

一次構造相転移の秩序形成過程とスケーリング則[†]

阪大基礎工, BNL* 浜谷望, 山田安定, J. D. Axe*

1. 序

相転移は古い秩序から新たな秩序が形成される現象である。秩序形成過程が時間的・空間的な自己相似性をもつときスケーリングが可能になる。実際、スピノーダル分解、秩序無秩序相転移などで見出されたスケーリング則は自己相似性を反映するものと理解される。ここでは典型的な一次の構造相転移の秩序形成過程がもつ性質を、RbIの圧力誘起相転移(NaCl構造-CsCl構造)について行なった中性子回折実験の結果から考察する。重要な結論は、転移体積分率の時間発展が簡単な核形成・成長モデルによって説明され、時間とスケールすると色々な圧力での時間発展がスケーリング関数と呼べるひとつの曲線で表わされることである。しかし、転移点近傍の圧力領域および低温における相転移の振舞はこのスケーリングを破ることも合わせて見出された。

2. 実験

高圧力下の中性子粉末回折実験はHeガスを媒体とする圧力発生装置を使い、米国ブルックハブン国立研究所のHigh Flux Beam Reactorで行なった。圧力0~5.5 kbar, 温度200~300Kの領域で実験した。マンガニン線圧力ゲージは応答が遅く、転移に伴う体積変化によって生じる容器内の圧力変動を2 barの相対精度で検出でき、手動ポンプによる補正(一定圧力の条件の実現)を可能にした。計数時間短縮のために有効面積 $18 \times 18 \text{ cm}^2$ の2次元位置敏感型検出器を $2\theta = 41^\circ$ に固定して使用した($\lambda = 2.36 \text{ \AA}$)。検出器は $\Delta 2\theta = \pm 5^\circ$ をカバーするので(200)NaCl構造と(110)CsCl構造のデバイス環が同時に観測できる。積分強度はそれぞれの反射について高さ方向の強度を足し合わせて求めた。各圧力における転移量の時間変化の追跡は、 $P_{\text{高}} \rightarrow P_{\text{低}}$ から $P_{\text{低}} \rightarrow P_{\text{高}}$ への圧力ジャンプを30秒以内に完了し、その直後からの回折図形の連続コマ撮り(最短計数時間30秒)により行なった。

3. 結果と考察

圧力ジャンプ後準安定状態におかれた系は時間の経過とともに安定な状態へ移行する。秩序形成過程の時間を代表する目安として転移領域の全体積に対する比、転移体積分率が $1/2$ になる時間 $t_{1/2}$ を採用する。図1に色々な圧力における時間発展の $t_{1/2}$ をNaCl構造 $\rightarrow$ CsCl構造(白印)及びその逆方向(黒印)について示してある。一般的な傾向として $t_{1/2}$ が P_c に向って発散する様子が明らかである。室温では3.55 kbarの圧力を中心に2方向の $t_{1/2}$

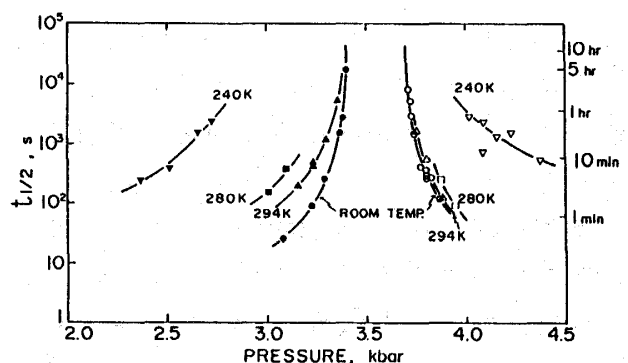


図1

曲線が対称なのでこの圧力を P_c として良さそうである。この場合 $t_{1/2}$ の圧力依存性は $\Delta P = |P - P_c|$ とおくと $t_{1/2} \propto \exp(-1/\Delta P)$ で良く近似される。低温になるほど転移の進み具合は遅くなり、熱活性化過程が秩序形成に関与していることがわかる。また低温では2方向の $t_{1/2}$ 曲線が非対称で P_c は決定できない。

古くから知られている固体内の核形成・成長モデルはKolmogorov¹⁾, Avrami²⁾によって与えられた。彼らの最も簡単なモデルでは, 時間に依存しない一定の核形成率 Γ と一定の成長速度 v を仮定し, 成長するドメイン同志の衝突の効果を考慮してある。球形ドメインの転移領域がランダムに分布して成長するとき, 体積分率 X の時間発展は

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \Gamma v^3 t^4\right) \quad (1)$$

で表わされる。 Γ と v の組み合わせでできる只ひとつの時間の次元をもつ量(特性時間)

$$\tau_0 = (\Gamma v^3)^{-1/4} \quad (2)$$

で時間をスケールすると, X は Γ, v を陽に含まない $\tau = t/\tau_0$ の関数

$$X(\tau) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \tau^4\right) \quad (3)$$

