数理解析研究所講究録
第252巻 1975年 2-11

カタストロフィーと Liquid-Gas Phase Transition

京都大学 理学部 化学教室
土肥啓一

Thomにより Catastrophe 理論が発表されて以来[1]、主として形態発生の分野に適用されてきたが、他方では物理学特に相転移現象に適用しようという試みがなされて来た[2) 3)]。しかしこの分野では、Catastrophe 理論などはLandauの現象論となんら変わるところがないとして、多くの物理学者に無視されているように思われる[4]。実際Catastrophe 理論は全くの定性理論であり、新たな運動方程式でも導入しない限りLandauの現象論の適用範囲を越えて適用される可能性は全くないと思われる。しかしCatastrophe 理論は特異点のふるまいをより高い次元からとらえているため、より詳細に現象をとらえることができる可能性を持っているように思える。そこでこの報告では、臨界現象の中の critical index の導出を試みる。この量についてはThomが既に試みているが[2]、物理量間の関係やその他記述にあいまいな箇所が多いので、その辺の所をより厳密に取り扱う。critical index はたくさんあるが、特にここでは β [$(\rho_L-\rho_G)\sim-((T-T_c)/T_c)^{\beta}$] を中心にして、それに関連した2～3の関係を導くことにする。

§ Static Model の構成

相転移現象をCatastrophe理論で取り扱うために次のような系をModelとして考える。（図1）

Modelに対する仮定

系は、圧力については全系(系と熱溜を合わせたもので孤立系とする)を通じて一定、温度については系，熱溜各々一定であるがお互いに異なっていても良い。つまり圧力に対するピストンの緩和時間は十分短かいが、温度に対するカベのそれは系・熱溜の内部の温度の緩和時間より十分長いものとする。従って系・熱溜各々について熱力学量とその時間変化が定義できるものとする。

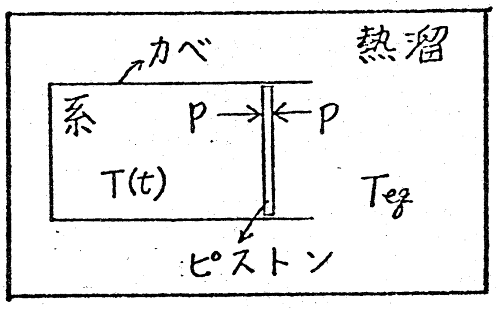

図1

$T(t)$；系の温度　T_{g}；熱溜の温度　P；圧力

このModelを用いてCatastrophe理論で言うStatic Modelを作るために、熱溜の大きさをLとする。これはすぐ後で$L\to\infty$とするので系と較べ十分大きなLをとれば問題は起こらない。次に

$S_L^{Total}(t)$；全系のエントロピー　$H_L^{Total}(t)$；全系のエンタルピー

$S_L(t)$；熱溜のエントロピー　$H_L(t)$；熱溜のエンタルピー

$S(t)$；系のエントロピー　$H(t)$；系のエンタルピー

とおく。明らかに

$$S_L^{Total}(t) = S_L(t) + S(t) \qquad ; \qquad H_L^{Total}(t) = H_L(t) + H(t)$$

全系のエントロピー production は

$$\lim_{L\to\infty}\left(\frac{dS_L^{Total}(t)}{dt}\right)_P = \left(\frac{dS(t)}{dt}\right)_P + \lim_{L\to\infty}\left(\frac{dS_L(t)}{dt}\right)_P$$

ここで、系-熱溜の緩和時間 $\ll dt \ll$ 壁の緩和時間。$S = S(H(t), P)$ だから上式は、

$$\left(\frac{\partial S(t)}{\partial H(t)}\right)_P\left(\frac{dH(t)}{dt}\right)_P + \lim_{L\to\infty}\left(\frac{\partial S_L(t)}{\partial H_L(t)}\right)_P\left(\frac{dH_L(t)}{dt}\right)_P = T^{-1}(t)\left(\frac{dH(t)}{dt}\right)_P + T_{eq}^{-1}\left(\frac{dH_L(t)}{dt}\right)_P$$

