left\{ a(l)n_0(l) \frac{\partial u}{\partial l} \right\} = \frac{\partial \{a(l)n_0(l)\}}{\partial l} \frac{\partial u}{\partial l} + a(l)n_0(l) \frac{\partial^2 u}{\partial l^2}$$

と定義する。 $F(t, l, 0, 0, u) = 0$ であるので、

$$n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} = F\left(t, l, \frac{\partial u}{\partial l}, \frac{\partial^2 u}{\partial l^2}, u\right) - F(t, l, 0, 0, u) \tag{8}$$

である。さて、 $l = l_1$ にて関数 $F$ が極大となり、 $\frac{\partial u}{\partial l} = 0$ ,  $\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} < 0$ としよう。平均値の定理から、一般に $v(a) < v_0 < v(b)$ に対して、

$$\frac{f(v(b)) - f(v(a))}{v(b) - v(a)} = \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_{v=v_0}, \quad f(v(b)) - f(v(a)) = \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_{v=v_0} \{v(b) - v(a)\}$$

が成立するので、 $\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} < \zeta < 0$  ( $\partial^2 u / \partial l^2 < 0$ である点に注意)における関数 $F$ について、平均値の定理を適用すると、

$$\begin{aligned}
F(t, l_1, 0, 0, u) - F\left(t, l, \frac{\partial u}{\partial l}, \frac{\partial^2 u}{\partial l^2}, u\right) &= \frac{\partial F(t, l_1, 0, \zeta, u)}{\partial(\partial^2 u / \partial l^2)} \left\{ 0 - \frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \right\} \\
\therefore F\left(t, l_1, \frac{\partial u}{\partial l}, \frac{\partial^2 u}{\partial l^2}, u\right) - F(t, l_1, 0, 0, u) &= \frac{\partial F(t, l_1, 0, \zeta, u)}{\partial(\partial^2 u / \partial l^2)} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \right) < 0
\end{aligned}$$

を得る。右辺の不等号は $\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} < 0$ および $\frac{\partial F(t, l_1, 0, \zeta, u)}{\partial(\partial^2 u / \partial l^2)} = a(l)n_0(l) > 0$ より導かれる。つまり、上

式は $n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} = F < 0$ を意味するので、極大値は時間とともに減少することがわかる。極小値につ

いても同様な解析を繰り返し、 $l = l_2$ にて関数  $F$  が極小となり、 $\frac{\partial u}{\partial l} = 0$ ,  $\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} < 0$  としよう。

$0 < \zeta < \frac{\partial^2 u}{\partial l^2}$  ( $\partial^2 u / \partial l^2 > 0$  である点に注意) において、

$$F\left(t, l, \frac{\partial u}{\partial l}, \frac{\partial^2 u}{\partial l^2}, u\right) - F(t, l_2, 0, 0, u) = \frac{\partial F(t, l_2, 0, \zeta, u)}{\partial(\partial^2 u / \partial l^2)} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial l^2} - 0 \right\} = \frac{\partial F(t, l_2, 0, \zeta, u)}{\partial(\partial^2 u / \partial l^2)} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \right) > 0$$

$$\therefore n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} = F > 0$$

が導かれ、極小値は時間とともに増加する。したがって以上から  $u$  は時間に伴い 0 に漸近し、

$$u(l, t \rightarrow \infty) = \frac{n(l, t) - n_s(l)}{n_0(l)} = 0, \quad \therefore \lim_{t \rightarrow \infty} n(l, t) = n_s(l)$$

が成立して、定常解が存在することがわかる。

### 2-3 定常解における $J$ の導出

さて具体的に定常解を求めよう。この定常状態におけるクラスタ分布関数を  $n_s(l)$  とし、その時の  $J$  を  $J_s$  とする。また境界条件として、

$$\begin{aligned} \frac{n_s(l)}{n_0(l)} &\rightarrow 1, \quad (\text{for } l \rightarrow 0) \\ \frac{n_s(l)}{n_0(l)} &\rightarrow 0, \quad (\text{for } l \rightarrow \infty) \end{aligned} \tag{9}$$

