一次相転移の過程とスケーリング則

大阪大学・基礎工学部 山 田 安 定

Yasusada YAMADA : Scaling Law in Nucleation-Growth Process.

The kinetics of nucleation-growth process at first order phase transitions are discussed on the basis of Fokker-Planck equation. Critical divergence of the critical droplet size of the ordered domain has been derived. Experimental results on the atomic ordering process in Cu_3Au alloy are described in comparison with the theoretical predictions.

Existence of scaling law in terms of space and time concerning the growth process of the ordered domains has been suggested. [J. Cryst. Soc. Jpn. 26, 37 (1984)].

1. はじめに

固体の二次の相転移に関しては、巨視的、および微視的観点から詳細な議論がなされている。特に臨界点での物理量の発散的振る舞い、すなわち臨界現象は、その物理的重要性のために、ここ 20 年程物性研究の 1 つの中心的課題となってきた。二次相転移点での秩序変数の臨界発散は、直観的には次のように理解することができる。簡単なランダウの現象論的取り扱いに従えば、自由エネルギーを秩序変数 ξ で展開した時の最低次項の係数 α が連続的に正から負にかわり、臨界点では $\alpha=0$ となる(第 1 図参照)。一方、 ξ のゆらぎ $\langle \xi^2 \rangle$ は、条件(熱エネルギー～自由エネルギー: $kT \sim \alpha \langle \xi^2 \rangle$) からきまるから、図から明らかなように $\alpha \rightarrow 0$ に対してゆらぎは発散する。あるいは、臨界点では高対称の状態は自由エネルギー極小点から極大点(又は鞍部点)に移るため、その点では必然的にゆらぎが増大する、といってもよい。

一方、一次相転移では状況は全く異なっている。すなわち、相転移の前後で、高対称の状態($\xi=0$)と低対称の状態($\xi \neq 0$)はともに

第 1 図(a) 二次相転移点 T_c の上下での自由エネルギー曲線の変化。高対称相の安定点は $T < T_c$ では不安定点になる。
(b) 一次相転移点 T_c の上下での自由エネルギー曲線の変化。高対称相の安定点は $T < T_c$ でも局所的安定(準安定)状態を保つ。

エネルギー極小（安定状態）を保っているものであり、相転移点では単に局所的な極小値の相対的大小関係が入れかわるにすぎない。従って熱平衡状態に関していえば、特に発散的に振る舞う物理量は存在しないことになる。このことが、もともと一次相転移の物理が、実験的にも理論的にも二次相転移にくらべて魅力のないものと考えられる原因といってよい。

次の点に注意したい。一次相転移には一般に履歴現象（ヒステリシス、熱、電場、磁場などの外部条件に関する）を伴っている。このことは、本来一次相転移は熱平衡状態のみを問題にしているのでは不十分であり、準安定状態から安定状態への過渡的なプロセスを問題にしなければならない、ということの意味している。

このような過渡の状態を特徴づける最も重要なパラメーターとして、準安定状態と安定状態のエネルギー差 Δ をあげることができよう。なぜなら、明らかに Δ は準安定状態の安定状態に対する相対的不安定度を表しており、この意味で Δ が一次相転移をおこさせる駆動力 (driving force) を与えるからである。これを非平衡度パラメーター (degree of metastability) と呼ぼう。

このように一次相転移を非平衡系での時間発展としてとらえ、非平衡状態を特徴づける量として、非平衡度パラメーターを導入すると、一次相転移にも臨界発散を示す物理量が現われ、臨界指数、スケーリング則、universality など平衡系での二次相転移で現われたのと同様の概念が使えるように思われる。

以下に、このような観点から我々が最近、金属の無秩序—秩序相転移の過程について、時分割X線回折の方法を用いて行った実験結果について説明したい。

2. 一次相転移と時分割X線回折

一次相転移は、位相空間でみれば系の代表点がゆらぎによって自由エネルギー曲面の極大点（又は鞍部点）をこえることによっておこるが、実空間でみればよく知られた核生成—成長過程を辿る（位相空間の鞍部点は、形成された秩序相の核の大きさが、自発的に成長に転ずるために必要な臨界サイズに達した状態に対応する）。従って、特に核生成の初期状態では独立な微細な秩序相が分散した状態であるから、この時点でのX線散乱プロファイルは、あたかも散漫散乱のように有限の幅をもって観測される（散乱スペクトルの幅は、核の大きさの逆数に比例する）。成長過程が進むにつれて、スペクトルは次第に尖鋭になり、やがて通常のブラッグ反射として観測されるようになる。

