

---

 解 説
 

---

## 核生成-成長型の一次相転移過程におけるドメイン構造の時間発展

京大・基研 関 本 謙

## 目 次

- 第1章 はじめに
- 第2章 核生成-成長過程のモデル
- 第3章 1次元系
- § 3.1 ドメインサイズ分布函数
- § 3.2 構造函数
- 第4章  $d$ 次元系
- § 4.1 時刻  $t$  でのドメイン構造の統計的記述と「一般化条件」
- § 4.2 空間相関函数 — 一般化された Avrami の式
- § 4.3 時空相関函数
- § 4.4 断面にあらわれるドメイン構造の相関函数
- § 4.5 長時間での漸近挙動
- § 4.6 有限の臨界核半径の影響
- § 4.7 界面張力の影響
- 第5章 散乱実験への適用可能性
- 第6章 おわりに

## 第1章 はじめに

一次相転移の特徴は、相転移点において、その両側の相が共存可能なことである。そのため、温度・圧力・外場等相転移を制御する変数を、相転移点をまたいで急変（クエンチ）した場合の非可逆過程においても、一相から他相への転移は、非定常な2相共存状態を経ておこるのが一般的である。<sup>(1)</sup>より詳しくいうと、クエンチの深さが深すぎず、相転移をひき起こす相互作用が短距離であるならば、次に述べる核生成-成長過程が起こる：準安定相の均一なバルクの随所に新しい相（安定相）の芽（臨界核）が生じ、以後それを核として安定相領域が成長する。それと並行して他所でも核生成が起こり、それらは成長するにつれて互いに合体し、最終

的に全空間が安定相で占められる。

本稿ではこの核生成—成長過程における2相（準安定相と安定相）による空間分割（ドメイン構造）の統計的性質とその時間発展の理論について、筆者の最近の研究を中心に解説する。次章では核生成—成長過程の「Avrami のモデル（仮称）」を説明する。このモデルについては2相の体積比の時間変化が1940年前後に求められ<sup>(2)</sup>、実験としばしばよく合う事が知られている。当然ながら、このモデルの対象となるのは2相の体積比が物質の保存則によって固定される事のない、所謂秩序変数非保存の場合である。第3章ではモデルを1次元系に適用して、ドメインサイズ分布と構造函数を導びき、第4章では一般の $d$ 次元系に適用して、2相のドメイン構造——これは2相を識別する2値変数の場で記述できる——の相関函数を導き、そのあと、Avrami のモデルを現実的に修正した場合の、結果に及ぼす影響についてふれる。第5章は核生成—成長過程の散乱実験のデータが前章の相関函数をどう反映しうるかについての議論である。

## 第2章 核生成—成長過程のモデル

核生成—成長過程の基礎となる核生成率や成長速度については Langer 他<sup>(13)</sup>多くの研究があり、それらの文献を参照されたい。そこで扱われている状況は制御変数（温度等）のクエンチが浅く、そのため臨界核の大きさが2相の間の界面の厚み（両相の影響が互いに侵入しあう距離、従って相関距離 $\xi$ の程度）に比べてうんと大きい場合である。この場合には界面の厚みを無視し、文字通り界面として扱う模型（drumhead 模型）に先ず移ると便利である。TDGL 模型から今の状況に対応する界面の運動方程式に移行すると<sup>(4)</sup>,

$$v_n = MK + v_{n0} \quad (2.1)$$

となる。ここで  $v_n$  は界面の法線方向  $\vec{n}$  の速度で、単位法線ベクトル  $\vec{n}$  は準安定相側に向けて定義する（図1）。 $M$  はもとの TDGL 模型の運動論的係数に比例する。 $K$  は界面の主曲率の和で、各々はその曲率中心が準安定相側にあるとき正とする。右辺第1項は界面エネルギー（ $\propto$  界面積）を下げようとする項で、 $M$ —一定 は界面エネルギー密度と、界面の有効粘性率の比例関係を表わす。第2項はバルクのエネルギーを下げる為、安定相の体積を増そうとする効果で、 $v_{n0}$  は両相の自由エネルギー密度差に比例し、界面エネルギー密度に反比例する。今、半径  $r$  の球状の安定相領域が1つあるとすると、対称性から運動方程式は  $\dot{r} = -dMr^{-1} + v_{n0}$  となり、臨界核半径  $r_c$  は  $0 = -dMr_c^{-1} + v_{n0}$  より与えられる事がわかる。準安定相内の熱的励起として生じた安定相が  $r_c$  をこえて成長に転じる頻度——核生成率——の計算は既に詳

しくなされている<sup>(5)</sup>。以後単位時間、単位体積当たりの核生成率を  $I$  と書くことにする。さて生成した成長核は以後球形を保って大きくなると考えられるが、その半径  $r$  の変化は  $r(t) \gg r_c$  では  $v_n = dr/dt \approx v_{n0}$  となる。この“終”速度  $v_{n0}$  と核生成率  $I$  で定まる特性長さは次元解析から  $r_0 \equiv (v_{n0} I^{-1})^{1/(d+1)}$  である。(これは体積  $r_0^d$  に於て1つ核生成が起こる時間  $(I r_0^d)^{-1}$  が、界面が体積  $r_0^d$  を sweep する時間  $r_0 v_{n0}^{-1}$  に等しいという目安を与える。) 従って条件  $r_c \ll r_0$  が満たされる場合は、 $r_c \approx 0$  という近似が良く、かつ成長速度  $v_n$  は核生成後の全時間領域で  $v_{n0}$  であると近似してもよい (§ 4.1, 4.6 を参照)。

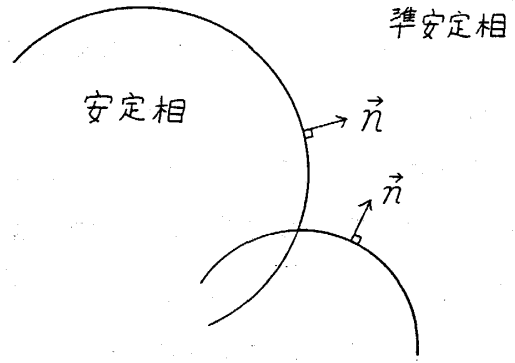


図1  $\vec{n}$  の定義。太線が相境界面。

Avrami のモデル<sup>(2)</sup>は上のことをふまえて次のように定義される：制御変数をクエンチした時刻を  $t = 0$  とし、以後安定相の核が、準安定相領域の中で核生成率  $I$  で生成する。臨界核半径は  $r_c = 0$  と [近似] し、核生成の後は成長速度  $v_n$  で成長する。それらの成長領域が互いに出会った所ではそれ以上成長しない (図2)。

特にパラメーター  $I$ ,  $v_n$  が一定の場合、モデルを特徴づける長さは先述の  $r_0 = (v_n I^{-1})^{1/(d+1)}$ , 特徴的な時間は  $t_0 = r_0 v_n^{-1}$  で、 $I$  と  $v_n$  から過不足なく定まる。従ってこの場合、 $d$  次元の過程はすべて互いに相似であるといわれる<sup>(6)</sup>。

### 第3章 1次元系<sup>(7)</sup>

#### § 3.1 ドメインサイズ分布函数

前章で定義したモデルの  $d = 1$  の場合について、一定の核生成率  $I$ , 一定の成長速度  $v_n$  のときの準安定相と安定相それぞれについてのドメインサイズ (長さ) の分布の時間発展を与える。これによって核生成-成長過程の様相についてのいくつかの知見が得られるであろう。簡単の為  $I$  と  $v_n$  から決まる特性量  $r_0, t_0$  が  $r_0 = t_0 = 1$  となる単位系を採用する。

長さが  $x \sim x + dx$  の準安定相のドメインの個数を系の単位長さ当り  $f(x, t) dx$  個とすると、分布函数  $f(x, t)$  は次の発展方程式に従うことがわかる。

$$\partial_t f(x, t) = 2\partial_x f(x, t) - x f(x, t) + 2 \int_x^\infty dz f(z, t) \quad (x > 0) \quad (3.1)$$

右辺第1項は長さ  $x$  の準安定相ドメインが界面 (キック及び反キック) の運動によって両側から

関本 謙

浸食されて短くなる事を表わすドリフト項。第2項は長さ  $x$  の準安定相ドメイン内、遷移確率  $x$  (もとの単位系では  $I x$ ) で起こる安定相核生成によって、そのドメインが長さ  $y$  および  $x-y$  のドメインに分裂する効果を表わし、他方第3項はそのような核生成が長さ  $z (> x)$  の準安定相ドメイン内に起こって、長さ  $x$  および  $z-x$  のドメインが生じる効果の  $\partial_t f(x, t)$  への寄与を表わす。この方程式は線形で、初期値問題が解けるが、我々が知りたいのは、初期 ( $t = 0$ ) に全空間が準安定相であった状態からの発展である。これは  $f(x, 0) = 0$ , ( $x > 0$ ) を意味する。今の状況に合う解は

$$f(x, t) = t^2 \exp(-t^2 - xt) \quad (3.2)$$

である (図3)。分布が指数型になるのは、核生成が直線上のランダム過程であるのと、指数分布がドリフト項によって形をかえない (乗数因子がつくのみ) からである。規格化は、準安定相の占める体積分率

$$q(t) \equiv \int_0^\infty x f(x, t) dx \quad (3.3)$$

$$= \exp(-t^2) \quad (3.4)$$

の表式で  $q(0) = 1$  となるように定めてある。  $q(t)$  は系の単位長さあたりの核生成頻度をも表わす。準安定相のドメインの数は系の単位長さあたり

$$N(t) \equiv \int_0^\infty f(x, t) dx \quad (3.5)$$

$$= t \exp(-t^2) \quad (3.6)$$

となり、当然安定相のドメインについても同じである。  $N(t)$  の挙動は、初期に安定相核生成によって増加したドメイン数が、やがて安定相ドメインの合体、即ち準安定相ドメインの消滅によって減少する様子を表わす。安定相ドメインの合体の頻度は  $2f(0, t)$  で与えられる。準

