

黒鉛層間化合物における1次相転移の動力学

東大・理 目時直人、寿栄松宏仁、村上洋一

阪大・基工 大石泰生、藤井保彦

黒鉛層間化合物は、黒鉛層と挿入物質層が交互に並んだ層状化合物であり、その秩序構造には、ステージ秩序、面内秩序、及び積層秩序の3種類が存在する。ステージ秩序は異種物質層が挿入される周期性のことであり、面内秩序は各挿入物質層内における2次元的な秩序構造を意味する。例えばステージ1アルカリ金属黒鉛層間化合物では液体相及び(2×2)固体相が存在する。(2×2)面内格子には $\alpha\beta\gamma\delta$ 4種類の副格子が存在し、それらの積層によって積層秩序が形成される。ステージ1アルカリ金属黒鉛層間化合物の固体相には4層秩序の低温相($\alpha\beta\gamma\delta$ 相)と、2層秩序の高温相($\alpha\beta$ 相)が存在する。またこの2つの積層秩序相の間の相転移は1次相転移であることが我々の最近の研究によって明らかになっている[1]。そこでこの積層転移の時間的发展を、放射光を用いた時間分解X線回折実験から明らかにした。[2]

近年1次相転移の時間的发展に関する研究が理論、実験、両面から活発に行われており、その結果、系の非平衡状態から熱平衡状態への緩和過程においてもスケーリング及びユニバーサリティが成立することが明らかになってきた[3]。ユニバーサリティは系の次元 d 、秩序変数が相転移の前後で保存されるかされないか、及び基底状態の縮重度 p に依存し、我々が実験を行ったステージ1Rb黒鉛層間化合物の積層転移については1次元非保存系($p=2$)と考えられる。それはこの積層転移がRb層が2層毎まとまって面に平行移動することによって実現し、2層をまとめると、ABAB積層とAAAA積層($A=\alpha\beta$, $B=\gamma\delta$)の間の相転移と見なすことができ、これはAをスピン上向き、Bをスピン下向きと仮定すれば、1次元イジング系における反強磁性的配列と強磁性的配列との間の相転移と対応させて考えることができるからである。

図1は時間 $t=0$ で、Rbの蒸気圧 P_{Rb} を相転移点を越えて減少させた後のX線回折スペクトルの時間変化である。4層秩序相による(103)回折ピークは時間的に減少し、 $t=0$ 以降安定相である2層秩序相による(104)回折ピークが成長して、2層秩序相から4層秩序相へ相転移していることがわかる。各相からの回折線は鋭いブラッグ反射で、どちらの相も熱力学的に十分巨視的な固体相を形成していることを示している。回折線幅から求めた臨界核サイズは、成長の初期には約60Åであった。相転移中はブラッグ点の周りに散漫散乱は観察されず、転移に際して中間的な無秩序相が介在せず各相がシャープな相境界で区切られていることがわかる。これは非平衡状態では2相共存状態が実現し、各相の比率の変化によって相転移が進行していくことを示しており、この相転移のメカニズムが、核形成・成長であることが結論できる。