一方全系は孤立系で熱の出入りはないから

$$\left(\frac{dH(t)}{dt}\right)_P + \lim_{L\to\infty}\left(\frac{dH_L(t)}{dt}\right)_P = 0 \qquad ,\ 故に$$

$$エントロピー\ Production = \left(T^{-1}(t) - T_{eq}^{-1}\right)\left(\frac{dH(t)}{dt}\right)_P \geq 0$$

右辺の不等号はエントロピー増大則、等号は全系が平衡状態に達したとき成り立つ。ここで次のような関数を考える。

$$S^*(t) \equiv (S(t) - S_{eq}) - T_{eq}^{-1}(H(t) - H_{eq})$$

S_{eq}, H_{eq} はそれぞれ全系が平衡状態に達したときの系のエントロピー及びエンタルピー。簡単な計算により

$$\left(\frac{dS^*(t)}{dt}\right)_P = エントロピー\ production \geq 0,\ 等号は\ t\to\infty\ の時$$

$$\lim_{t\to\infty} S^*(t) = 0$$

$T \neq T_{eq}$ の状態を考えると $S^*(t)$, $H(t)$ は単調関数。

$$\left(\frac{\partial S^*(t)}{\partial H(t)}\right)_P = \left(T^{-1}(t) - T_{eq}^{-1}\right)$$

故に $S^*(H(t))$ (P: const.) の関数形は図2のようになる。

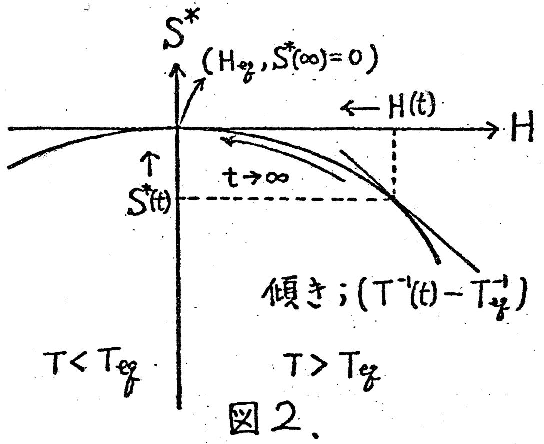

図2.

熱力学の第2法則により（H_{eq}, $S^*(\infty)=0$）がStatic Modelのアトラクターであり、$S^*(t)$の極大値である。

$$\because\ \left(\frac{\partial S^*(t)}{\partial H(t)}\right)_P\Bigg|_{T_{eq}} = \left(T^{-1}(t)-T_{eq}^{-1}\right)\Big|_{T_{eq}} = 0$$

又$S^*(t)$はStatic ModelのPotentialになっている。ところでこの$S^*(t)$の関数形を決めるControl ParameterはModelから明らかなように(T_{eq}, P)である。そこで(T, P)-面での相図を調べて見ると一般に図3，4のようになっている。

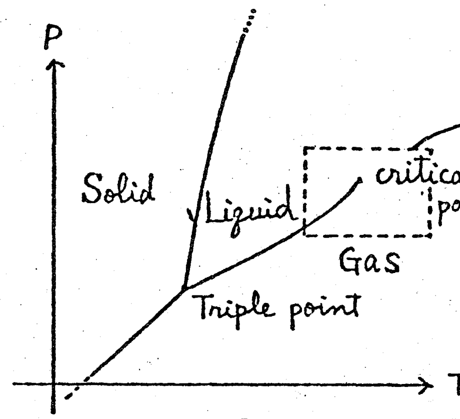

図3、

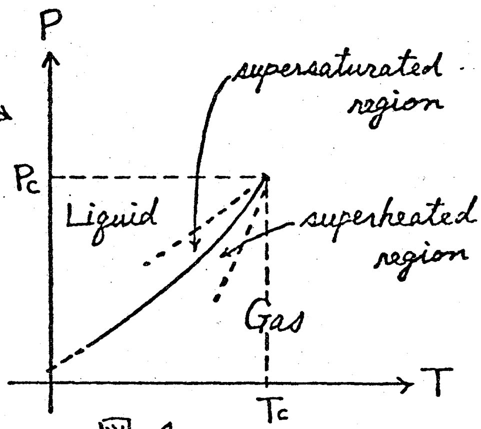

図4、

そこで以後、相図は上図のようになっていると仮定する。図から明らかなように(T, P)-面はcritical point近傍でcusp typeのCatastropheになっている。故に上で作ったStatic Modelは(T, P)-面をControl平面とするcusp typeのCatastropheを持つことがわかる