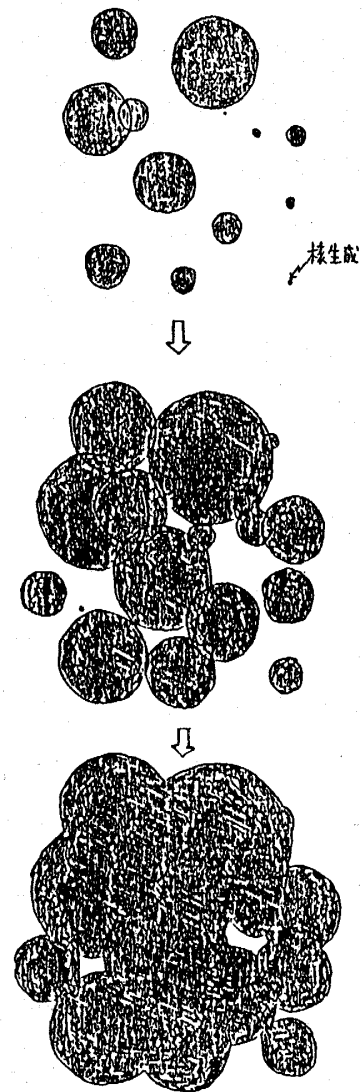


図2 Avrami のモデル。白抜き矢印の順に時間経過する。

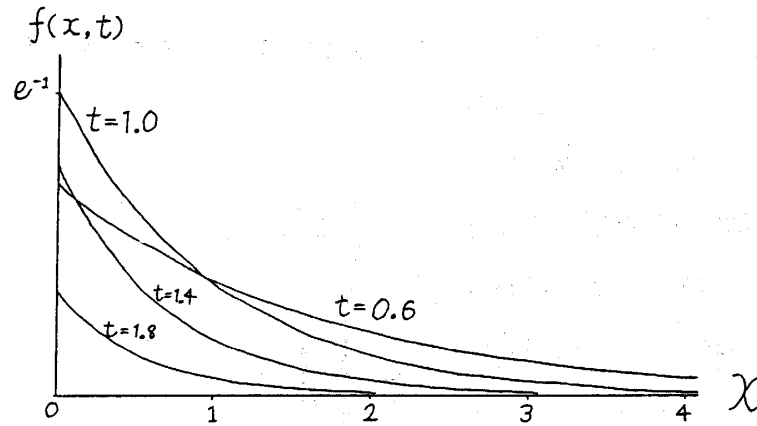


図3 分布函数  $f(x, t)$ 。

安定相ドメイン1個当たりの消滅率は  $2f(0, t)/N(t) = 2t$  と時間とともに増大する事に注意しよう。

次に安定相ドメインのサイズ分布を考える。上と同様にしてサイズ分布函数  $g(x, t)$  を定義すると、その発展方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \partial_t g(x, t) = & -2\partial_x g(x, t) + q(t)\delta(x-0^+) - 4f(0, t)N^{-1}(t)g(x, t) \\ & + 2f(0, t)N^{-2}(t) \int_0^x dz g(z, t)g(x-z, t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

右辺第1項は界面運動による成長の寄与、第2項は準安定相領域(占有率  $q(t)$ )の中での核生成による長さ  $x=0^+$  のドメインの湧き出しである。第3,4項は安定相ドメインどうしの合体による、サイズ分布の変化( $x \rightarrow z+(x-z)$ 及び  $z+(x-z) \rightarrow x$ )を表わしており、 $g$ にかかる因子は安定相ドメイン1つ当たりの合体の頻度に関する。この因子が平均量  $f(0, t)$ 、 $N(t)$ のみによるのは、ドメイン長さについての空間的相関がない事を表わす。この事はさほど自明と思われぬかも知れないが、次節の構造函数の結果から正しい事がわかる(§4.2)。さて  $g(x, t)$  の初期条件は  $g(x, 0) = 0$  で、境界条件は  $g(0, t) = 0$  である。これらの条件下の解はラプラス変換の形で求まり、

$$\hat{g}(p, t) \equiv \int_0^\infty e^{-px} g(x, t) dx \quad (3.8)$$

$$= e^{-t^2} \{ p+t - pe^{2pt+t^2} [1 + 2p \int_0^t e^{2ps+s^2} ds]^{-1} \} \quad (3.9)$$

となる。この式の解析的な逆変換は困難であるが数値的に  $x$ -表示の発展方程式(3.7)を解

関本 謙

くと図4のようになる。この特徴は初期にあらわれる gap と後期にみられる  $x \gg 1$  の long tail である。gap は  $x = 2t$  にあり、合体を経験しないドメインが主体となる変域 ( $x < 2t$ ) と、合体によってできたドメインのみからなる変域 ( $x > 2t$ ) の境界に生じる。long tail は指数函数型でその詳細は上の  $\hat{g}(p, t)$  の  $t \gg 1$  における複素  $p$ -面上の極 ([...] 内の式の零点) の解析から

$$g(x, t) \simeq \frac{1}{2} e^{-t^2} \frac{dp^*}{dt} \exp(-|p^*| x),$$

( $x \gg 1$ )                      (3.10)

$$1 + 2p^* \int_0^t e^{2p^* s + s^2} ds \equiv 0, \quad p^*: \text{real} \quad (3.11)$$

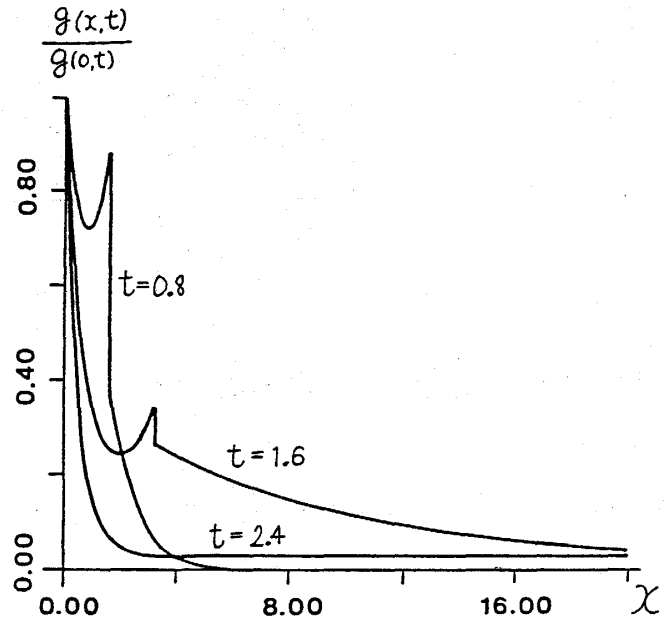


図4 分布函数  $g(k, t)$  ( $g(0, t) = e^{-t^2}/2$  で割ったもの)。

と求まる。ここで  $|p^*(t)|^{-1} \sim t^{-1} e^{t^2} \gg 1$  である。後期の  $g(x, t)$  には核生成はほとんど寄与せず ( $q(t) \ll 1$ )、合体の繰り返しによるべらぼうに長いドメインの著しく速い成長がこの long tail を形成する。

### § 3.2 構造函数

ドメインサイズについての空間相関がないとした場合、両相のサイズ分布函数  $f(x, t)$ ,  $g(x, t)$  から 2 相構造の構造函数は求まる。系の中の点  $X$  が準安定相に属するとき  $u(X, t) = 1$ , 安定相に属するとき  $u(X, t) = 0$  とすると、構造函数は

$$S_k(t) = \frac{1}{L} \int_0^L dX \int_0^L dX' e^{ik(X-X')} \langle u(X, t) u(X', t) \rangle \quad (3.12)$$

で定義される。  $L$  は系の長さ。Kawasaki-Nagai<sup>(8)</sup> が  $f \equiv g$  の場合に用いた方法を援用して

$$S_k(t) = 2\pi \langle u \rangle^2 \delta(k)$$

$$+ \operatorname{Re} \left\{ \frac{2N(t)}{k^2} \cdot \frac{[N(t) - \hat{f}(ik, t)][N(t) - \hat{g}(ik, t)]}{N^2(t) - \hat{f}(ik, t)\hat{g}(ik, t)} \right\} \quad (3.13)$$

で与えられる。 $\hat{f}(p, t)$  は  $\hat{g}$  と同様に  $f$  のラプラス変換で、 $\langle u \rangle = \langle u(X, t) \rangle = q(t)$  である。 $\hat{f}, \hat{g}$  に前節の結果を代入すると、

$$S_k(t) = 2\pi e^{-2t^2} \delta(k) + 4e^{-2t^2} \left\{ \int_0^t \cos[2k(t-s)] e^{s^2} ds - (2k)^{-1} \sin(2kt) \right\} \quad (3.14)$$