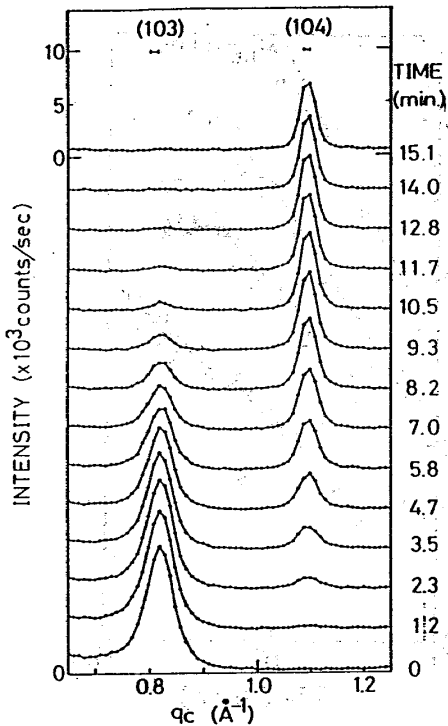


図 1

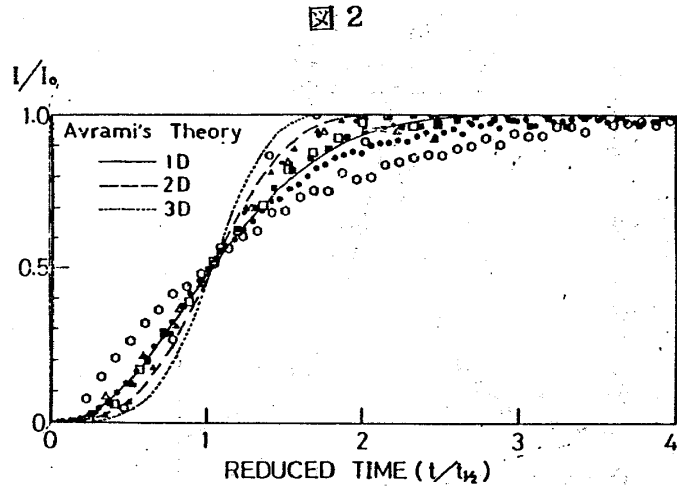


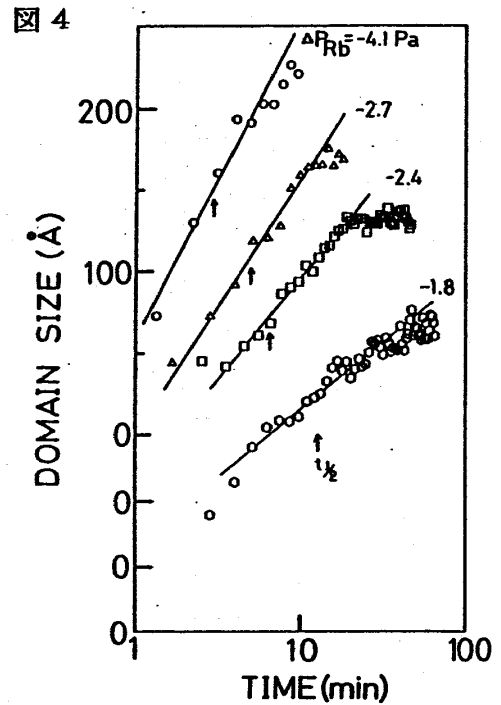
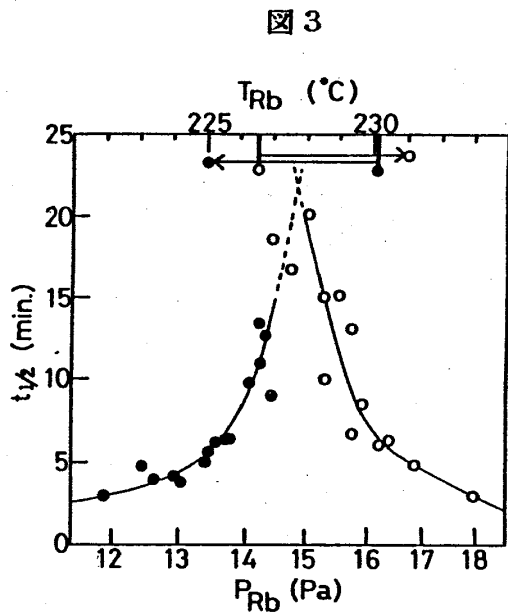
図 2

(103) 回折ピークが完全に消滅し、試料全体が安定状態である 2 層秩序相になった以後は、(104) 回折ピークの線幅には変化はみられず、ドメイン成長は観察されなかった。これは歪などによるピニングのためと考えられる。

図 2 は成長する安定相の体積率の時間変化を示したものである。図 2 の時間軸は試料の $1/2$ が相転移した時間 $t_{1/2}$ で規格化しており、非平衡度 ΔP_{Rb} が極めて小さい場合を除き ΔP_{Rb} に依存せず 1 つの曲線上にのりスケールが成立していることがわかる。このスケール関数は Avrami [4] によって得られた現象論的な核形成・成長理論における 1 次元の場合 ($1 - \text{EXP}[-\tau^2]$) によく一致することがわかった。同様の結果は 3 次元系についても報告されている [5]。