§ *Liquid-Gas Phase Transition.*

Thomの分類[1]により、critical pointでは$S^*(t)$は

$$S^*_{(T_c,P_c)}(t) = A(T_c,P_c)\left(H(t)-H_{eq}(T_c,P_c)\right)^4 + O\left(\left(H(t)-H_{eq}(T_c,P_c)\right)^6\right)$$

とかける。ここで $A(T_c,P_c) \lneqq 0$, *higher order* は、*critical point* では液相-気相の区別がないという対称性から4次以上の奇数巾は無視できるものとする。2相平衡状態では、

$$S^*_{(T(P),P)}(t) = B_2(P) + B_1(P)\left(H(t) - \frac{H_{eq}^{liq}+H_{eq}^{gas}}{2}\right)^2 + A(P)\left(H(t) - \frac{H_{eq}^{liq}+H_{eq}^{gas}}{2}\right)^4 + O\left(\left(H(t) - \frac{H_{eq}^{liq}+H_{eq}^{gas}}{2}\right)^6\right)$$

（註；一般に $A(T(P)-0,P) \neq A(T(P)+0,P)$, $B_1(T(P)-0,P) \neq B_1(T(P)+0,P)$ 等、であるが以後はすべて $(T(P)+0,P)$ で考えることにする。） ここで H_{eq}^{liq} （H_{eq}^{gas}） は液相(気相)が気相(液相)になり始めるときのH。この $S^*_{(T(P),P)}(t)$ を $H_{eq}(T_c,P)$ （(T_c,P) で平衡に達したときの系のH） を原点にとるように平行移動すると、(図5)

$$S^*_{(T(P),P)}(t) = A_4(P) + A_3(P)\left(H(t) - H_{eq}(T_c,P)\right) + A_2(P)\left(H(t) - H_{eq}(T_c,P)\right)^2 + A_1(P)\left(H(t) - H_{eq}(T_c,P)\right)^3 + A(P)\left(H(t) - H_{eq}(T_c,P)\right)^4 + O\left(\left(H(t) - \frac{H_{eq}^{liq}+H_{eq}^{gas}}{2}\right)^6\right)$$

ここで $\lim_{P\to P_c} A_1(P) = \lim_{P\to P_c} A_2(P) = \lim_{P\to P_c} A_3(P) = \lim_{P\to P_c} A_4(P) = 0$ 今 $\left|H_{eq}(T_c,P) - \frac{H_{eq}^{liq}+H_{eq}^{gas}}{2}\right|$ が十分小さく、4次より *higher order* を無視できる領域を考える。

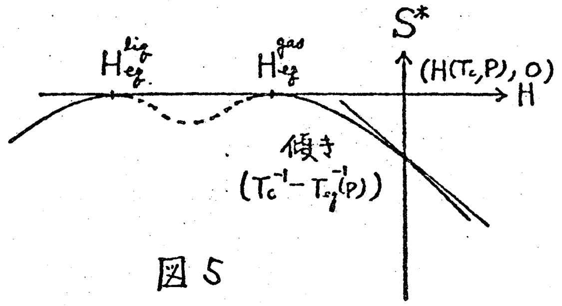

図5

さらに $x \equiv (H(t) - H_{eq}(T_c,P))$ とおくと、

$$S^*_{(T(P),P)}(t) = A(P)x^4 + A_1(P)x^3 + A_2(P)x^2 + A_3(P)x + A_4(P)$$

$$\alpha \equiv H_{eq}^{gas} - H_{eq}(T_c,P) , \quad \beta \equiv H_{eq}^{liq} - H_{eq}(T_c,P) \qquad \alpha, \beta < 0$$