を得る。この  $S_k(t)$  は、次章で全く別の方法で導く  $d$  次元の厳密な構造函数の  $d=1$  の表式に一致し、従って初めに行なった、ドメインサイズに空間相関がないという仮定は正しい事が確かめられるのである。

#### 第4章 $d$ 次元系

前章で展開したドメインサイズ分布函数の扱いは高次元系には直接適用できない。抑安定相領域が合体してゆく過程でドメインサイズをどう定義するか自体問題である。高次元系の Avrami のモデルで従来知られているのは準安定・安定両相の占める体積分率を与える表式<sup>(2)</sup>、Avrami の式等と呼ばれ、実験の解析に用いられている。しかしこれは両相領域の空間的配置やその時間変化についての情報を与えない。以下ではこの問題について、前章とは別の角度から議論する。それには先ず、核生成-成長過程における、任意時刻  $t$  での安定相領域の構造を静的(統計的)に記述しなおしておくとお見通しが非常に良くなる(§4.1)。

##### §4.1 時刻 $t$ でのドメイン構造の統計的記述と「一般化条件」

さし当たり核生成率  $I$  及び成長速度  $v_n$  は定数としよう。第2章の定義では、安定相の核生成は準安定相の中に於てのみ起こり、安定相の成長はそれと準安定相との相境界面の運動のみに依るとしたが、今、次のように言い換える事ができる<sup>(9)</sup>：

- i) 任意の時刻  $t > 0$  に於て任意の場所で核生成が核生成率  $I$  で起こる。
- ii) そうして生じた安定相領域は以後互いに独立に成長速度  $v_n$  で成長する。この(重なりを度外視した)成長領域の各々を droplet と呼ぶことにする。
- iii) 時刻  $t$  での実際の安定相領域はその時刻でのすべての droplet の合併(集合論の意味での)によって与えられる。

i), ii)によれば, 時刻  $t$  に於ける droplets は種々の大きさの球状領域からなり,  $t_1 \sim t_1 + dt_1$  (但し  $t_1 < t$ ) に生成した droplets の半径は  $v_n \cdot (t - t_1)$  で, それは系の単位体積当たり平均密度  $I dt_1$  で全くランダムにばらまかれている。  $I$  と  $v_n$  が一定の場合に, 第2章の定義と上の i) ~ iii) が等価である事は容易に納得されよう。例えば  $t_1 \sim t_1 + dt_1$  の間に起こる核生成は, 準安定相の中にのみ密度  $I dt_1$  で起こると思っても, 全空間に於て密度  $I \times dt_1$  で起こると思っても, 時刻  $t_1 + dt_1$  での実際の生成核の数は iii) を考慮すれば同じである。又, 2つの安定相が出合った後の成長は, 実際は準安定相との界面においてのみ起こるが, かわりに各 droplets の全表面で起こると思っても, iii) を考慮すれば同じである。

次に  $I$  と  $v_n$  が定数という条件を緩和し, 又  $v_n$  の異方性も許すという一般化を考えると, 第2章の定義を i) ~ iii) のように言い換える事は必ずしもできない。以下 § 4.5 までは, この言い換えが等価な場合に絞って考える。その為には先ず,  $I$  と  $v_n$  に課すべき条件(「一般化条件」)と呼ぶことにする)を明確にしておかなければならないが, それは次のように表現される: 「時刻  $t_1$  にあって実際の安定相の成長に寄与していない (ii) の意味の) droplet 表面は, その後の時刻の成長に於ても決して実際の成長に寄与してはいけない。特に既存の安定相領域中に起こった (ii) の意味の) 核生成の以後の成長は, 決して実際の成長に寄与してはいけない。」 逆にいえば, 仮想的な生成核や droplet 表面部分からの架空の成長領域が, 実際の相界面から顔を出すようなことのある場合 (図5) には, i) ~ iii) は Avrami のモデルの定義を正しく言い表わしていない。

どのような一般化が「一般化条件」を満たすかについて以下にいくつかの例を挙げる。

a) 核生成率は一様であるが時刻に依存する:  $I \rightarrow I(t)$ 。これは, 「一般化条件」が核生成率自体に無関係な条件なので当然。

b) 成長速度  $v_n$  が global に時刻の函数となる:  $v_n \rightarrow v_n(t)$ 。なぜなら  $v_n(t) dt \equiv \bar{v}_n d\bar{t}$  なる変換  $t \rightarrow \bar{t}$  を行えば一定成長速度  $\bar{v}_n$  の場合に帰着するから。

c) droplet の成長速度は, その核生成の時刻  $t_1$  からの経過時間  $t - t_1$  の函数  $v_n(t - t_1)$  (上の b) の定義とはことなる) であるが,  $dv_n(t)/dt \geq 0$  を満たす。この一般化は,

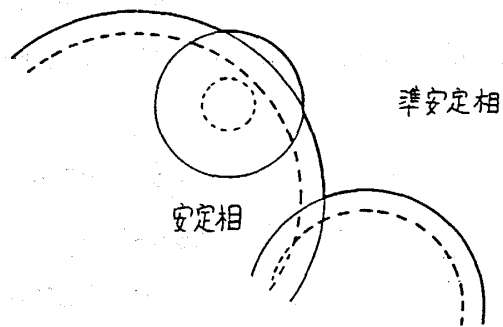


図5 「一般化条件」を満たさない場合。時刻は破線—実線と経過する。太線が相境界面。



核生成-成長型の一次相転移過程におけるドメイン構造の時間発展 (2.1) の右辺第1項(界面張力の項)の効果を, 核生成後の droplets の成長速度に考慮するのに役立つ。(但し, 臨界核半径の有限性も考慮するには § 4.6 で述べる近似を用いるか, 或いは詳しく述べないが c) の条件を満たすような外挿式を  $v_n(t)$  の小さな  $t$  で用いなければならない。)

d) 成長速度は global に異方性をもつ。(  $v_n = v_n(\vec{n})$  )

さて上の「一般化条件」が満たされていると, i) ~ iii) の言い換えを考慮して, 時刻  $t$  の安定相領域の形の統計的記述は, 次表に示すように混合理想気体のアンサンブルに類似のものとなる:

<p>&lt;混合理想気体&gt;</p>	<p>←→</p>	<p>&lt;時刻 <math>t</math> での droplets の集まり&gt;</p>
<p>第 <math>i</math> 成分の粒子 (<math>i = 1, \dots, n</math>)</p>	<p>←→</p>	<p>時刻 <math>t_i \sim t_i + dt_i</math> に <math>i</math>) の意味で核生成した droplets (<math>t_i &lt; t</math>)</p>
<p>第 <math>i</math> 成分の密度: <math>c_i</math></p>	<p>←→</p>	<p>上記 droplets の密度: <math>I(t_i) dt_i</math></p>

第  $i$  成分の粒子位置に関するアンサンブル ↔ 上記 droplets の核生成中心位置に関するアンサンブル

#### § 4.2 空間相関函数 — 一般化された Avrami の式<sup>(10)</sup>

時刻  $t$  での2相の空間的配置を表わす場  $u(\vec{r}, t)$  を § 3.2 と同様に

$$u(\vec{r}, t) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \text{ が準安定相に属するとき} \\ 0 & \vec{r} \text{ が安定相に属するとき} \end{cases} \quad (4.1)$$

と定義する。これを用い, 空間的配置に関する一般の相関函数は,  $\mathbf{D}$  を  $d$  次元空間中の任意の有界集合として,

$$G(\mathbf{D}, t) \equiv \langle \prod_{\vec{r} \in \mathbf{D}} u(\vec{r}, t) \rangle \quad (4.2)$$

と定義する。前節の「一般化条件」の成り立つ場合を考えているから,  $\langle \rangle$  で表わした核生成時刻及び場所についてのアンサンブル平均は, 混合理想気体類似のアンサンブル平均に帰着される。さて,  $u(\vec{r}, t)$  の定義と前節 i) ~ iii) の表現を考慮すると,  $G(\mathbf{D}, t)$  は次の意味をもつことがわかる:

$$G(\mathbf{D}, t) = \left\{ \begin{array}{l} \text{時刻 } t \text{ に於いて存在する droplets が, どれ1つ} \\ \text{として集合 } \mathbf{D} \text{ と共通部分をもたない確率} \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

更に混合理想気体のアンサンブルが成分毎のアンサンブルの直積で与えられる事を用い,

$$G(\mathbf{D}, t) = \prod_i \left\{ \begin{array}{l} \text{時刻 } t \text{ において, } t_i \sim t_i + dt_i \equiv t_{i+1} \text{ (} 0 \leq t_i < t \text{)} \\ \text{に核生成した droplets がどれ1つとして集合 } \mathbf{D} \text{ と共通部} \\ \text{分をもたない確率} \end{array} \right\} \quad (4.4)$$

$$\equiv \prod_i G_i(\mathbf{D}, t) \quad (4.5)$$

と書ける。ところで, ある形状  $\mathbf{X}$  をもち核生成中心が  $\vec{r}_0$  であるような droplet を  $\mathbf{X}(\vec{r}_0)$  と書くことにすると, 任意に選んだ点  $\vec{r}$  がこの droplet に含まれない条件は  $\vec{r} \notin \mathbf{X}(\vec{r}_0)$  と書かれる。単純な図形的考察により, これは  $\vec{r}_0 \notin \mathbf{X}^*(\vec{r})$  と書きなおせる事がわかる。ここで  $\vec{r}$  を中心とした  $\mathbf{X}(\vec{r})$  の空間反転を  $\mathbf{X}^*(\vec{r})$  と定義した(図6)。

