

二成分系における秩序形成過程の構造関数の スケーリング

広島大総合科学 好村 滋 洋

1. はじめに

凝縮系が相転移を起こすとき、系全体が一様に古い相から新しい相に変化するの希れであり、多くの場合は古い相と新しい相が不均一に混合した中間状態を経て、新しい均一相が形成される。このような秩序形成過程に現れる不均一な中間状態の幾何学的構造を特長づけるものが構造関数 $S(k, t)$ である。ここで k は波数ベクトル、 t は実時間パラメータである。系の構造変化を特長づける大きさ $R_m(t)$ は時間とともに指数則

$$R_m(t) \sim t^a \quad (1)$$

に従って増大する。 $S(k, t)$ が時間によらないユニバーサルな関数 $\tilde{S}(x)$ により

$$S(k, t) \sim R^d(t) \tilde{S}(kR_m(t)) \quad (2)$$

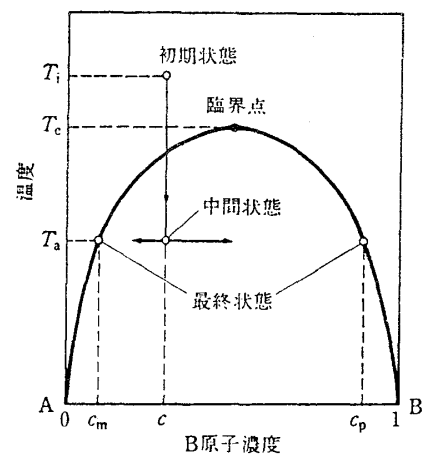
と書けるとき、スケーリング則が成り立つという。ここで $d=3$ は次元数である。

最近このようなスケーリング則が、光、X線および中性子散乱の実験により、いろいろな系で見いだされている。ここではこの現象およびそれと類似のスケーリング現象をレビューすると同時に、問題点を整理し、今後の研究の発展に役立てたい。

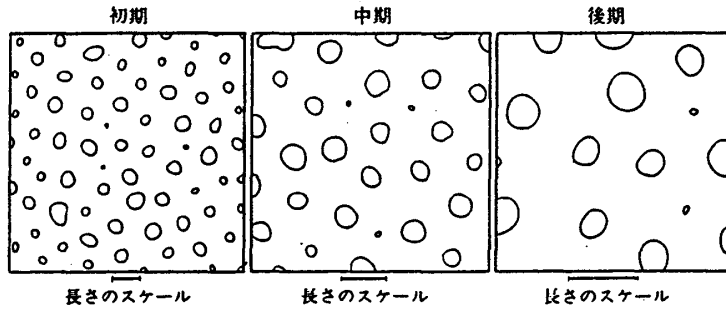
2. 実験で観測されるもの

二成分系を例にとって示す。第1図の相図に示すように、濃度 C の系が最初温度 T_i の均一状態から出発し、温度 T_a に急冷されたとき、濃度 C_m と C_p の二相に分離される。この過程で濃度 C_p をもつマイナリティ相のクラスターは、その大きさが増大するとともに数が減少していく。その様子のスナップショットを第2図に示す。ここではそれぞれの発展段階に応じた大きさ $R_m(t)$ があり、その大きさを長さのスケールとして見ると、第2図は同じ形の繰り返しになっていることを、スケーリング則は主張するものである。

この現象を実空間で電子顕微鏡等によって観測するとき、得られる情報はサイズ R に関する



第1図 一次相転移の相図



第2図 動的スケーリング則の模式図

分布関数 $P(R, t)$ である。この分布関数についても (2) と同様のスケーリング則が成り立ち、ユニバーサル関数 $\tilde{P}(x)$ を用いて

$$P(R, t) = B(t)\tilde{P}(R/R_n(t)) \quad (3)$$

と書ける。ここで $B(t)$ は時間に依存した規格化因子である。

構造関数 $S(k, t)$ とサイズ分布関数 $P(R, t)$ との間には、条件付き確率 $g(R, r)$ を用いて

$$S(k, t) = \int d^3r \exp(ik \cdot r) \int P(R, t)g(R, r)dR \quad (4)$$

の関係がある。ここで $g(R, r)$ は原点に大きさ R のクラスターが存在するとき、そこから r だけ離れた位置に他のクラスターが存在する確率を表す。

散乱実験で観測される構造関数 $S(k, t)$ は

$$S(k, t) = \frac{1}{V} \left| \sum_j b_{R_j} \exp(ik \cdot R_j) \right|^2 \quad (5)$$

と定義される。ここで b_{R_j} は場所 R_j に存在する原子の散乱振幅、 V は試料の体積である。今散乱振幅密度 $\eta(r)$ を

$$\eta(r) = \sum_j b_{R_j} \delta(r - R_j) = \bar{\eta} + \Delta \eta(r) \quad (6)$$