とおくと、熱力学の関係式を考慮して、(図6)

$$V(x) \equiv \left(\frac{\partial S^*_{(T(P),P)}(t)}{\partial x}\right)_P = \left(T^{-1}(t) - T_{eq}^{-1}(P)\right) = 4A(P)x^3 + 3A_1(P)x^2 + 2A_2(P)x + A_3(P)$$

ただし $\beta < x < \alpha$ では Maxwell の規則を考慮して上式を補正し

て考えることとする。

ここで次の仮定をおく。

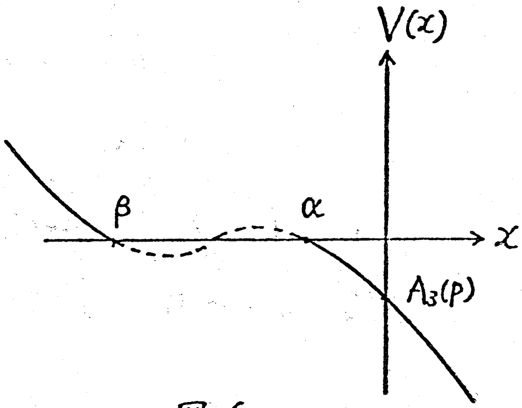

図6

critical point は実験により1意的に決定できるものとする。つまり、$V(x)$ の3次より higher order は無視しても critical point が定まるものとする。これは universal unfolding $S^{*}_{(T(P),P)}(t)$ が organizing center の次数までで書けていることに対応。

もし $O(\beta(T_{eq}^{-1}(P)-T_c^{-1}))<O(\alpha(T_{eq}^{-1}(P)-T_c^{-1}))$ ならば3次関数(図6)の対称性と根と係数の関係により

$$V(\alpha+\beta)=-A_3(P)=V(\beta)+\text{higher order}=V(\beta)=0$$

一方 $\beta-\alpha\neq 0$, $A_3(P)=T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)$　これは2相が存在している状態で critical point に達したことになり矛盾。よって

$$\frac{\alpha(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P))}{\beta(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P))}=c+O(\beta)\qquad c\,;\text{const.}$$

もし $c=1$ ならば、前と同様にして、

$$V(\alpha+\beta)=-A_3(P)=V(2\alpha)+\text{higher order}=V(2\alpha)$$

$$-V(0)=V(2\alpha)\neq 0,\quad V(\alpha)=0,\quad A_3(P)=T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)$$, 3次関数(図6)の対称性より $\beta=\alpha$。これは $T_{eq}(P)\neq T_c$ で2相の区別がなくなったことになり矛盾。従って

$$\frac{\alpha}{\beta}=c+\text{higher order}\qquad c\neq 0,1\,;\text{const.}$$

ここで　$A_3(P)=T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)$　一方根と係数の関係よ

り) $$A_3(P) = -2A(P)(\alpha^2\beta + \alpha\beta^2)$$

前で導びいた関係 $\alpha \fallingdotseq C\beta\ (C<1)$ を使えば critical point 近傍で

$$T_c^{-1} - T_{eq}^{-1}(P) = -2A(P)(C+C^2)\beta^3 \qquad (1)$$

Clapeyron-Clausius の式が critical point 近傍でも成立しているとすると、

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{T_c} = \frac{H_{eq}^{liq} - H_{eq}^{gas}}{T_c(V_l - V_g)} = \frac{(1-C)\beta}{T_c(V_l - V_g)} \qquad (2)$$

$V_l(V_g)$ は液相(気相)が気相(液相)になりはじめるときの体積。

(1)と(2)から β を消去して整理すると、

$$T_{eq}(P) - T_c = -2A(P_c)\frac{(C+C^2)}{(1-C)^3}T_c^5\left(\frac{dP}{dT}\right)^3_{T_c-0}(V_l - V_g)^3 \propto (V_l - V_g)^3$$

$\because$ $A(P_c)$, C, T_c, $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{T_c-0}$ は定数。 $\therefore$ critical index $\beta' = \frac{1}{3}$