を設定する。 $l \rightarrow 0$  の極限では、 $n$  は平衡分布とほぼ等しい条件下にあると考えられるので、 $n_s(l)/n_0(l) \rightarrow 1$  であろう。また  $l \rightarrow \infty$  の極限では  $\varepsilon(l) < 0$  であるので、 $n_0(l)$  のボルツマン因子の定義から外れるるのであるが、あえてそのままの関数形を用いることにすると、 $l \rightarrow \infty$  の極限で、 $n_0(l)$  は指数関数として増大する。 $n_s(l)$  については以下において明確に分布の関数形を定めないが、 $n_s(l)$  が  $l \rightarrow \infty$  の極限で指数関数的に増大する関数形になることはありえないだろう。したがって、 $l \rightarrow \infty$  の極限で  $n_s(l)/n_0(l) \rightarrow 0$  置くことは妥当と思われる。さて以上より、定常解における確率密度流は、

$$\begin{aligned} J_s &= -a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right\}, \quad \rightarrow \int_0^\infty \frac{1}{a(l)n_0(l)} dl = -\frac{1}{J_s} \int_1^0 d(n_s/n_0) = \frac{1}{J_s} \\ \therefore J_s &= \frac{1}{\int_0^\infty \frac{dl}{a(l)n_0(l)}} \end{aligned} \tag{10}$$

と表現できる。通常の熱活性状態を仮定して、平衡解  $n_0(l)$  の関数形は、

$$n_0(l) = n(1) \exp\left(-\frac{\varepsilon(l)}{k_B T}\right) \tag{11}$$

と置かれる。これより  $\frac{1}{n_0(l)} = \frac{1}{n(1)} \exp\left(\frac{\varepsilon(l)}{k_B T}\right)$  は、 $l=l_c$  付近で鋭いピークを持つので、 $l=l_c$  付近のみを考慮すれば良く、 $\varepsilon(l)$  を  $l_c$  の周りでテイラー展開して、 $\frac{1}{n_0(l)}$  の近似式を求めることができる。

$\varepsilon(l)$  のテイラー展開は、

$$\varepsilon(l) \cong \varepsilon(l_c) + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial l}\right)_{l_c} (l-l_c) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c} (l-l_c)^2 = \varepsilon(l_c) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c} (l-l_c)^2$$

であるので（ここで、 $(\partial \varepsilon / \partial l)_{l_c} = 0$  を用いた）、

$$\begin{aligned} \frac{1}{a(l)n_0(l)} &= \frac{1}{a(l)n(1)} \exp\left(\frac{\varepsilon(l)}{k_B T}\right) \cong \frac{1}{a(l_c)n(1)} \exp\left\{\frac{1}{k_B T} \left(\varepsilon(l_c) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c} (l-l_c)^2\right)\right\} \\ &= \frac{1}{a(l_c)n(1)} \exp\left\{\frac{\varepsilon(l_c)}{k_B T}\right\} \exp\left\{\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c} (l-l_c)^2\right\} \end{aligned}$$

となる。これを積分すると、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{dl}{a(l)n_0(l)} &= \int_0^\infty \left[ \frac{1}{a(l_c)n(1)} \exp\left\{\frac{\varepsilon(l_c)}{k_B T}\right\} \exp\left\{\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c} (l-l_c)^2\right\} \right] dl \\ &= \frac{1}{a(l_c)n(1)} \exp\left\{\frac{\varepsilon(l_c)}{k_B T}\right\} \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c} (l-l_c)^2\right\} dl \end{aligned}$$

となるが、ここで、 $Z_0 = \sqrt{-\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c}}$  と置くと、

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2}\right)_{l_c} (l-l_c)^2\right\} dl \\ &= \int_0^\infty \exp\{-Z_0^2 (l-l_c)^2\} dl = \int_0^\infty \exp\{-(Z_0 l - Z_0 l_c)^2\} dl \\ &x = Z_0 l - Z_0 l_c, dx = Z_0 dl \\ &\int_0^\infty \exp\{-(Z_0 l - Z_0 l_c)^2\} dl = \frac{1}{Z_0} \int_{-Z_0 l_c}^\infty \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2Z_0} (1 + \operatorname{erf}(Z_0 l_c)) \\ &\left( \because \int_{-X}^\infty \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 + \operatorname{erf}(X)) \right) \end{aligned}$$