従って、一次相転移の時間発展過程をX線回折の方法で追求するには、系を熱平衡状態に保っておいた後、ある瞬間から突然非平衡度パラメーター $\Delta \neq 0$ の状態におき、いわゆる時分割X線回折の方法を用いて逐時的に散乱パターン、すなわち強度とスペクトルのプロファイルを測定する、という方法をとる。この方法によって、結局我々は、生成し、成長する秩序相の空間分布を観測していることになる。

測定に際して強度だけでなく、スペクトルのプロファイルを問題にするためには、ステップスキャンを必要とする点検出器 (point detector) では不利であり、一次元、もしくは二次元検出器を必要とする。その場合でも単結晶試料では一般に逆格子点そのものの位置が時間とともにずれるから、結晶軸の回転に関するステップスキャンがどうしても必要となる場合が多い。その時はもちろん問題とする現象の時間変化のはやさが、スキャンニングの時間にくらべて充分おそくなければならない。

3. 一次相転移とゆらぎ

一次相転移をひきおこすには、位相空間で系の代表点が鞍部に達する程度の大きなゆらぎが必要である。このようなゆらぎが本質的な役割を演ずる系の時間発展を取り扱うには、ランダムな力をあらわに含んだ熱力学的なランジュバン方程式が基礎となる。

$$\frac{\partial \xi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\delta F\{\xi(\mathbf{r})\}}{\delta \xi(\mathbf{r})} + f_R(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

$$F\{\xi(\mathbf{r})\} = \int f(\xi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2)$$

ここで $\xi(\mathbf{r}, t)$ は時間とともに空間座標 $\mathbf{r}$ にも依存する秩序変数である。秩序の発達が核生成・成長の過程を迎える時は、系全体は常に空間的に一様 (homogeneous) でなく、heterogeneous であるから、秩序変数の $\mathbf{r}$ 依存性が本質的に重要であることはいうまでもない。このことに対応して自由エネルギー $F\{\xi(\mathbf{r})\}$ は、 $\xi(\mathbf{r})$ の関数であるエネルギー密度関数 $f\{\xi(\mathbf{r})\}$ の空間積分 (すなわち $\xi(\mathbf{r})$ の汎関数) として式 (2) のように与えられる (式 (1) の $\delta/\delta \xi(\mathbf{r})$ は、 F の $\xi(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分を意味している)。 $f\{\xi(\mathbf{r})\}$ は、一次相転移を記述するのに最低限必要な項だけを残して、

$$f\{\xi(\mathbf{r})\} = k(\nabla \cdot \xi(\mathbf{r}))^2 + \alpha \xi^2(\mathbf{r}) + \beta \xi^4(\mathbf{r}) - \lambda \xi(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$\alpha < 0, \quad \beta > 0$$

とする。

ここで、ランダム力 $f_R(\mathbf{r}, t)$ についてある統計的な性質 (マルコフ過程などの) を仮定すれば、ランジュバン方程式は $\xi(\mathbf{r})$ の確率分布関数 $P\{\xi(\mathbf{r}), t\}$ に関するフォッカー・プランク方程式に帰着させられる¹⁻⁶⁾。

この方程式が一次相転移を議論するための基礎方程式であり、これをといて $P\{\xi(\mathbf{r}), t\}$ が求められれば、たとえば、

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \xi(\mathbf{r}) P\{\xi(\mathbf{r}), t\} d\xi \quad (4)$$

など、実験と直接比較できる量が求まることになる。

$f(\xi(\mathbf{r}))$ として、式 (3) を採用した時の解の性質の詳細に立入ることはさけて、特に重要な結果に着目すると、 $\xi(\mathbf{r})$ として $r=r_0(t)$ の周辺で急激に 0 から 1 に変化する解が得られる (第 2 図参照)。かつ、ある critical な r の値 r_c に対して $r_0 < r_c$ ならば、

第 2 図 核生成・成長過程をあらわす $\xi(\mathbf{r}, t)$ の解の形。 $r < r_0(t)$ の範囲が秩序相核の領域 (droplet) に相当する。

第 3 図 式 (3) で採用した自由エネルギー関数の局所的な特性。第 1 図 (b) と比較すると非平衡度パラメーター Δ として $\Delta \sim 2\lambda\sqrt{-\alpha/\beta}$ ととれる。

$$r_0(t) \sim r_0(0)(1-2(n-1)t/r_0(0))^{1/2} \quad (5)$$

のように r_0 が時間とともに減衰し、逆の場合は増大する⁶⁾。

従って r_c は、ゆらぎによって発生した球状の秩序相核 (秩序相 droplet) が、成長に転ずるための臨界サイズ (critical droplet size) を与えている。しかもこの r_c は簡単にパラメーター λ に対して

$$r_c \sim 1/|\lambda| \quad (6)$$

となることが示される。 $|\lambda|$ は第3図からわかるように、非平衡度パラメーター Δ に比例するから、上の式は臨界サイズ r_c が、 $\Delta \rightarrow 0$ に対して発散することを示している。臨界サイズが発散すれば、当然ゆらぎによってこのような大きさに達するための‘待ち時間’ τ_c (incubation time) も発散する。これが最も簡単な、非平衡系としての一次相転移における臨界発散である。なお、 $r(t)$ の成長過程での振る舞いについても種々議論がなされていて、平衡に近づくに従って $t^{1/2}$ の依存性があることが理論的に予測されている⁷⁻⁹⁾。