のように平均密度 $\bar{\eta}$ からのずれ $\Delta \eta(r)$ を用いて表し、空間的相関関数 $G(r)$ を

$$G(r) = \frac{1}{V} \int \Delta \eta(R) \Delta \eta(R+r) d^3R \quad (7)$$

と定義すると、構造関数 $S(k, t)$ は $G(r)$ のフーリエ変換

$$S(k, t) = \int G(r) \exp(ik \cdot r) dr \quad (8)$$

として表される。構造関数を全 k 空間で積分すると

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int S(k, t) d^3k = \int G(r) \delta(r) d^3r = G(0) \\ &= \frac{1}{V} \int \{ \Delta \eta(R) \}^2 dR = \langle \eta^2 \rangle - \bar{\eta}^2 = \text{const} \end{aligned} \quad (9)$$

となって、系が時間的に変化しても一定値をとるという sum rule を与える。しかしなが

ら実際の測定では、すべての k を含めることは不可能であるので、有限の k の値の範囲に入ってくる積分強度を見ており、積分強度が増加する場合が多い。また k の有限範囲の外での $S(k, t)$ の値を外挿する場合にもある種の仮定を含むので、必ずしも一定値にはならない。

3. サイズ分布関数

合金の析出過程におけるマイナリティ相クラスターのサイズ分布に関しては、本研究会の友清らの Al-Li 合金に関する詳細な研究があるので参照されたい。ここではロスアンゼルス光化学スモッグの原因となるエアロゾルの核生成と成長に関する Husar ら¹⁾の模擬実験の結果を紹介する。

図3 a は直径 D_p (μm) をもつエアロゾルの数密度分布 $\Delta N / \Delta D_p$ ($\text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$) を D_p の関数として示したものである。図3 b はこれを無次元の数密度分布

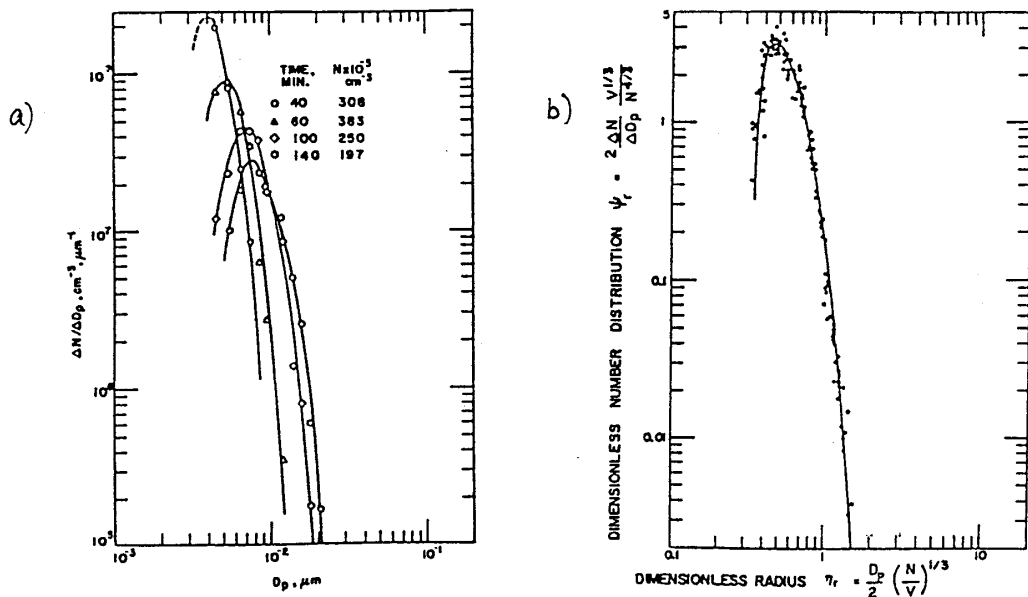
$$\psi_r = \frac{2 \Delta N}{\Delta D_p} \frac{V^{1/3}}{N^{4/3}} \quad (10)$$

および無次元の半径

$$\eta_r = \frac{D_p}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (11)$$

に換算して、スケール則 (3) を確かめたものである。ここで N は全粒子数密度 (cm^{-3})、 V は全体積分率 ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$) であるから、 $(V/N)^{1/3}$ は一粒子当たりの平均半径 (μm) をあらわしている。

このようにサイズ分布関数にもスケール則 (3) がよく成り立っている。このスケール則の根拠については Friedlander ら^{2,3)}によって論ぜられている。