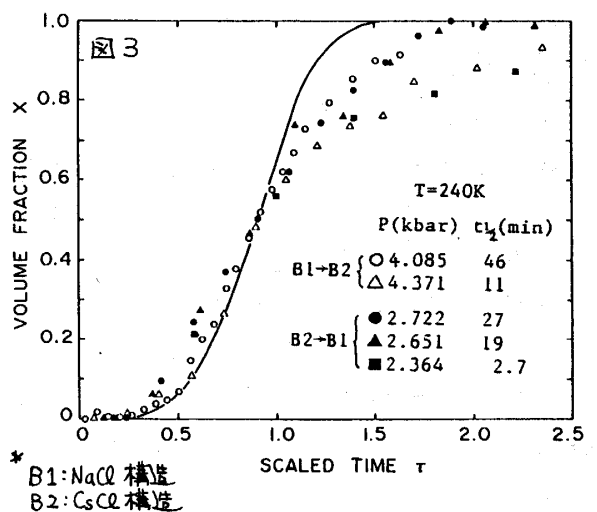
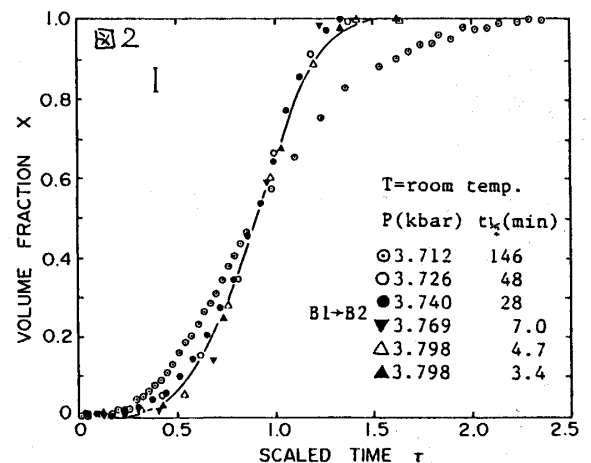
となる。もし秩序形成過程がこのモデルに従うようなものであれば, 色々な圧力での体積分率の時間発展は各々の特性時間で実際の時間 t を規格化してやると(3)式のただひとつの曲線で表わされるはずである。 $X(t_{1/2}) = 1/2$ より $\tau_0 = 1.11 t_{1/2}$ を得る。

上記のモデルに従って整理した室温の結果を図2に示す。(3)式で与えられる曲線(実線)と実験結果の一致は非常に良く, 簡単な核形成・成長モデルがこの一次構造相転移の秩序形成過程を良く記述していることがわかる。図2で実線にのらない P_c に最も近い3.712 kbarでの時間発展は, 核形成において臨界半径 r_c が存在するという考えによって説明可能である³⁾。このとき(3)式は

$$X(\tau) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} \{(\tau + \tau_c)^4 - \tau_c^4\}\right] \quad (4)$$

と変形され, $\tau_c = r_c/(v\tau_0) = 0.3$ と置いて得られる曲線に $P = 3.712$ kbarの結果が一致する。このことは, P_c 近傍の圧力では臨界半径がマクロな大きさをもつことを示唆している。

室温の結果はKolmogorov-Avramiモデルによりうまく説明できるのに対して, 240 Kにおける体積分率の時間発展は(3)式では表わせない(図3)。とくに ΔP が大きいほど(3)式からの偏が大きく, 室温での結果と全く逆の傾向を示す。この結果を理解するにはまず(3)式を導出す



る前提であった「時間的に変化しない核形成率，成長速度」の条件が成立しないとするのが妥当であろう。成長速度に影響を与える要素として，相転移に伴う体積変化(RbIの場合 $\Delta V/V = -0.13$)によって生じる歪が考えられる。転移の進行とともに増加する歪エネルギーは、高温ではすみやかな転位の運動により塑性変形として解放されるであろう。しかし低温では歪エネルギーの解放には大きな緩和時間が必要になる。図3で ΔP が最も大きい場合すなわち転移が速く進み特性時間が小さいときに偏が最も顕著になるのは、この特性時間と緩和時間が同程度の大きさであることを示唆する。蓄積された歪エネルギーが成長に対するエネルギー障壁に加わりドメインの成長を妨げる一方、塑性変形だけでなくクラッキングも歪エネルギーの解放のための重要な過程となる。その結果ドメインの成長は断続的にならざるをえず、低温の秩序形成過程では核形成が支配的になると推定される。

4. 今後の問題

現在まで秩序形成過程の空間的な時間発展の観測には成功していない。上記の実験とは別により高分解能($7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$)の3軸回折系をもってしても、ドメインサイズに関する情報を含む回折線の半値中の時間変化は見出せなかった。中性子回折としてはこの分解能がほぼ上限であるため、今後はシンクロトロン放射X線などを使った高分解能X線回折に活路を求めることになる。

本研究は日米協力中性子回折プログラムの一環として行なわれ、BNLにおいては米国エネルギー省の援助を受けた。

参考文献

- † Y. Yamada, N. Hamaya, J. D. Axe and S. M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1665 (1984).
参照。
- 1) A. N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Phys. Ser.* **3**, 355 (1937).
- 2) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939), and **8**, 212 (1940), and **9**, 177 (1941).
- 3) Y. Ishibashi and Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 506 (1971).