

相分離過程における界面ダイナミクス

解説

太田 隆夫*

Interface Dynamics in Phase Ordering

Takao OHTA

1. はじめに

サラダドレッシングをよく振ると非常に細かな水の多い領域と油の多い領域に分かれます。これをしばらく放置しておきますと、水滴あるいは油滴はおたがいに合体し、だんだん大きくなっていきます。このような現象が統計物理学的にどのように取り扱われているかを紹介したいと思います。水と油の体積比が一對一に近いところでは、おのおのの領域はたがいに入りくんだ構造をしており、球を連想させる“滴”という言葉は適切ではありませんから、以後、ドメインと呼びます。

上の例は二成分液体の場合ですが、二元合金のような固体でも似たような現象が起こります。相図が Fig. 1 のようになっている A-B 合金を考えましょう。縦軸は温度、横軸は A 原子の濃度（組成比）を表します。図中の実線は共存曲線であり、それより高温側では A, B 両原子が一樣に混ざった状態が安定ですが、低温側では A の多い相と B の多い相に分かれます（相分離）。従って、温度を高温側から共存曲線の内側へ急に変えますと一樣相は不安定、あるいは準安定となり、A ドメイン、B ドメインが形成され、それが時間とともにどんどん成長してマクロな相分離が完成します。これはスピノーダル分解や核生成・成長として古くから知られています。問題となるのは、成長しつつある乱雑なドメインの統計動力学をいかに構成し、実験事実を理解するかということです。一つの方法として、二つの相が共存している系では相の境界面（界面）の運動がもっともゆっくりしており、従って、その時間発展を支配しているという立場があります。これを界面アプローチとよびましょう。次節以下では界面アプローチで相分離のダイナミクスがどのように定式化され、どのような困難があるかを述べます。関係する文献として 1), 2) を挙げておきます。

2. 相分離のモデル方程式

複雑な現象を理論的に扱う場合、さまざまな簡単化、

理想化が行われます。Fig. 1 のような簡単な相図もそのひとつですが、それ以外に、界面エネルギーの異方性や、弾性歪みなどは当面、考えないようにします。サラダドレッシングでは水と油の密度の差のため、重力による沈降が合体の主な原因です。このような、相分離にとっては二次的（しかし、現実には重要）な効果も無視します。

1 節で述べた一樣相から共存曲線内に急冷した系のダイナミクスに対するおそらくもっとも簡単なモデル方程式は次のようなものです。

$$\frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \nabla^2 [-\nabla^2 \Psi - \Psi + \Psi^3] \dots \dots \dots (1)$$

$\Psi(r, t)$ は Fig. 1 の C_0 を基準とするように定義された局所的な濃度を表します。(1)ではすべての係数が 1 になるように時間空間をスケールしてあります。この尺度では、右辺第一項と第二項を比べてわかるように、界面の厚さは 1 の程度になります。また、最終の相分離状態での濃度は $\Psi = \pm 1$ です。方程式(1)は冶金学の分野では Cahn-Hilliard 方程式とよばれています。

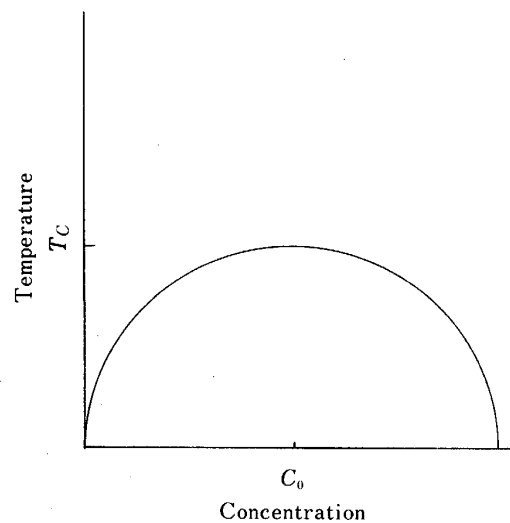


Fig. 1. Phase diagram for a binary system. The curve indicates the coexistence line.

平成 3 年 4 月 2 日受付 (Received Apr. 2, 1991) (依頼解説)

* お茶の水女子大学理学部 助教授 (Faculty of Sciences, Ochanomizu Univ., 2-1-1 Otsuka Bunkyo-ku, Tokyo 112)

Key words : spinodal decomposition ; phase separation ; interface dynamics ; scaling law.