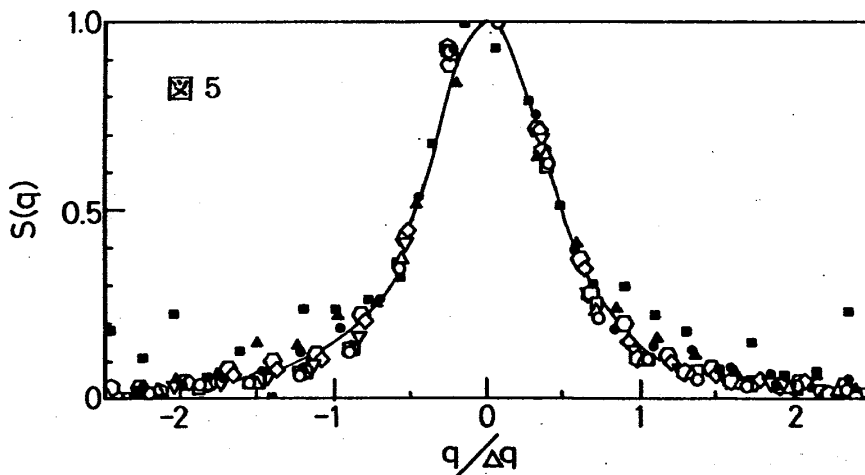
図 3 は反応時間 $t_{1/2}$ の ΔP_{Rb} 依存性を示したものである。● は 4 層秩序層から 2 層秩序層、○ は逆に 2 層から 4 層へ相転移したときについてプロットしてあり非平衡度 ΔP_{Rb} が小さくなるほど発散的に反応が遅くなることがわかる。

回折線幅の逆数から求めた積層方向の平均核サイズ R は、図 4 に示したように時間に対して対数的に増加する結果が得られた。核成長においては自由エネルギーの減少を伴うため一定の成長速度が期待されるが、実験結果はこれに反して非常にゆっくりした成長を示しており、この結果は非常に興味深い。以前、池田等によって 1 次元反強磁性体の秩序化におけるドメイン成長過程についてドメインサイズの対数的成長が報告されており [6]、川崎・長井らはこれを指数関数的な引力相互作用を持つ 1 次元キック型ドメインモデルによって説明した [7]。しかし我々の実験で平均核サイズの対数的増加が観察される時間領域では、前述したように回折線の積分強度も増加し、明らかに核生成・成長を示しており、ドメイン成長を観察していることは有り得ない。



体積率の時間変化が Avrami の現象論と一致するにもかかわらず、この平均核サイズの対数的増加は Avrami の現象論における仮定（核サイズの成長速度は一定であると仮定）と矛盾する。これらの結果を矛盾なく説明するには統一的な新しい核成長モデルが必要であろう。

図5は2層秩序相からの(104)反射を、そのピーク強度と半値幅が一致するように変換して重ねたものである。図5から明らかなように相転移中に構造因子 $S(q)$ に大きな変化はなく、スケーリングが成立していることがわかる。スケーリング関数は Squared Lorentzian (図中実線で示している) に一致することがわかった。最近 Axe と山田 [8] は1次元核生成・成長系における構造因子の厳密解を縮重度 $p = \infty$ の場合について報告したが、この結果も Squared Lorentzian に非常に近い関数を与えている。それは我々の試料は非常に細かいモザイク結晶であり核間の干渉を考えないでよい $p = \infty$ の場合と近似的に等しいためと考えられる。



文献

- [1] N. Metoki and H. Suematsu, Phys. Rev. B38, 5310(1988)
- [2] N. Metoki, H. Suematsu, Y. Murakami, Y. Ohishi, and Y. Fujii, Phys. Rev. Lett. 投稿中。
Synth. Metals 印刷中。
- [3] For Review, J.D. Gunton, M. San Miguel, and P. Sahni, in Phase Transition and Critical Phenomena, edited by C. Domb and J.L. Lebowitz (Academic, London, 1983), Vol. 8。
- [4] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103(1939), 8, 212(1940), 9, 177(1941)。
- [5] N. Hamaya, Y. Yamada, J.D. Axe, D.P. Belanger, and S.M. Shapiro, Phys. Rev. B33, 7770(1986)。
- [6] H. Ikeda, J. Phys. C16, 3563(1983), C19, L535(1986)。
- [7] K. Kawasaki and T. Nagai, Physica 120A, 587(1983), 121A, 175(1983)。
- [8] J.D. Axe and Y. Yamada, Phys. Rev. B34, 1599(1986)。