従って droplet  $\mathbf{X}(\vec{r}_0)$  が  $\mathbf{D}$  と共通部分をもたない条件  $\mathbf{D} \cap \mathbf{X}(\vec{r}_0) = \phi$  は,  $\vec{r}_0 \notin \bigcup_{\vec{r} \in \mathbf{D}} \mathbf{X}^*(\vec{r})$  と書ける。これを用いると, 上の droplet 分布についての確率  $G_i(\mathbf{D}, t)$  は,  $t_i \sim t_i + dt_i$  の間の核生成の中心の点分布(=理想気体粒子の分布)についてのある確率で与えられる。即ち, 時刻  $t_i$  に  $\vec{r}_0$  に於て核生成した droplet の時刻  $t$  での形状を  $\mathbf{X}(t_i, t; \vec{r}_0)$  と書く  
と前節末尾の対応表から

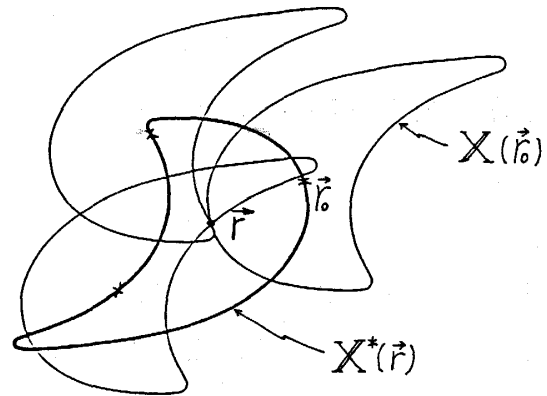


図6  $\vec{r} \notin \mathbf{X}(\vec{r}_0)$  の言い換え。

$$G_i(\mathbf{D}, t) = \left\{ \begin{array}{l} \text{密度 } I(t_i) dt_i \text{ の理想気体粒子が, 領域} \\ \bigcup_{\vec{r} \in \mathbf{D}} \mathbf{X}^*(t_i, t; \vec{r}) \text{ に1つも含まれない} \\ \text{確率} \end{array} \right\} \quad (4.6)$$

となる。この確率は Poisson 分布  $P_N$  の  $N=0$  の確率であり, 領域  $\bigcup_{\vec{r} \in \mathbf{D}} \mathbf{X}^*(t_i, t; \vec{r})$  に見出す粒子の期待値  $dt_i I(t_i) V \left[ \bigcup_{\vec{r} \in \mathbf{D}} \mathbf{X}^*(t_i, t; \vec{r}) \right]$  ( $V(\mathbf{X})$  は  $\mathbf{X}$  の体積)を用いて,

$$G(\mathbf{D}, t) = \prod_i \exp\left\{-d t_i I(t_i) V\left[\bigcup_{\vec{r} \in \mathbf{D}} \mathbf{X}^*(t_i, t; \vec{r})\right]\right\} \quad (4.7)$$

$$= \exp\left\{-\int_0^t ds I(s) V\left[\bigcup_{\vec{r} \in \mathbf{D}} \mathbf{X}^*(s, t; \vec{r})\right]\right\} \quad (4.8)$$

が得られる。これが一般の相関関数の表式、或いは一般化された Avrami の式である。

具体的に例えば、一定な核生成率  $I$ 、一定等方な成長速度  $v_n$  の場合は  $\mathbf{X}(s, t; \vec{r})$  は中心  $\vec{r}$ 、半径  $v_n \cdot (t-s)$  の  $d$  次元球である。このときの準安定相の体積分率は  $\mathbf{D} = \{\vec{x}\}$  とおいて (4.2) と (4.8) より

$$\langle u(\vec{x}, t) \rangle = \exp(-C_d I v_n^d t^{d+1}) \quad C_1 = 1, \quad C_2 = C_3 = \frac{\pi}{3} \quad (4.9)$$

となる。この式、或いは  $\phi(t) \equiv 1 - \langle u(\vec{x}, t) \rangle$  の表式が (狭い意味の) Avrami の式と呼ばれているものである<sup>(2)</sup>。次に同じ例で  $\mathbf{D} = \{\vec{x}, \vec{x} + \vec{r}\}$  とすると 2 点相関が求まり、ゆらぎの相関関数は (4.2) と (4.8) より

$$\begin{aligned} & \langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x} + \vec{r}, t) \rangle - \langle u(\vec{x}, t) \rangle^2 \\ &= \begin{cases} \langle u(\vec{x}, t) \rangle^2 \left\{ \exp\left[ I v_n^d t^{d+1} \psi_d\left(\frac{r}{2v_n t}\right)\right] - 1 \right\} & r < 2v_n t \\ 0 & r > 2v_n t \end{cases} \quad (4.10) \end{aligned}$$

$$\psi_1(y) = (1-y)^2$$

$$\psi_2(y) = \frac{2}{3} \left\{ \arccos y - 2y \sqrt{1-y^2} + y^3 \log\left[\frac{1+\sqrt{1-y^2}}{y}\right] \right\} \quad (4.11)$$

$$\psi_3(y) = \frac{\pi}{3} (1-y)^3 (1+y)$$

となる。ここで  $r = |\vec{r}|$ 。

$I, v_n$  が「一般化条件」の範囲内でより一般の場合にも  $G(\mathbf{D}, t)$  は原理的に計算可能で、異方的成長速度  $v_n(\vec{n})$  の場合は  $G(\mathbf{D}, t)$  も  $\mathbf{D}$  の向きに依存し、特に  $v_n(\vec{n}) \neq v_n(-\vec{n})$  の場合は、反転非対称性が 3 点以上の相関にもあらわれる。

### § 4.3 時空相関関数

前節の考え方は直ちに時空相関関数の計算に拡張できる。 $n$  点相関関数  $G(1, 2, \dots, n) \equiv$

関本 謙

$\langle u(\vec{r}_1, t_1) u(\vec{r}_2, t_2) \cdots u(\vec{r}_n, t_n) \rangle$  について考える。便宜上  $t_1 < t_2 \cdots < t_n$  とする。これは

$$G(1, 2, \dots, n) = \left\{ \begin{array}{l} \text{点 } \vec{r}_k (k=1, 2, \dots, n) \text{ が, 各々時刻 } t_k \text{ に於て} \\ \text{いかなる安定相 droplets にも含まれない確率} \end{array} \right\} \quad (4.12)$$

の意味をもつ。核生成の時刻で分類して,

$$G(1, 2, \dots, n) = \prod_{k=1}^n \prod_i^{(k)} \left\{ \begin{array}{l} \text{点 } \vec{r}_l (l=k, \dots, n) \text{ が各々時刻 } t_l \text{ に於て } t_i^{(k)} \sim t_i^{(k)} \\ + dt_i^{(k)} \equiv t_{i+1}^{(k)} \text{ に核生成したいかなる安定相 droplets} \\ \text{にも含まれない確率} \end{array} \right\} \quad (4.13)$$

と書ける。ここで  $t_i^{(k)}$  は  $t_{k-1} < t_i^{(k)} < t_k$  ( $t_0 \equiv 0$ ) なる時間刻みのメッシュ。例えば特定の  $k, i$  に注目すると,  $t_i^{(k)} \sim t_i^{(k)} + dt_i^{(k)}$  の間に核生成した droplets が点  $r_l$  ( $k \leq l \leq n$ ) を時刻  $t_l$  に含まないためには, 核生成中心は領域  $X^*(t_i^{(k)}, t_l; \vec{r}_l)$  の外になければならない。この事から前節と同様, Poisson 分布を使って

$$G(1, 2, \dots, n) = \exp \left\{ - \sum_{k=1}^n \int_{t_{k-1}}^{t_k} ds I(s) V \left[ \bigcup_{l=k}^n X^*(s, t_l; \vec{r}_l) \right] \right\} \quad (4.14)$$

で与えられる。具体的な計算は初等的でもかなり煩雑になる。

#### § 4.4 断面にあらわれるドメイン構造の相関函数

3次元空間での核生成—成長過程を実験的に観察しようと思えば, X線や粒子線による散乱実験を行うか, 或いは試料を平面で切断し, 断面における2相ドメイン構造を観察する事になる。断面のドメイン構造の統計とバルクのドメイン構造の統計の関係はどうなっているか?