第3図 a) エアロゾルのサイズ分布関数 b) それのスケールリング

4. 積分強度による成長曲線

散乱実験において、新しい相から生じる干渉性ピークの積分強度をもって新しい相の成長を表すという考えは、広く受け入れられている。この新しい相の体積分率 y の成長度が、時間 t のべき乗 t^{n-1} と古い相の体積分率 $1-y$ の積に比例するとして、Johnson - Mehl 及び Avrami は次のような方程式を導入した。

$$\frac{dy}{dt} = nkt^{n-1}(1-y) \quad (12)$$

ここで k は比例定数である。これを解いて y の時間依存性は

$$y(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (13)$$

と表される。これは時刻 $t=0$ で $y=0$ であるが、ある t の値より y の増大が始まり、 $t=\infty$ で $y=1$ に到達するという成長曲線を表している。 n の値は多くの例で $1\sim 4$ の間に分布している。

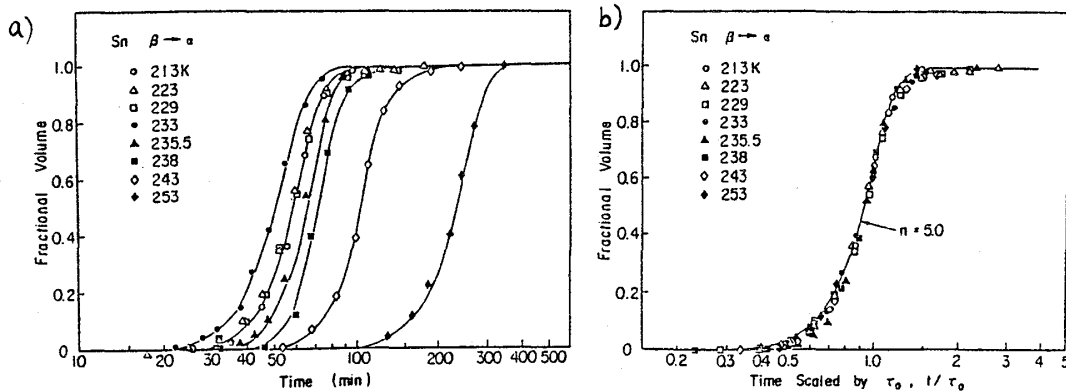
このような実験データは、系が同じでも急冷した最終温度が異なる場合に、それぞれの温度に特長的な時間 τ_0 で時間をスケールすることにより

$$y(x) = 1 - \exp[-k(t/\tau_0)^n] \quad (14)$$

のように、ユニバーサルな関数 $y(x)$, $x=t/\tau_0$ で表すことができる。

このような例は多くの系について見いだされている。ここでは Iizumi ら⁴⁾による錫の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移の例を示す。室温で β 相の白錫は 260K 以下の室温で α 相の灰錫に相転移を起こす。粉末回折パターンの時間的変化から、 α 相の体積分率 y を求め、これを時間に対してプロットしたのが、図 4 a である。これを適当な緩和時間 τ_0 を用いてスケールしたものが図 4 b である。図 4 b では $n=5.0$ の値が実験をよく説明している。

この例ではブラッグピークの積分強度のみが考慮されているが、ブラッグピークの幅やラインプロファイルが考慮されていない点に注目すべきである。



第4図 a) 錫の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移における α 相の成長曲線 b) それのスケールリング

5. 構造関数

散乱実験でクラスター構造に特長的な構造関数 (5) を直接測定することは、極めて重要であり、多くの例がある。歴史的には1960年代に合金の析出過程で、X線小角散乱により構造関数が測定され、Cahnの理論と比較された。

1970年代にはLebowitzらによりKinetic Ising模型にもとずいて構造関数が計算されるようになった。構造関数のスケール則 (2) の考えは1970年代にBinderやFurukawaによって示唆されていたが、1979年のMarro, Lebowitz and Kalosによってコンピュータシミュレーションの結果に対して確かめられるに端を発して、多くの実験でも確かめられるに至った。1981年のChow, Goldburgによる二成分液体による光散乱、1982年のHennionらによるAl合金による中性子散乱、1981年のCraievichらによる二成分ガラス系によるX線散乱の実験等がそれである。続いて我が国でもFe-Cr合金に対するFurusakaらやKatanoらの中性子散乱、KomuraらのAl合金に対する中性子散乱の実験により、構造関数の精密測定が行われ、(2)のスケール則の成立範囲が議論された。⁵⁾