であるから、

$$\int_0^\infty \exp \left\{ \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2} \right)_{l_c} (l-l_c)^2 \right\} dl = \frac{\sqrt{\pi}}{2Z_0} (1 + \operatorname{erf}(Z_0 l_c))$$

となる。したがって、以上から、 $J_s$  は、

$$\begin{aligned} J_s &= \frac{1}{\int_0^\infty \frac{dl}{a(l)n_0(l)}} = \frac{1}{\frac{1}{a(l_c)n(1)} \exp \left\{ \frac{\varepsilon(l_c)}{k_B T} \right\} \frac{\sqrt{\pi}}{2Z_0} (1 + \operatorname{erf}(Z_0 l_c))} \\ &= \frac{2a(l_c)Z_0}{\sqrt{\pi} (1 + \operatorname{erf}(Z_0 l_c))} n(1) \exp \left\{ -\frac{\varepsilon(l_c)}{k_B T} \right\} = J_0 n_0(l_c) \end{aligned} \quad (12)$$

と計算される。ここで、

$$J_0 = \frac{2a(l_c)Z_0}{\sqrt{\pi} (1 + \operatorname{erf}(Z_0 l_c))} = 2a(l_c)Z \quad (13)$$

とおいた。重要な点は、 $J_s$  が  $n_0(l_c)$  に比例する点が理論的に導かれていることである。また、

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_B T} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2} \right)_{l_c}} \quad (14)$$

は、Zeldovich 因子と呼ばれる。

#### 2-4 潜伏期について

さて、潜伏期を  $\tau$  としよう。通常、核形成にはタイムラグが存在し、核形成速度  $J(t)$  は、

$$J(t) = J_s \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right\} \quad (15)$$

と記述できる ( $J_s$  を基準に議論しているなので、ここでは  $l$  依存性は考慮しない)。しばしば、 $J(t) = J_s \exp(-\tau/t)$  と書かれる場合があるがこれは間違いである。この形では  $J_s$  が時間に依存する結果が導かれてしまう。簡単に証明してみよう。まず、式(5)のフォッカー・プランク方程式を以下のように書き下す。

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(l,t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l,t)}{n_0(l)} \right\} \right] = \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \left\{ \frac{\frac{\partial n(l,t)}{\partial l} n_0(l) - n(l,t) \frac{\partial n_0(l)}{\partial l}}{\{n_0(l)\}^2} \right\} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l) \left\{ \frac{\partial n(l,t)}{\partial l} - \frac{n(l,t)}{n_0(l)} \frac{\partial n_0(l)}{\partial l} \right\} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial l} \left\{ -a(l)n(l,t) \frac{\partial \ln n_0(l)}{\partial l} + a(l) \frac{\partial n(l,t)}{\partial l} \right\} \end{aligned}$$

ここで、 $\{ \}$ 内第1項がドリフト項で、第2項が拡散項である。 $n_0(l)$  は平衡分布であるので、

$$\ln n_0(l) = \ln \left\{ n(1) \exp \left( -\frac{\varepsilon(l)}{k_B T} \right) \right\} = \ln n(1) - \frac{\varepsilon(l)}{k_B T}$$

$$\therefore \frac{\partial \ln n_0(l)}{\partial l} = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial l}$$

となり、フォッカー・プランク方程式は、

$$\frac{\partial n(l,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left\{ -a(l)n(l,t) \frac{\partial \ln n_0(l)}{\partial l} + a(l) \frac{\partial n(l,t)}{\partial l} \right\} = \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{a(l)n(l,t)}{k_B T} \left( \frac{\partial \varepsilon(l)}{\partial l} \right) + a(l) \frac{\partial n(l,t)}{\partial l} \right\} \quad (16)$$

と表される。ここで最も簡単な場合として、ドリフト項がなく、かつ右辺の  $a(l)$  が定数である場合を想定しよう。すなわち、

$$\frac{\partial n(l,t)}{\partial t} = a_0 \frac{\partial^2 n(l,t)}{\partial l^2}$$