例えば一定の核生成率  $I$ , 一定等方の成長速度  $v_n$  の場合を考えると, 断面における安定領域の時刻  $t$  での配置は, やはり2次元の droplets の合併集合として記述されるが, その droplets の大きさと密度についての分布は次のように求まる: 時刻  $t_1 \sim t_1 + dt_1$  に核生成した球形 droplets (半径は  $v_n \cdot (t - t_1)$ ) は3次元密度  $I dt_1$  で存在するが, それは断面に於て半径  $\rho = 0 \sim v_n \cdot (t - t_1)$  の円形 droplets として現われ,  $\rho$  の分布<sup>(11)</sup> は単位断面積当り

$$\begin{aligned}
& f(\rho, t_1, t) dt_1 d\rho \\
&= \begin{cases} 2\rho I [v_n^2 \cdot (t-t_1)^2 - \rho^2]^{-1/2} dt_1 d\rho & \rho < v_n \cdot (t-t_1) \\ 0 & \rho > v_n \cdot (t-t_1) \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

である。半径  $\rho \sim \rho + d\rho$  の円形 droplets の密度は核生成時刻  $t_1$  が  $v_n \cdot (t-t_1) > \rho$  を満たすすべての  $t_1$  について加えて、

$$\begin{aligned}
\bar{f}(\rho, t) d\rho &= d\rho \int_0^{t-\rho/v_n} dt_1 f(\rho, t_1, t) \\
&= \begin{cases} \frac{2I\rho}{v_n} \log \left\{ \frac{v_n t}{\rho} + \left[ \left( \frac{v_n t}{\rho} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\} d\rho & \rho < v_n t \\ 0 & \rho > v_n t \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

となる。そこで断面における2次元的な相関函数  $\tilde{G}_2(\mathbf{D}, t)$  は(4.8)で  $\int_0^t ds I(s)$  のかわりに  $\int_0^{v_n t} d\rho \bar{f}(\rho, t)$  を用いれば得られる。

しかし、極く一般的に相関函数にのみ関心があるならば次の事実が使える：核生成率  $I$  が空間的に一様である限り、2次元断面の相関函数  $\tilde{G}_2(\mathbf{D}, t)$  ( $\mathbf{D}$  は断面上の任意の有界集合) はバルクの相関函数  $G_3(\mathbf{D}, t)$  に等しい。なぜなら、核生成中心の分布確率の均一性から、 $G_3(\mathbf{D}, t)$  の定義にあるアンサンブル平均は、 $\mathbf{D}$  の空間的平行移動の全体についての平均に等しいが、更に均一性から  $\mathbf{D}$  を含む平面内の平行移動の全体についての平均に等しい。他方  $\tilde{G}_2(\mathbf{D}, t)$  に於るアンサンブル平均も  $\mathbf{D}$  の平行移動の全体についての平均におきかえてよい事がわかるからである。体積分率 ( $\mathbf{D} = \{\vec{r}\}$ ) についての上記の事実はステレオロジーの分野でよく知られているようである<sup>(11)</sup>。下線部と同様の事が時空相関函数についても成り立つ。

#### § 4.5 長時間での漸近挙動

§ 4.3 で導いた空間相関函数の時間変化、特に長時間での振舞いについてその起源を考えてみる。大まかにいって、核生成-成長過程の初期では生成した安定相領域は稀薄で、droplets は殆んど重なることなく空間に散在している。このとき相関函数(4.8)の指数の引数は小さく、指数の Taylor 展開は低次の項で十分よく近似される。それらの各項の空間依存性はゆるやかで、特徴的な長さは安定相 droplets の平均サイズ程度である。相転移が進むと droplets

の大きさも密度も増大し、互いの重なり（合体）があちこちで起こって、相関函数も初期の気体的な形から外れてくる。更に時間が経って空間が殆んど安定相で充たされてしまう（ $\langle u(\vec{x}, t) \rangle \ll 1$ ）ようになると、2相構造に対する droplets 的描像は（統計的記述としては有効でも）実際の2相パターンとはかけ離れたものになり、むしろ、わずかに残った準安定相領域の“島”が空間のあちこちに散在する様相を呈する。この“島”がどのようなサイズをもつかは相関函数の形から知る事ができる：函数  $G(\{\vec{x}, \vec{x}+\vec{r}\}, t)/G(\{\vec{x}\}, t) = \langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x}+\vec{r}, t) \rangle / \langle u(\vec{x}, t) \rangle$  は、点  $\vec{x}$  が準安定相中にある場合に  $\vec{x}+\vec{r}$  も準安定相中にある条件付き確率を与えるが、これが  $\vec{r}=0$  での値1から減少して著しく小さくなるような特徴的な  $|\vec{r}|$  が、準安定相領域の“島”のサイズの目安となる。

例えば一定の核生成率  $I$ 、一定等方の成長速度  $v_n$  の場合の(4.10)を考えると、 $I v_n^d t^{d+1} \gg 1$  では  $\Psi_d(r/2v_n t)$  の  $r \ll 2v_n t$  の範囲のみで相関函数の挙動のほとんどが記述され、 $\Psi_d$  を展開して  $r$  の1次までとり、

$$\begin{aligned} & \frac{\langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x}+\vec{r}, t) \rangle}{\langle u(\vec{x}, t) \rangle} \\ & \simeq \langle u(\vec{x}, t) \rangle \exp \left\{ I v_n^d t^{d+1} \left[ \Psi_d(0) - |\Psi'_d(0)| \cdot \frac{r}{2v_n t} + \dots \right] \right\} \\ & \simeq \exp \left\{ - \frac{I v_n^{d-1} |\Psi'_d(0)| t^d}{2} \cdot r \right\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

を得る。ここで  $\Psi'_d(y) = d\Psi_d(y)/dy$ 。これより“島”のサイズの目安は  $\sim (I v_n^{d-1} t^d)^{-1}$ 、或いは第2章の  $t_0, r_0$  を用いて  $\sim (t_0/t)^d r_0$  であることがわかる。因みに、初期のみ一斉に核生成が起こる場合 ( $I(t) \propto \delta(t)$ ) には“島”のサイズは  $\propto t^{-d+1}$  となる事も確かめられる。“島”のサイズについてのこれらの漸近則は直観的には次のように理解できる： $\langle u(\vec{x}, t) \rangle$  が準安定相領域の体積率であることから、 $d \langle u(\vec{x}, t) \rangle / (v_n dt)$  は実際の2相界面の面積（系の単位体積当り）である。漸近領域では、前者は系の単位体積中の“島”の体積の和であり、後者は同じく“島”の表面積の和である。従って両者の比が数因子を別にして“島”のサイズの目安を与える。

$$(\text{“島”のサイズ}) \sim \langle u(\vec{x}, t) \rangle [d \langle u(\vec{x}, t) \rangle / (v_n dt)]^{-1} \quad (4.19)$$

これに  $\langle u(\vec{x}, t) \rangle$  の表式を代入すれば上述の漸近則が得られる。

#### § 4.6 有限の臨界核半径の影響

§ 4.1 で導入した一般化条件の中には有限の臨界核半径を許す一般化は含まれていない。しかし現実の核生成では界面張力に打ち勝てる臨界核の大きさは必然的に有限で、それが他の核生成-成長の特性的長さに比べて小さくないときには何とかしなければならない。一つの自然なやり方は § 4.1 末尾の droplets のアンサンブルの構成において、核生成中心の混合理想気体型分布はそのままにして、各 droplets の大きさを、有限臨界核から出発する分だけ一回り大きくとるという方法である。例えば成長速度  $v_n$  が一定等方の場合、(4.8) の右辺で  $X^*(s, t; \vec{r}) \rightarrow X^*(s - r_c / v_n, t; \vec{r})$  と置き換える<sup>(12)</sup>。(  $r_c$  は臨界核半径。) この方法はしばしば現実的に良い近似であって、体積分率の実験値を説明するのに用いられている(図7)<sup>(6)</sup>。ただ理屈を言うとこれは核生成直後の成長速度の遅さ(§ 4.1 の c) 参照)をも考慮しないと one-sided であり、又これは既存の安定相領域の界面近傍での核生成に対して次の仮

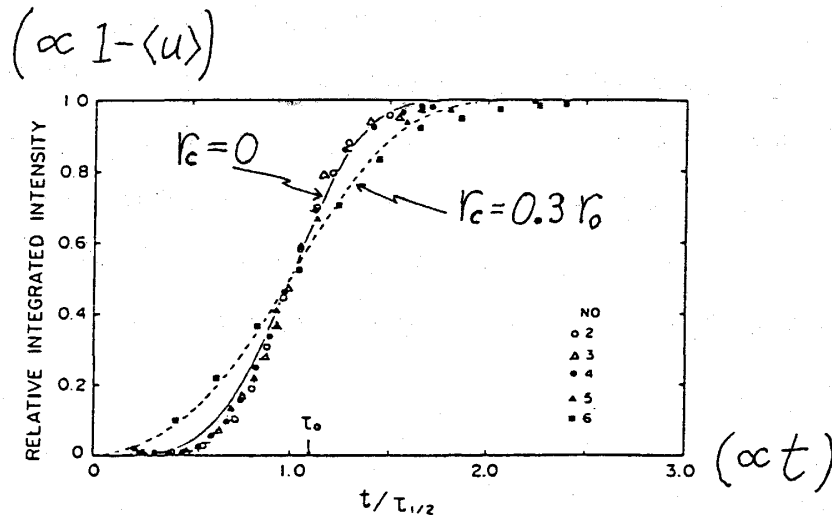


図7 文献6の Fig. 3。実線は Avrami の式。破線は本文に述べた置き換え<sup>(12)</sup>を行った式で、最も浅いクエンチのデータに合わせたもの(  $r_c = 0.3 r_0$  )。