急冷する前の状態では Ψ は、熱的ゆらぎのため空間の各点で平均濃度 Ψ_0 のまわりに分布しています。 $|\Psi_0| < 1/\sqrt{3}$ では初期状態は不安定であり、安定な $\Psi = \pm 1$ に向かって相分離が進行します。 Fig. 2 には

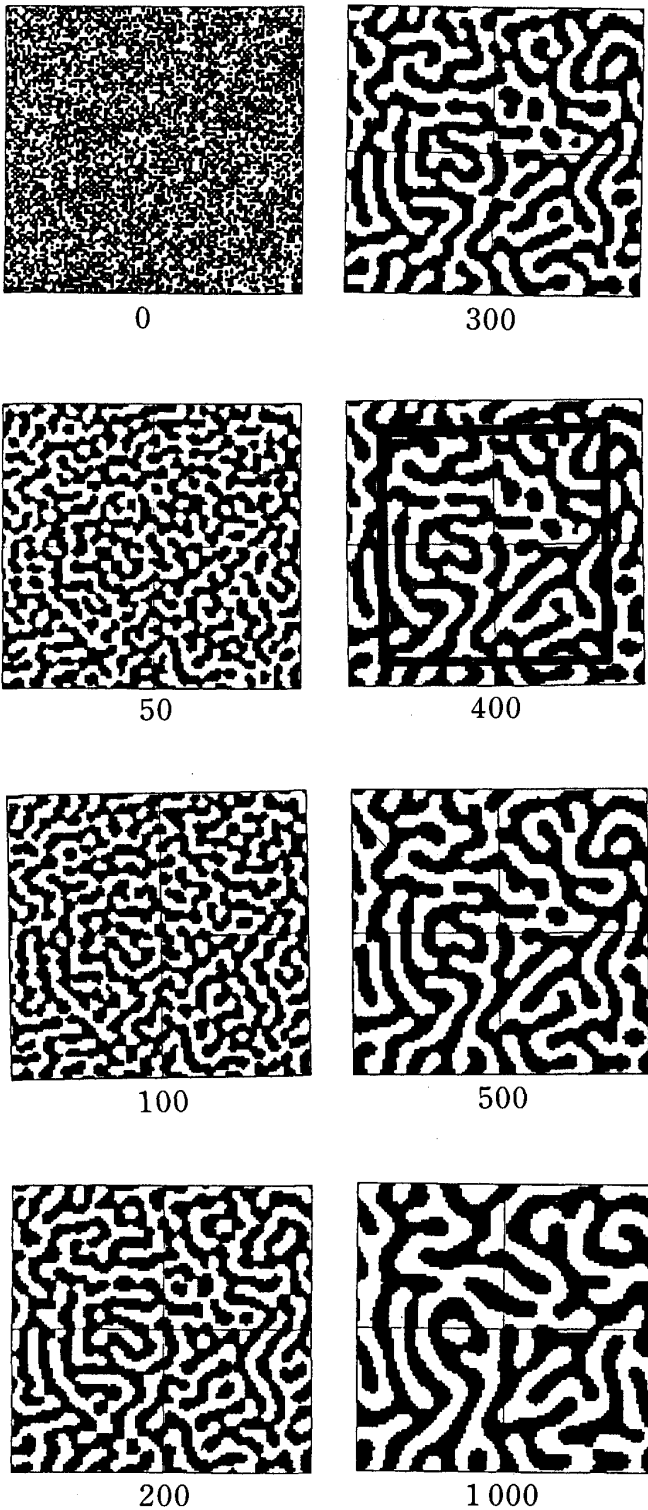


Fig. 2. Time-evolution of domain pattern. The digit below each figure indicates the time after-quench.

$\Psi_0 = 0$ の場合に方程式(1)を2次元で数値的に解いた結果を示しています。白いところが $\Psi > 0$, 黒いところが $\Psi < 0$ です。複雑に入り組んだドメインが現れだんだん大きくなっていく様子がよくわかります。 Fig. 3 は高分子二成分融液 (ブレンド) 系のスピノーダル分解において光学顕微鏡で観察されたドメインの時間発展です³⁾。組成の違いが濃淡になって写っています。明らかに Fig. 2 との類似性がみられます。

平均濃度が $1 > |\Psi_0| > 1/\sqrt{3}$ のときは初期一様状態は準安定であり、核生成・成長を起こさせるためには(1)の右辺に乱雑力をつけ加えなければなりません。また、スピノーダル分解の初期過程でも熱的揺動は無視できません。しかし、いったんドメインが形成され、それが大きくなっていくと熱的ゆらぎは重要でなくなると期待できますので(1)では揺動力はおとしてあります。