これらの理論的予測が、さしあたり実験との比較の対象となると思われる。

4. 合金の秩序化過程

上に述べた観点から一次相転移の時分割X線回折の実験を行うのに、最も適当なものとして合金 Cu_3Au の原子配列に関する秩序化過程を取り上げた。この合金のX線回折については、すでに Hashimoto ら¹⁰⁾ による先駆的なすぐれた研究があり、回折線幅が $t^{1/2}$ に比例する、など重要な結果が得られているので、我々はこの結果をふまえて、単結晶試料を用い、in-situ でのくわしい測定を行った。

Cu_3Au 単結晶試料を、焼鈍炉中で $T_c + 2\text{K}$ で熱平衡に保った後、温度を急激に (約 30 秒以内) $T_c - \Delta T$ 迄下げ、これを時間原点として以後の秩序化の過程を超格子反射の強度とプロファイルを追跡することで観測する。 ΔT は正に非平衡度パラメーター Δ に比例する量であり、これを $2\text{K} < \Delta < 9\text{K}$ の間で変化させて、それぞれの場合の時間的发展過程をくり返して測定する。検出器としてはPSPCを採用しているが、単結晶試料を用いているので、結晶軸に関するステップスキャンは行っている。ステップスキャンに要する時間は約4分であるが、後に見るように秩序化の特性時間は数時間の桁であるので、測定中の時間的变化は無視できるとしている。第4図に典型的な測定されたパターンを示す。初期過程で明らかな線幅の broadening が見られる。第5図は、 ΔT をパラメーターとして積分強度 $I(t; \Delta T)$ の時間依存性を示している。当然のことながら ΔT を小さくすると相転移の駆動力が小さくなるので成長の速度もこれに応じて極端におそくなるのが見られる。

我々は得られた結果を次のように整理して見た。得られた強度 $I(t; \Delta T)$ および線幅 $\Gamma(t; \Delta T)$ を時間に対して両対数プロットする。結果はどの ΔT に対しても全体の過程が、そ

第4図 $\Delta T = 3\text{K}$ に対する時分割X線回折の強度プロファイル (実測値は黒点) と2乗ローレンツ曲線 (squared Lorentzian) による最適曲線 (図の実線)。

第5図 種々の ΔT の値に対する積分強度の時間変化. $\Delta T \rightarrow 0$ に対して, 時間発展がスローダウンしていることがわかる.

第6図 積分強度と線幅の時間に対する対数プロット. ともに $\tau_c (= \tau_0)$ を境に異なる様相を示す. 実線は $t^{1/2}$ の理論曲線に相当する.

それぞれの ΔT に対してきまる特性時間 $\tau_c(\Delta T)$ をさかいにして際立ってことなる2つの部分にわけられ, 後半の過程はすべて理論的によく知られた $t^{1/2}$ -依存性を示す(第6図参照).

この $\tau_c(\Delta T)$ にどのような物理的意味をもたせるかは必ずしも自明ではないが, 我々は最も蓋然性の高い解釈として, 核生成が支配的な領域から, 生長過程が支配的となる過程に移る特性時間であると考えてみた. 従って, この $\tau_c(\Delta T)$ に対応する Γ の値, $\Gamma_c(\Delta T)$ (第6図参照) は, 前節で理論的に定義された r_c と

$$\Gamma_c \propto 1/r_c \quad (7)$$

の関係にあると考える.

$\tau_c(\Delta T)$ と $\Gamma_c(\Delta T)$ を ΔT に対して plot したものを第7図に示した. これらは共に臨界

第7図 τ_c , および Γ_c^{-1} の, 非平衡度パラメーター Δ に対する発散的振る舞い, この逆数のプロットは平衡系における感受率 $\chi(T)$ の T に対するキューリー・ワイス則と同様の振る舞いをする.