定を置く事になる点に留意しておくべきであろう。即ち、§ 4.1 の i) 及び iii) から、図8の様な臨界核生成がみな等しい確率で起こる。特に図の c) などは2つの準安定領域にまたがって核生成が起こっており、物理的には不自然であるが、にもかかわらず上の近似が実験の体積分率  $\langle u(\vec{x}, t) \rangle$  の解析に有効であるのは、図8の仮定の a) [と b)] が現実を比較的良く再現しており、又 c) の状況は確率的には稀な事だからだと一応は説明できるだろう。ただ  $\langle u(\vec{x}, t) \rangle$  のデータのみでは核生成率  $I$  と成長速度  $v_n$  を独立に決定できないので、今こ

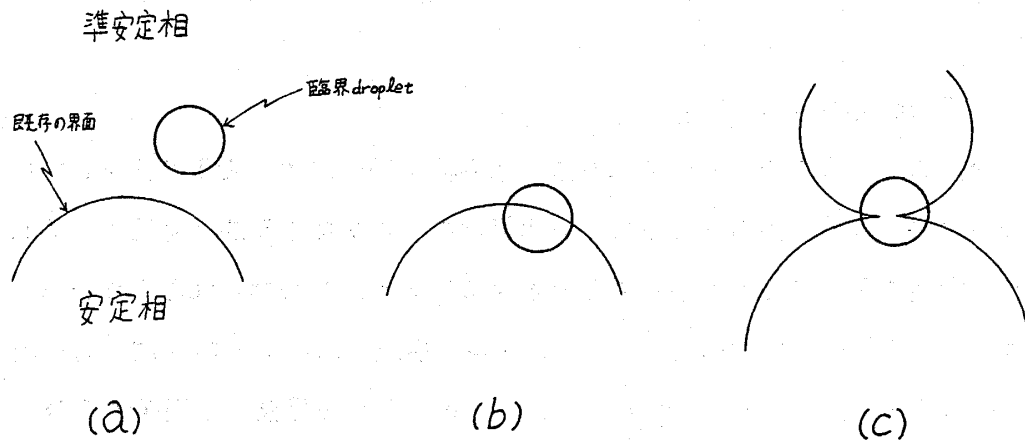


図8 等しい確率をもつと仮定される, 臨界 droplet 発生の状況

れ以上の立ち入った考察は無理がある。<sup>(13)</sup> 例えば相関函数  $\langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x}+\vec{r}, t) \rangle$  を実測できれば,  $I$  と  $v_n$  が独立に得られるので今後の発展に期待したい<sup>(6)</sup>。

さて, 制御変数のクエンチ深さと, 臨界核半径  $r_c$ ・核生成率  $I$  及び成長速度  $v_n$  の関係についてであるが, TDGLモデルにもとづく浅いクエンチの理論<sup>(3)</sup>は,  $d=3$ ではクエンチ深さの目安を  $v_n$  (=一定)として,  $r_c \propto v_n^{-1}$ ,  $I \propto v_n^{-7/3} \exp(-\text{const} \cdot v_n^{-2})$  を与える。これから,  $r_c$  を無視したときの核生成-成長過程の特性的長さは  $r_0 \equiv (v_n/I)^{1/(d+1)} \propto v_n^{10/3(d+1)} \exp(\text{const} \cdot v_n^{-2})$  となり, 比  $r_c/r_0$  はクエンチを浅くしてゆく ( $v_n \rightarrow 0$ ) といずれは  $r_c/r_0 \ll 1$  となる。つまり, 一次相転移点のごく近くでは, 臨界核半径は非常に大きくなりうるにもかかわらず, その影響  $r_c/r_0$  は逆に無視できるようになる。他方, 文献6の RbI の圧力誘起構造相転移の実験では転移点近くで臨界核半径の有限性が顕著であり, その理由を明らかにする必要がある。

#### § 4.7 界面張力の影響

核生成及びその後の孤立した droplet の成長に対する界面張力の影響については § 4.1 の c) 及び前節で断片的にふれた。以上の他に考えられる界面張力の影響は, droplets の重なりによってできる準安定相界面のカusp (= 曲率の特異点) が実際には平滑化される事にあられる (図9)。これは「一般化条件」の枠内では扱えない。冶金学での類似の現象は sintering と呼ばれるので, ここでもそう呼ぶことにする。定性的にいうと, 界面上のカuspの部分は界面張力によって局所的に速く動いてなるべく平らになるうとする一方, カuspの両側の滑らかな界面 (2面角  $< \pi$ ) は droplets のバルク的な成長によって準安定相をはさみこむ様に前進し, カusp部分の平滑化を妨げようとする (図10)。



そこで前者の傾向が優勢の場合(界面張力の強い場合)に前節までに述べた相関関数は大きな修正を要することになる。

上の定性的な議論を具体的に見る為に、次のような3次元の状況を設定して数値計算をしてみた: 時刻  $t=0$  に同じ大きさの安定相 droplet が点で接するように一列に並んでいる。接点での特異性を避ける為に、初期条件としては接点近くを予めわずかに sinter させておく(図11)。以後の界面の運動は(2.1)に従うとし、 $v_{n0}$  は一定等方とする。droplets の中心を通る  $z$ -軸対称解を仮定し極座標  $(\rho, \varphi, z)$  を用いると界面  $\rho = \rho(z, t)$  は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 2M \left\{ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \left[ 1 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 \right]^{-1} - \frac{1}{\rho} \right\} + v_{n0} \left[ 1 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.20)$$

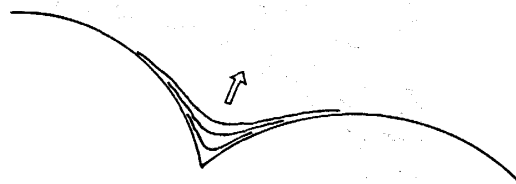


図9 界面張力のみの場合(模式図)。矢印は界面の運動方向。

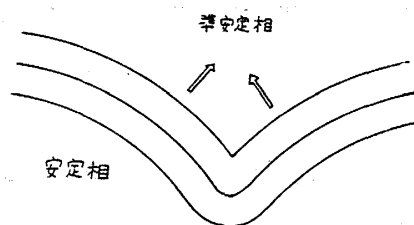


図10 バルク的な成長のみの場合(模式図)。矢印は界面の運動方向。

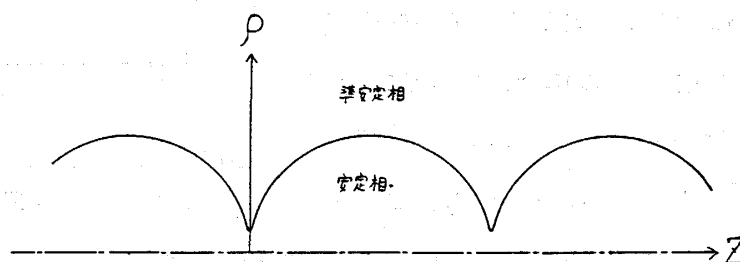
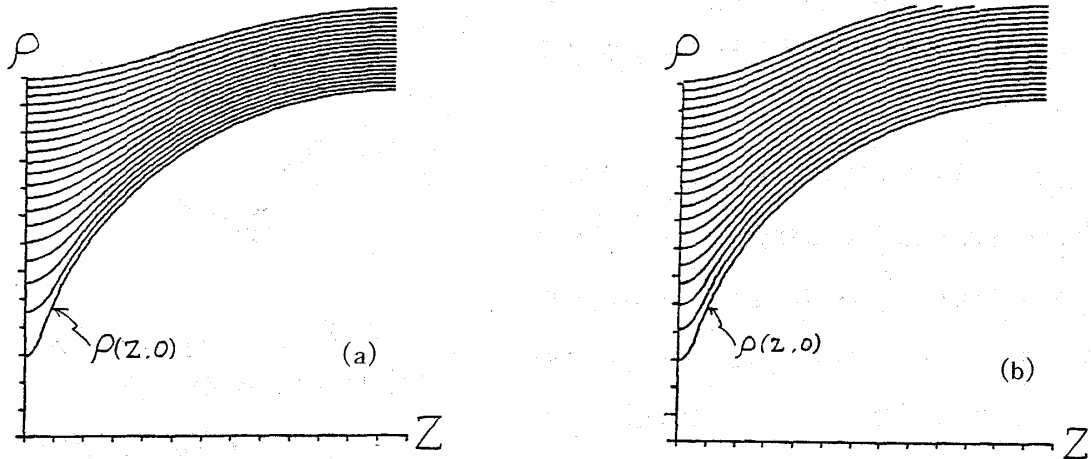


図11 初期条件:  $\rho = \rho(z, 0)$

に従う。計算結果を、 $z$ -軸に関する  $\frac{1}{2}$  周期について描いたのが図12である。バルクの成長速度  $v_{n0}$  を(a), (b), (c)の順に1:2:4と変えた結果を、時間刻みを逆に4:2:1にとり示してある。図より、 $v_{n0}$  が大きいほどカusp(或いはくびれ)部の sintering は小さく、又、その影響の及ぶ範囲も狭く限られる事が明らかである。2次元系では(4.20)の右辺第1項の  $-1/\rho$  がないのでより解析的<sup>(13)</sup>に上の事を調べる事もできる。