この値は実験値とよく一致している。[5] $T_{eq}(P) \ll T_c$ で higher order が main term のときは、6次の項だから

$$T_c^{-1} - T_{eq}^{-1}(P) = 6A_0(P_c)\left(H(T_c,P) - \frac{H_{eq}^{liq} + H_{eq}^{gas}}{2}\right)^5 = -\frac{3}{16}A_0(P_c)(\alpha+\beta)^5$$

ここで $A_0(P_c) \lesseqgtr 0$ (6次の係数)と仮定する。$\alpha, \beta \to 0$ でないので $\frac{\alpha}{\beta} \fallingdotseq C' \neq 0, 1$ になるような適当な β_0 までを考え、Clapeyron-Clausius の式を使えば、前と同様にして、

$$T_c^{-1} - T_{eq}^{-1}(P) = -\frac{3}{16}A_0(P_c)\frac{(1+C')^5}{(1-C')^5}T_c^5\left(\frac{dP}{dT}\right)^5_{T_c}(V_l - V_g)^5 \propto (V_l - V_g)^5$$

例えば水では $100°C < T < 200°C$ で上の関係をみたしているように思われる。[6] (水の $T_c = 374.35°C$)

以上の議論からただちに、2相平衡状態の critical point 近傍での定圧比熱のふるまいを導びくことができる。ところで2

相平衡状態H_{eq}^{gas}での比熱は$T_{eq}(P)<T$での比熱を$T_{eq}(P)$に外挿して求めるものとする。この外挿を$|T_{eq}(P)-T_c| \ll |T_{eq}(P)-T|$ (P; const.) で行なうならば、$S^*_{(T(P),P)}(t)$ の higher order が main term と考えられる。故に Clapeyron-Clausius の式を考慮して、

$$C^{-1}_{P,T_{eq}(P)+0}=\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P\Big|_{H_{eq}^{gas}+0}=T_c^2\left(\frac{\partial(T^{-1}-T_{eq}^{-1}(P))}{\partial H}\right)_P\Big|_{H_{eq}^{gas}+0}=-\frac{15}{8}A_0(P_c)T_c^6\left(\frac{dP}{dT}\right)^4_{T_c}(V_l-V_g)^4$$

C_Pは定圧比熱を表わす。今$T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)$も higher order が main term ならば、

$$C^{-1}_{P,T_{eq}(P)+0}\propto\left(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)\right)^{\frac{4}{5}}$$

$T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)$ は higher order が無視できるとすると、

$$C^{-1}_{P,T_{eq}(P)+0}\propto\left(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)\right)^{\frac{4}{3}}$$

比熱の外挿を$(T_{eq}(P)-T_c)\gg(T_{eq}(P)-T)$ P; const. で行なうなら higher order は無視できるので、Clapeyron-Clausius の式を考慮して、$C^{-1}_{P,T_{eq}(P)+0}=2A(P_c)(1-c)^2\beta^2=2A(P_c)T_c^2\left(\frac{dP}{dT}\right)^2_{T_c}(V_l-V_g)^2\propto(V_l-V_g)^2$

$T_{eq}-T_c$が十分大きく$(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P))$ の higher order が main term となるとき、$C^{-1}_{P,T_{eq}(P)+0}\propto\left(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)\right)^{\frac{2}{5}}$

higher order が無視できるとき、

$$C^{-1}_{P,T_{eq}(P)+0}\propto\left(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)\right)^{\frac{2}{3}}$$

実験との比較により[5] $(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P))$ は higher order が無視できると考えられるので、定圧比熱は

$$C^{-1}_{P,T_{eq}(P)+0}\propto\left(T_c^{-1}-T_{eq}^{-1}(P)\right)^{\frac{4}{3}\sim\frac{2}{3}}$$

外挿を$|T_{eq}-T_c|\gg|T_{eq}-T|$であるようなTで行なうに従って

critical index は $\frac{4}{3}\to\frac{2}{3}$ に近づくと考えられる。

最後に superheated, supersaturated region の critical point 近傍での境界を求める。

4次の universal unfolding を $V=x^4+ux^2+vx$ と書くと cusp 関数は (u,v)-平面で $v=\pm\sqrt{\frac{4}{27}}|u|^{\frac{3}{2}}$　$u\le 0$