計算機で方程式(1)を解くのは容易で、実際 Fig. 2 のようなドメインパターンが得られました。合金等でも電子顕微鏡でドメイン構造を観察できますが、成長の様子は X 線や中性子による散乱実験に頼っているのが現状です。従って、理論的には次のように定義される散乱関数 $S_q(t)$ を計算するのが主要な問題となります。

$$S_q(t) = \langle \Psi_q(t) \Psi_{-q}(t) \rangle \dots \dots \dots (2)$$

$\Psi_q(t)$ は $\Psi(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ成分です。また、 $\langle \rangle$ は急冷した時刻、すなわち、 $t=0$ での Ψ の分布に関する平均を表します。

Fig. 4 は AlLi 合金の相分離で X 線散乱による散乱強度の時間変化です⁴⁾。ドメインの平均的な大きさに対応する波数で散乱関数がピークをもち、ドメインが成長するにつれて、ピークの位置 q_M は低波数側に動き、ピークの高さは増大します。特に、時間が十分経過したところでは、

$$q_M \sim t^{-1/3} \dots \dots \dots (3)$$

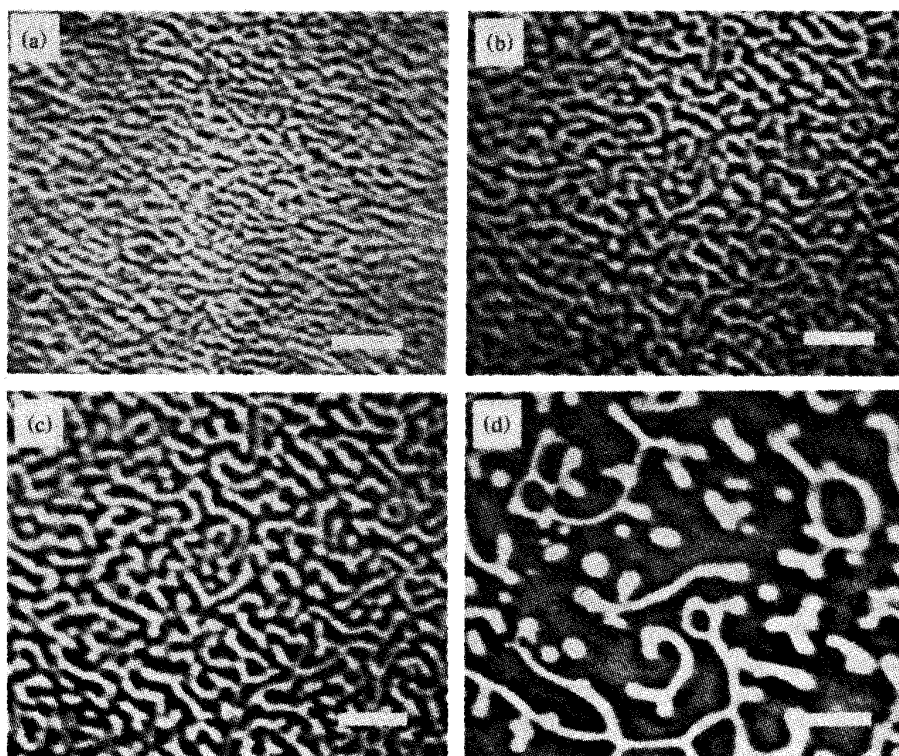
に従うことが実験的に知られています。

3. 相分離後期過程におけるスケーリング則

相分離においてドメインの大きさが特徴的長さ $l(t) \sim 1/q_M(t)$ であり、それが時間とともに増大するという事実は散乱関数の重要な性質です。つまり、現象を支配する空間スケールが $l(t)$ であり、このことから同時に時間スケールも決まります。特に、モデル方程式(1)で記述される系では長さの次元をもつ量は界面の厚さ $\xi \sim O(1)$ しかなく、 $l(t)$ がどんどん大きくなったところでは界面の厚さは観測量に直接的に入ってこないはずで、このことから散乱関数は次元解析的に次のような形をもつと予想されます¹⁾。

$$S_q(t) = l(t)^d F(q l(t)) \dots \dots \dots (4)$$

d は空間の次元であり、因子 $l(t)^d$ は各ドメインの内部ではほとんど $|\Psi| = 1$ となっていることの反映です。



(a)~(d) Structures at 480, 720, 1200, and 2400 s after quench, respectively.