と近似して、さらに  $x \equiv l-1$  と定義し、初期条件  $n(x,0) = \delta(x)$  の下に上式を解くと、解析解は通常の拡散の解析解と等しくなるので、

$$n(l,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a_0 t}} \exp \left( -\frac{l^2}{4a_0 t} \right)$$

となる。これより、

$$J(t) = -a_0 \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} = -a_0 \frac{2}{2\sqrt{\pi a_0 t}} \frac{x}{4at} \exp \left( -\frac{x^2}{4at} \right) = -\frac{x}{4\sqrt{\pi a_0 t}} t^{-3/2} \exp \left( -\frac{x^2}{4at} \right)$$

が導かれ、本来、時間依存性が存在しないはずの  $J_s$  の部分に  $t^{-3/2}$  が現れてしまうのである。したがって、 $J(t) = J_s \exp(-\tau/t)$  とするのは理論式としては間違いである（実験式と捉えるのならば問題はない）。

若干厳密性には欠けるが、式(15)の形を導いてみよう。まず式(7)

$$n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[ a(l)n_0(l) \frac{\partial u}{\partial l} \right]$$

を眺めると、左辺に時間微分があり、右辺には時間微分はない。また先に証明したように関数  $u$  は時間無限大で 0 に収束するので、関数  $u$  の最も自然な関数形は、

$$u(l,t) = v(l) \exp(-mt) \quad (17)$$

であろう ( $t$  による微分と  $l$  による微分によって、 $\exp(-mt)$  部分が変化せず、かつこの係数部分に変数  $t$  が現れない)。ところで、

$$\begin{aligned}
J(l,t) &= -a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left\{ \frac{n(l,t)}{n_0(l)} \right\} = -a(l)n_0(l) \left\{ \frac{\partial u}{\partial l} + \frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right) \right\} \\
&= -a(l)n_0(l) \left( \frac{\partial u}{\partial l} \right) - a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right) = -a(l)n_0(l) \left( \frac{\partial u}{\partial l} \right) + J_s
\end{aligned}$$

と変形できるので、式(17)を代入して、

$$J(l,t) = -a(l)n_0(l) \left( \frac{\partial u}{\partial l} \right) + J_s = -a(l)n_0(l) \left( \frac{\partial v}{\partial l} \right) \exp(-mt) + J_s$$

を得る。さらに  $t=0$  で、 $J(l,0) = 0$  (平衡分布) を考慮すると、

$$J(l,0) = -a(l)n_0(l) \left( \frac{\partial v}{\partial l} \right) + J_s = 0, \quad \therefore a(l)n_0(l) \left( \frac{\partial v}{\partial l} \right) = J_s$$

となり、最終的に、

$$\begin{aligned}
J(t) &= -a(l)n_0(l) \left( \frac{\partial v}{\partial l} \right) \exp(-mt) + J_s \\
&= -J_s \exp(-mt) + J_s = J_s \{1 - \exp(-mt)\}
\end{aligned} \tag{18}$$

が導かれる。式(15)と比較すると、 $m = 1/\tau$  であることがわかる。

さて、具体的に潜伏期  $\tau$  を求めてみよう。いま核形成速度  $J$  は、数式的に  $l$  座標空間における酔歩を考えていることに等しいので、この  $l$  空間上の酔歩における有効拡散距離、すなわち有効  $l$  変化量  $\delta$  が、 $k_B T$  の熱エネルギーによって駆動されると考えると、

$$\begin{aligned}
\varepsilon(l) &\cong \varepsilon(l_c) + \frac{1}{2}(l-l_c)^2 \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2} \right)_{l_c} \\
\varepsilon(l) - \varepsilon(l_c) &= -\frac{1}{2} \{ (l_c + \delta/2 - l_c)^2 \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2} \right)_{l_c} \} \cong k_B T, \quad \therefore \delta^2 = -\frac{8k_B T}{\left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2} \right)_{l_c}}
\end{aligned} \tag{19}$$

の関係式が成立する。ここで拡散とのアナロジーから、潜伏期  $\tau$  と  $\delta$  は、 $\delta = \sqrt{2a_0\tau}$  の関係にあり、 $\tau$  は、

$$\tau = \frac{\delta^2}{2a_0} = -\frac{4k_B T}{a_0 \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2} \right)_{l_c}} \tag{20}$$

と導かれる。