これは $x\equiv\left(H(t)-\frac{H_{eq}^{liq}(P)+H_{eq}^{gas}(P)}{2}\right)$, $v\equiv A(P)^{-1}\left(T^{-1}(2\text{相平衡温度})-T_{eq}^{-1}\right)$

$V\equiv A(P)^{-1}\left(S^{*}_{T,P}(t)-A_4(T,P)\right)$ とおけば、今までの議論が成り立つ。故に根と係数の関係及び Clapeyron-Clausius の式より、

$$u=-2\left(\frac{H_{eq}^{liq}+H_{eq}^{gas}}{2}\right)^2=-\frac{1}{2}(1-c)^2\beta^2=-\frac{1}{2}T_c^2\left(\frac{dP}{dT}\right)^2_{T_c-0}(V_l-V_g)^2$$

$\therefore v\propto|u|^{\frac{3}{2}}\propto|V_l-V_g|^3\propto|T_{eq}(P)-T_c|$　; $T_{eq}(P)$ は2相平衡温度(図7)

注; これは1見 cusp でなくなっているように見えるが、T, P, v はともに Potential の1階微分量であるが u は2階微分量であることに注意すれば Catastrophe 理論となんら矛盾はない。

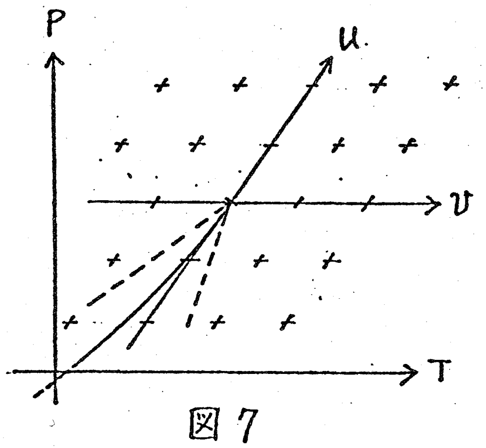

図7

以上の議論の結論として、Landau の現象論は2次の項と higher order として4次の項があるが、Catastrophe 理論では4次の項までが same order で6次の項が higher order としてきいてくるところが大きなちがいとなっていると言うことができる。

§ Suggestion

以上の議論はエントロピーの代りにHelmholtzの自由エネルギーに替えても同様に議論できる。そのときの変数の対応関係は次のようになる。

$S^*_{T,P}(t) = (S(t) - S_{eq}) - T_{eq}^{-1}(H(t) - H_{eq})$; $F^*_{P,T} = (F(t) - F_{eq}) + P(V(t) - V_{eq})$

$H(t) ; V(t)$ $T ; P$ $P ; T$ $C_p ; K_T$ (等温圧縮率)

$K_T \propto |T_{eq}(P) - T_c|^{-\gamma}$; $T_{eq}(P)$ は2相平衡温度 とおくと今までの議論から $\gamma = \frac{4}{3} \sim \frac{2}{3}$ となる ($\frac{4}{3}$; 6次の higher order が main term のとき $\frac{2}{3}$; higher order が無視できるとき。)

$(P - P_c) \propto (V - V_c)^\delta |_{T=T_c}$ とおくと、$\delta = 5 \sim 3$ (5 ; 6次の higher order が main term のとき。3 ; higher order が無視できるとき。)

これらは実験と良く合っているように思われる[5)]。

§References

1) Thom, R. : *Topology* 8 (1969) 313.

2) Thom, R. : *Statistical Mechanics : New Concepts, New Problems, New Applications* (S.A. Rice, K.F. Freed, J.C. Light, ed.) University of Chicago Press the University of Chicago (1972)

3) Fowler, D.H. : The Riemann-Hugoniot catastrophe and van der Waals equation

4) 通仙坊 : 物性研究 20 (1973) 365.

5) Kadanoff, L.P. et al. : *Rev. mod. Phys.* 39 (1967) 395.

6) Kell, G.S. : *Water, a Comprehensive Treatise* (F. Frank, ed.) Plenum Press, N.Y., Vol.1, (1972) 399.