実験で測定される体積分率  $\langle u(\vec{x}, t) \rangle$  が, Avramiの式でしばしば良く記述できる理由の一つは、適当に深いクエンチのために、バルクの成長の効果が優勢だからである。ただし長時間後、準安定領域が“島”(§4.5)になり、小さくなってゆくと界面張力が不可避免的に



優勢になり，最早そこでは § 4.5 の漸近則は成立しない。

### 第5章 散乱実験への適用可能性

前章で述べた相関函数  $G(\mathbf{D}, t)$  は，その最も簡単な場合でもある体積分率  $\langle u(\vec{r}, t) \rangle$  に比べて多くの情報を含んでいる。例えば一定の核生成率  $I$ ，一定等方の成長速度  $v_n$  の場合は，既に述べたように (§ 4.6) 特性的長さ  $r_0 = (v_n / I)^{1/(d+1)}$  と時間  $t_0 = (I v_n^d)^{-1/(d+1)}$  の決定を通して  $I$  と

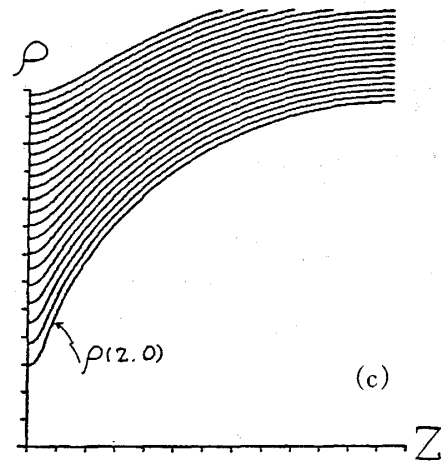


図12 式(4.20)に従う発展。各図下から上へと時間経過する。

$v_n$  が独立に定まる。直接観察によって  $I$  と  $v_n$  を決定する事が不可能な場合，種々の散乱実験は相関函数  $\langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x} + \vec{r}, t) \rangle$  を通してそれらを測定する手段となり得るかも知れない<sup>(6)</sup>。そこで相関函数と散乱強度  $I_k(t)$  ( $k$  は波数) の関係を順を追って調べる。

ドメイン構造  $u(\vec{x}, t)$  の構造函数  $S(\vec{k}, t)$  は § 3.2 と同様に次式で定義される。

$$S(\vec{k}, t) \equiv V^{-1} \int_V d\vec{x} \int_V d\vec{x}' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} \langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x}', t) \rangle \quad (5.1)$$

これは

$$S(\vec{k}, t) = (2\pi)^d \langle u(\vec{x}, t) \rangle^2 \delta(\vec{k}) + V^{-1} \int_V d\vec{x} \int_V d\vec{x}' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} \times [\langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x}', t) \rangle - \langle u(\vec{x}, t) \rangle^2] \quad (5.2)$$

$$\equiv (2\pi)^d \langle u(\vec{x}, t) \rangle^2 \delta(\vec{k}) + \langle u(\vec{x}, t) \rangle \langle 1 - u(\vec{x}, t) \rangle \Phi(\vec{k}, t) \quad (5.3)$$

と分けられる。 $V$ は試料の体積。右辺第2項はゆらぎの空間スペクトルを表わし、又  $\int d\vec{k} \Phi(\vec{k}, t) = (2\pi)^d$  と規格化した。

さて散乱実験においてX線等を散乱するのは場  $u(\vec{x}, t)$  ではなく、 $u(\vec{x}, t)$  が1か0かかに応じて分布する準安定相及び安定相の固有の構造(原子やスピンの並び)である。この事を考慮して先ずは、次に述べる非常に理想化された場合について  $S(\vec{k}, t)$  と散乱強度  $I_{\vec{k}}(t)$  の関係を調べる: 構造相転移を考え、準安定相は完全結晶から出発して  $u(\vec{x}, t) = 0$  の部分だけが欠け落ちてゆき、その部分を安定相の完全結晶が占める。即ち空間のどの場所から生じる安定相領域も、共通の架空の完全結晶格子の一部として生じる(コヒーレントな成長)。準安定相[安定相]結晶の基本格子の格子点を  $\vec{r}_{mi}$  [ $\vec{r}_{si}$ ] で表わし、各単位胞からの散乱振幅を  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} a_m(\vec{x}-\vec{r}_{mi})$  [ $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} a_s(\vec{x}-\vec{r}_{si})$ ] とする。 $a_m(\vec{x}-\vec{r}_{mi})$  [ $a_s(\vec{x}-\vec{r}_{si})$ ] は格子点  $\vec{r}_{mi}$  [ $\vec{r}_{si}$ ] に属する単位胞内の  $\vec{x}$  についてのみ零でないとしておく。すると準安定相のドメイン構造  $u(\vec{x}, t)$  からの散乱振幅  $U_{\vec{k}}$  は

$$U_{\vec{k}} = \int d\vec{x} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \{ u(\vec{x}, t) \sum_i^{(m)} a_m(\vec{x}-\vec{r}_{mi}) + [1 - u(\vec{x}, t)] \sum_i^{(s)} a_s(\vec{x}-\vec{r}_{si}) \} \quad (5.4)$$

で与えられる。ここで和の記号の上の(m) [(s)] は準安定相[安定相]の完全格子の格子点全てにわたっての和を表わす。両相結晶の Bragg 波数を  $\vec{K}_m$  及び  $\vec{K}_s$  とする。Born 近似での散乱強度  $I_{\vec{k}}(t) = V^{-1} \langle |U_{\vec{k}}|^2 \rangle$  は  $\vec{k}$  が  $\vec{K}_m$  [ $\vec{K}_s$ ] の近くするとき

$$I_{\vec{k}}(t) \Big|_{\text{near } \vec{K}_m} \simeq \rho_m^2 |\hat{a}_m(\vec{K}_m)|^2 \{ (2\pi)^d \langle u \rangle^2 \delta(\vec{k}-\vec{K}_m) + \langle 1-u \rangle \langle u \rangle \Phi(\vec{k}-\vec{K}_m, t) \} \quad (5.5)$$

$$I_{\vec{k}}(t) \Big|_{\text{near } \vec{K}_s} \simeq \rho_s^2 |\hat{a}_s(\vec{K}_s)|^2 \{ (2\pi)^d \langle 1-u \rangle^2 \delta(\vec{k}-\vec{K}_s) + \langle 1-u \rangle \langle u \rangle \Phi(\vec{k}-\vec{K}_s, t) \} \quad (5.6)$$

となる。 $\rho_m$  [ $\rho_s$ ] は準安定[安定]相の単位胞の数密度、 $\hat{a}_m(\vec{k})$  [ $\hat{a}_s(\vec{k})$ ] は  $a_m(\vec{x})$  [ $a_s(\vec{x})$ ] のフーリエ成分で、又  $\langle u(\vec{x}, t) \rangle = \langle u \rangle$  と略記した。上式からわかるように散乱は、完全結晶の仮定からくる Bragg 反射とドメイン構造を反映する散漫散乱からなる。散

関本 謙

漫散乱が共通の形  $\Phi$  をもつのは (5.2) 右辺の  $\langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x}+\vec{r}, t) \rangle - \langle u(\vec{x}, t) \rangle^2$  が  $u(\vec{x}, t) \rightarrow 1 - u(\vec{x}, t)$  のおきかえについて不変だからである。 $\vec{K}_m$  [ $\vec{K}_s$ ] 近くの積分強度は  $\langle u \rangle$  [ $\langle 1 - u \rangle$ ] に比例し、散漫散乱の寄与の割合は  $\langle 1 - u \rangle$  [ $\langle u \rangle$ ] である。例えば  $\vec{K}_m$  の近くでは  $\langle u \rangle$  が小さすぎず、しかも散漫散乱の寄与の大きい時間領域で  $\Phi(\vec{k} - \vec{K}_m, t)$  従って  $\langle u(\vec{x}, t) u(\vec{x}+\vec{r}, t) \rangle$  の測定ができる筈である。

実際の一次相転移においては、いくつかの理由で上の例のように単純にはいかないであろう。例えば両相の結晶の格子定数の mismatch があれば、内部応力場が生じ格子が歪ませられ、又核生成率や成長速度が応力に依存して場所の函数になる可能性がある<sup>(14)</sup>。これについては個々の場合について検討が必要である。これとは別に、考えられるのは核生成-成長した安定相の作る grain 構造の可能性である。安定相は一般には対称性の破れに由来する何らかの縮退を残している。例えば基本格子の向きや、単位胞内の原子団の配向や、超格子構造の場合の超格子の原点の選び方などが考えられる。(ここでは連続自由度の縮退 ( $O(n)$  など) は考えない。) さて縮退があるとき、空間の随所から実際に核生成する安定相領域はそれら縮退のなかから1つを多少なりとも勝手に選んで成長する。そのため安定相領域が互いに出会って合体してゆくとき grain 構造を作る。(成長速度  $v_n$  が一定等方の場合の grain 境界は、簡単な図形的考察により双曲面になることがわかる(図13)<sup>(15)</sup>。(勿論この grain 構造は完全平衡ではなく、grain 境界の張力・相互作用及び熱揺動等によって coarsening を起こして均一構造へと遷移する<sup>(16)</sup>。) grain 構造では、原子配列の長距離相関がないか、超格子の場合のように散乱波の打ち消しが起こるかして(5.6)のような Bragg 反射はなくなり、広がったピークの幅は grain サイズの逆数程度になると予想されるが、詳しくは具体例に即して考えなければならない。