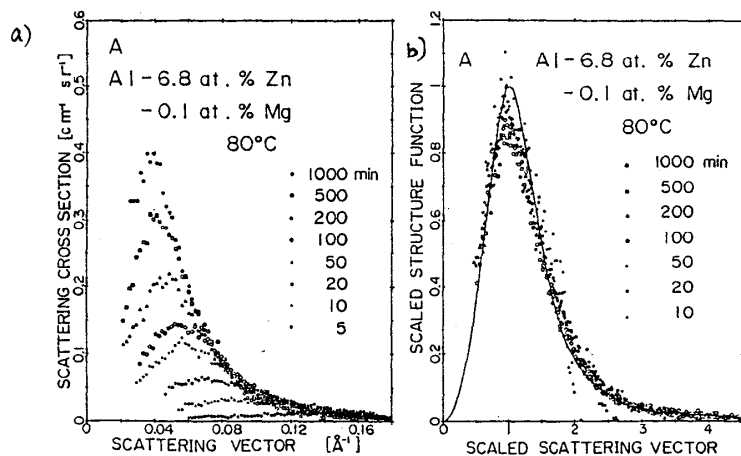
図5 aはKomuraら⁶⁾のAl-Zn-Mg合金に対する中性子散乱の構造関数の測定例である。異なる時効時間に対する構造関数 $S(k, t)$ は k の小さいところでは k^2 に比例し、 k の大きいところで k^{-4} に比例することが確かめられている。このような漸近形をもつスケールリング関数として、Furukawa⁷⁾は

$$\tilde{S}(x) = \frac{3x^2}{2+x^6}, \quad \tilde{S}(1) = 1 \quad (15)$$

を提唱している。これと比較するため全積分強度一定の関係式 (9) を満足するように規格化に注意をはらいながら

$$F(x, t) = k_m^3 S(k/k_m, t) \quad (16)$$

をプロットしたのが図5 bである。ここで k_m は $S(k, t)$ の最大値を与える k である。図5 bに見られるように時効時間が 10^2 のオーダーにわたってスケールリング則 (2) が成り立つのが見られる。



第5図 a) 析出過程における Al-Zn-Mg 合金の構造関数 b) それのスケールリング

6. まとめと展望

以上多くの実験例を見てきたが、これらの相互の関連や将来への展望をまとめてみよう。

- i) 実空間を見る顕微法と逆空間を見る散乱実験は互いに相補的な関係にあり、一方をもって他方に替えるわけにはいかない。
- ii) サイズ分布関数 $P(R, t)$ は、構造関数 $S(k, t)$ とは別口の情報を含んでいる。 $P(R, t)$ ではクラスターの大きさに注目しているのに対し、 $S(k, t)$ ではクラスター間の距離に注目している。両者は条件つき確率 $g(R, r)$ を通じて結ばれている。
- iii) 新しい相の体積分率 $y(t)$ を示す干渉性散乱ピークの積分強度の成長曲線は、現象の整理に役立ち、緩和時間 t_0 を導くのに役立つ。しかしそれだけでは構造変化の特長をとらえるのに不十分である。
- iv) 散乱実験では、構造関数 $S(k, t)$ の中に含まれる小角と広角散乱の全プロフィールの中に構造変化の特長が含まれており、これを全部とらえねばならない。
- v) スケーリング則は $P(R, t)$, $S(k, t)$, $y(t)$ のそれぞれに存在する。ユニバーサルなスケーリング関数 $\tilde{P}(x)$, $\tilde{S}(x)$ および $\tilde{y}(x)$ は簡単な解析関数であれば、比較に便利がよい。
- vi) スケーリング則 (2) および (3) は指数則 (1) と結びつけて議論されねばならない。時間の変化の範囲は 10^2 以上、できれば 10^3 にわたることが望ましい。異なる系との比較も重要である。
- vii) スケーリング則は縦軸、横軸ともに $\log\text{-}\log$, linear-linear 等と目盛りをそろえて厳密な比較をしなければ、ユニバーサリティの議論はできない。
- viii) スケーリング則はクラスターの体積分率、急冷温度の深さ、結晶異方性等によって影響を受ける。これらの影響をもっと明確にすることは、スケーリング則の検証にとっても極めて大切である。

文 献

- 1) R.B.Husar , Environmental Science & Technology , 7 , 241~247 (1973)
- 2) D.L.Swift and S.K.Friedlander , J. of Colloid Science , 19 , 621~647(1964)
- 3) S.K.Friedlander and C.S.Wang , J. of Colloid Science , 22 , 126~132 (1966)
- 4) M.Iizumi , Physica (1986) ; Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering , Santa Fe , (1985)
- 5) 以上の歴史的経緯に関しては次の文献を見よ；好村滋洋“固体物理” , 19 , 711~720 (1984)；好村滋洋“日本物理学会誌” , 40 , 42~46 (1985)
- 6) S.Komura et al , Phys. Rev. B , 30 , 2944~2947 (1984) , S.Komura et al , Phys. Rev. B , 31 , 1278~1301 (1985)
- 7) H.Furukawa , Physica , 123A , 497~515 (1984) ; H.Furukawa , Prog. Theor. Phys. , 74 , 174~177 (1985)