発散の傾向を示し、あたかも平衡系における感受率のキュリー・ワイス則と同様に振る舞うのは興味深い。すでに述べたように ΔT は非平衡度パラメーター Δ に比例しているから、この結果は正に式(6)に一致しているといえることができる。

5. スケーリング則

さて、実験の結果種々の非平衡度パラメーターの値に対して、ことなつた $I(q, t)$ のセットが得られるわけであるが、それぞれのプロセスについてこれを特徴づける τ_c , Γ_c が存在し、特に後半の過程では共通の時間依存性をもつことは、これらの過程が時間、および空間の尺度を適当にスケールすれば、只ひとつの 'universal' な核生成・成長のパターンで記述されることを暗示している¹¹⁾。

第8図は、積分強度 $I(t; \Delta T)$ を時間 t について、それぞれの ΔT に対する $\tau_c(\Delta T)$ でスケールし、 $I(t/\tau_c(\Delta T))$ としてプロットしなおしたものである。明らかにこれらの曲線群(第5図参照)が、只ひとつの曲線に還元されることがわかる。

同様のことは、逆格子空間の尺度についてもいうことができる。すなわち、 $I(q, t; \Delta T)$ を q および t の両方についてそれぞれ $\Gamma_c(\Delta T)$, $\tau_c(\Delta T)$ でスケールし、 $I(q/\Gamma_c(\Delta T), t/\tau_c(\Delta T))$ とすると、散乱プロファイル自身、 ΔT によらない、1つの universal なパターンで表現できることになる。実空間にひきも

どしていえば、合金 Cu_3Au の秩序化過程について、「非平衡度パラメーターの選び方によって核生成・成長過程そのものは critical にかわり、過程を特徴づける量は一桁以上も変化するが、それにも拘らず、これを時空間の尺度を適当にスケールして眺めてみると、只ひとつの universal な秩序相ドメインの生長パターンとしてとらえることができる」ということにはかならない。

このような一次相転移の時間発展過程におけるスケーリング則と、これから導かれる universality の存在が、どのような系の物理的特性から導かれるのか、については目下分析中であるが、核生成のメカニズムが本来ゆらぎに起因するランダムなプロセスであることが本質的に重要であるように思われる。

6. おわりに

一次相転移を、非平衡系における1つの時間的発展過程としてとらえる立場から議論した。理論的基礎を、時空間に依存する秩序変数 $\xi(r, t)$ についてのフォッカー・プランク方程式におく。特に非平衡度パラメーターを制御変数とすると相転移点で成長核の臨界サイズなどに臨界発散がみられることに注意した。

一方、これに対する実験として、時分割X線回折の手法を用いた合金の秩序化過程の観測結果を述べ理論と比較した。定性的なレベルでは、一次相転移の臨界現象は観測されたが臨界指数の値などを定量的に問題にするにはもっと立入った実験的研究が必要である。

第8図 積分強度の、スケールされた時間 $t/\tau_c(\Delta T)$ に対するプロット。すべての ΔT に対して、1つの共通の (universal な) 曲線に収束するのが見られる。

更に、秩序の時間的发展過程について、時間、および空間に関するスケーリング則の存在が暗示された。これに関する理論的検討は進行中である。又、これが本当の意味で‘universal’の名に値するためには、系の次元性(dimensionality)を別にすれば、合金の秩序化過程に限らず核生成-成長過程について普遍的にいえることが要求されるが、果してそうであるかどうか、実験的にも今後課題を残している。

文 献

- 1) M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck : Rev. Mod. Phys. **17**, 323 (1945).
- 2) J. S. Langer : Ann. Phys. **41**, 108 (1968).
- 3) J. S. Langer : Ann. Phys. **54**, 258 (1969).
- 4) N. G. van Kampen : J. Stat. Phys. **17**, 71 (1977).
- 5) V. Weiss : *Proc. Int. Symposium*, ed. H. Haken, Springer-Verlag N. Y. (1981).
- 6) A. Z. Patashinskii and B. I. Shumilo : Sov. Phys. JETP **50**, 712 (1979).
- 7) K. Kawasaki, M. C. Yalabick and J. D. Gunton : Phys. Rev. **A17**, 455 (1978).
- 8) M. Suzuki, K. Kaneko and F. Sasagawa : Prog. Theor. Phys. **65**, 828 (1981).
- 9) M. Suzuki, K. Kaneko and S. Takesue : Prog. Theor. Phys. **67**, 1756 (1982).
- 10) T. Hashimoto, K. Nishimura and Y. Takeuchi : J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1127 (1978).
- 11) 時間的スケーリング則については、ここで問題とした系とはやや異なる性質をもつ系について成り立つことが、M. Suzuki によって理論的に導かれている。M. Suzuki : Prog. Theor. Phys. **56**, 77, 477 (1976), *ibid.* **57**, 380 (1977).