簡単な例として、安定相が超格子構造をもち、その原点の(下地格子の格子点からの)選択による grain 構造が作られる場合を考える。各核生成中心に付随する grain を添字  $l$  で区別し、grain- $l$  の形状・位置を記述する函数  $g_l(\vec{x}, t)$  を

$$g_l(\vec{x}, t) = \begin{cases} 1 & \vec{x} \text{ が grain-} l \text{ に含まれるとき} \\ 0 & \text{その他のとき} \end{cases} \quad (5.7)$$

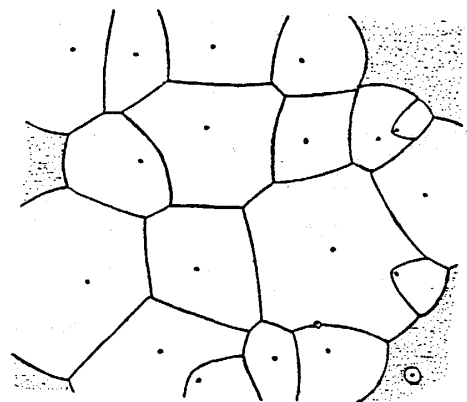


図13 双曲面を境界とする安定相(白地)の grain 構造(2次元)。黒丸は焦点(=核生成中心)。

とし、特定の超格子、例えば grain-1 を基準にした grain- $l$  の超格子原点のずれを  $\vec{b}_l$  とする。定義により  $1 - u(\vec{x}, t) = \sum_l g_l(\vec{x}, t)$  である。(5.6) に到るのと同様のやり方で、安定領域からの散乱振幅の寄与は  $\vec{K} \simeq \vec{K}_s$  で支配的で

$$U_k \Big|_{\text{near } \vec{K}_s} \simeq \int d\vec{x} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \sum_l g_l(\vec{x}, t) \sum_i^{(s)} a_s(\vec{x} - \vec{r}_{si} - \vec{b}_l) \quad (5.8)$$

となる。 $\sum_i^{(s)}$  は特定の超格子格子点  $\{\vec{r}_{si}\}$  についての和を表わす。上式から散乱強度は

$$I_k(t) \Big|_{\text{near } \vec{K}_s} \propto \left\langle \sum_l^{(s)} \sum_{l'}^{(s)} \hat{g}_l(\vec{k} - \vec{K}_s, t) \hat{g}_{l'}^*(\vec{k} - \vec{K}_s, t) e^{i\vec{K}_s \cdot (\vec{b}_l - \vec{b}_{l'})} \right\rangle \quad (5.9)$$

となる。ここで  $\hat{g}$  は  $g$  のフーリエ変換。今の場合の平均  $\langle \rangle$  は、核生成中心の分布 (すなわち grain 境界の形) に関するアンサンブル平均だけでなく、各 grain の  $\vec{b}_l$  の自由度についての平均も含んでいる。grain 境界の形を固定して、先ず  $\{\vec{b}_l\}$  についての平均を実行すると、 $\vec{b}_l$  間に相関のない場合、 $\langle e^{i\vec{K}_s \cdot \vec{b}_l} \rangle = 0$  を用いて

$$I_k(t) \Big|_{\text{near } \vec{K}_s} \propto \left\langle \sum_l^{(s)} |\hat{g}_l(\vec{k} - \vec{K}_s, t)|^2 \right\rangle \quad (5.10)$$

$$\propto \int d\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{K}_s) \cdot \vec{r}} \left\langle \sum_l^{(s)} g_l(\vec{x}, t) g_l(\vec{x} + \vec{r}, t) \right\rangle \quad (5.11)$$

を得る。(5.11) 右辺の  $g_l(\vec{x}, t) g_l(\vec{x} + \vec{r}, t)$  は有限レンジで grain のさしわたし程度に局在するから、散乱強度は Bragg 反射 ( $\propto \delta(\vec{k} - \vec{K}_s)$ ) にかかわって grain サイズの逆数程度の幅をもつピークとなる。(5.11) の式中の grain の自己相関関数の計算例は知らない。1次元では grain サイズ分布から直接計算でき、 $t \rightarrow \infty$  のサイズ分布を求めた例はある<sup>(17)</sup> がその形は複雑である。

## 第6章 おわりに

一次相転移点近傍の制御変数のクエンチに併う、準安定相から安定相への核生成-成長型の緩和過程におけるドメイン構造の時間発展について最近の話を解説した。

以上では触れなかったが、多重 [層] 核生成-成長過程というものもあって、完全結晶面上の結晶成長に関連して研究がなされている<sup>(18)</sup>。その理論で筆者の知る範囲では、Avrami の式に相当する第  $n$  相の占有率  $c_n(t)$  は厳密に解けていない様子で、モデルシミュレーションといろいろな近似計算が比較議論されている。ただ1次元では外場とノイズのかかった過減衰サイソーゴルドン系のダイナミクスに類似で、相関関数を含めて詳しく論じられている<sup>(19)</sup>。

本稿で扱ったモデル、計算した量 (相関関数) はパターンの運動と統計の理論における比較

関本 謙

的簡単なものである。モデルと結果の一般性の故に<sup>(20)</sup>今後の関連分野の新しい進展の契機となる事を願うものである。

謝 辞

筆者の original の部分については、次の方々の有益なコメントや議論をいただき感謝致します：川崎恭治氏，太田隆夫氏，小川泰氏，小貫明氏，守田徹氏，宮島佐介氏，山田安定氏，蔵本由紀氏，山田耕作氏。

文 献

- 1) 一次相転移のダイナミックスの解説としては， J. D. Gunton and M. Droz: “*Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States*”, Lecture Notes in Physics 183 (Springer-Verlag, 1983),  
J. D. Gunton, M. San Miguel and P. S. Sahni: “*Phase Transitions and Critical Phenomena*” vol. 8 p267, eds. by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press London, 1983),  
川崎恭治：日本物理学会 38 卷 12 号 (1983 年) p 919.
- 2) M. Avrami: J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177.  
W. A. Johnson and P. A. Mehl: Trans. A. I. M. M. E. 135 (1939) 416.  
A. N. Kolmogorov: Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., Phys. Ser. 3 (1937) 355.
- 3) R. Landauer and J. A. Swanson: Phys. Rev. 121 (1961) 1668,  
J. S. Langer: Ann. Phys. 41 (1967) 108, 54 (1969) 258,  
“*Systems Far From Equilibrium*”, Lecture Notes in Physics 132, p12, ed. by L. Garrido (Springer-Verlag, 1980)  
N. J. Gunther, D. A. Nicole and D. J. Wallace: J. Phys. A13 (1980) 1755.
- 4) K. Kawasaki: Ann. Phys. 154 (1984) 319,  
S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metal. 27 (1979) 1085.
- 5) 文献 (3)。特に Gunther らは結果の普遍性を明らかにしている。
- 6) Y. Yamada, N. Hamaya, J. D. Axe and S. M. Shapiro: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1665.
- 7) K. Sekimoto: Physica A125 (1984) 261, Physica A128 (1984) 132.
- 8) K. Kawasaki and T. Nagai: Physica A121 (1983) 175.
- 9) U. R. Evans: Trans. Faraday Soc. 41 (1945) 365
- 10) K. Sekimoto: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 2425, Phys. Lett. 105A (1984) 390,  
及び投稿準備中。

- 11) “*Quantitative Microscopy*” eds. by R. T. DeHoff and F. N. Rhines (McGraw-Hill, 1968)  
(邦訳「計量形態学 — ミクロ組織をはかる —」訂正版, 内田老鶴圃, 1982)
- 12) Y. Ishibashi and Y. Takagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **31** (1971) 506.
- 13)  $r_c$  が小さくない時は, §4.7の sintering も無視できない。2次元での解析的計算によれば, sintering の“深さ”も  $r_c$  の程度である。定式化については, R. C. Brower, D. A. Kessler, J. Koplik and H. Levine: *Phys. Rev.* **A29** (1984) 1335.
- 14) J. W. Cahn (出典不詳)
- 15) J. L. Meijering: *Philips Res. Rep.* **8** (1953) 270.
- 16) M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest and P. S. Sahni: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **21** (1984) 467, とそこにある文献,  
H. Furukawa: *Phys. Rev.* **A30** (1984) 1052.
- 17) 文献(15)及び山田安定氏の私信。
- 18) G. H. Gilmer: *J. Crystal Growth* **49** (1980) 465,  
V. Bostanov, W. Obretenov, G. Staikov, D. K. Roe and E. Budevski: *J. Crystal Growth* **52** (1981) 761.
- 19) C. H. Bennett, M. Büttiker, R. Landauer and H. Thomas: *J. Stat. Phys.* **24** (1981) 419,  
M. Büttiker and R. Landauer: “*Physics in One Dimension*”, *Solid-State Science* **23**, p87,  
eds. by J. Bernasconi and T. Schneider (Springer-Verlag, 1982).
- 20) Avrami の式或いはそれに類似のものが出てくる, 一次相転移以外の話題で最近筆者の気づいたものは,  
J. A. Hertz: *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1880; (スピニングラス)  
A. Zangwill and R. Bruinsma: *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1073; (マルテンサイト合金の塑性)。