Fig. 3. Temporal change of phase-separated structure observed by optical microscope³⁾. Bar corresponds to 20 μm .

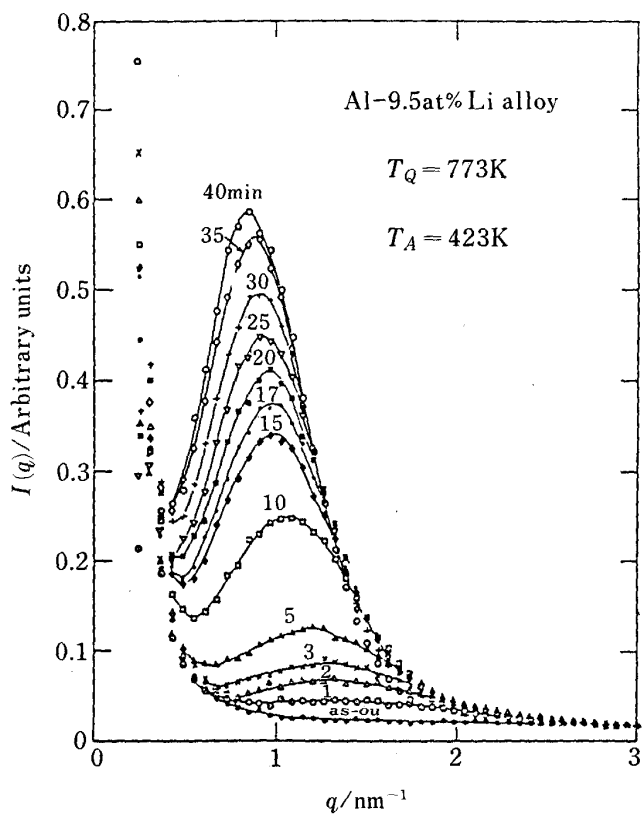
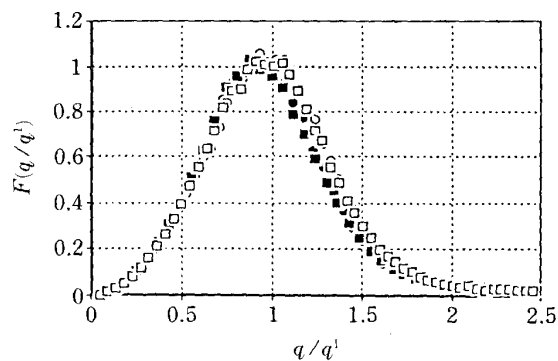


Fig. 4. Time evolution of scattering intensity $I(q)$ at early stage in Al-9.5 at% Li alloy aged at 423 K.



● 11.4% 168 h ○ 11.4% 76 h ■ 9.5% 168 h □ 9.5% 75 h

Fig. 5. Scaling function $F(q/q^1)$ plotted against scaled momentum transfer q/q^1 in Al-9.5 and 11.4 at% Li alloys at later stage.

$l(t) \gg \xi$ が満たされるほどドメインが大きくなった時間を相分離の後期過程と名付け、散乱関数の性質 (4) をスケーリング則と呼びましょう。AlLi 合金の、異なる時刻での散乱データを (3), (4) に従ってプロットすると Fig. 5 のようになりに良くデータがひとつのマスターカーブの上ののります⁴⁾。これがスケーリング則の検証になっています。他の合金や、高分子ブレンド、二成分溶液でもスケーリング則が確かめられつつあります⁵⁾。また、計算機実験ではもっとはっきりスケーリン

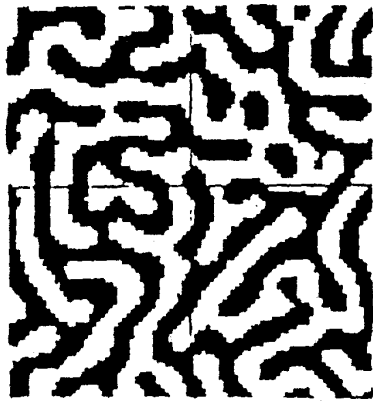


Fig. 6. Domain pattern at $t=400$ in Fig. 2 magnified by the factor of $5/4$.

スケーリング則が確認されています⁶⁾⁷⁾.

スケーリング則が成立している背後には成長しつつあるドメインパターンに相似性があることを意味します。Fig. 2 の $t=400$ のパターンの直線で囲んだ部分を 1.25 倍に拡大すると Fig. 6 のようになります。これを $t=1000$ におけるパターンだといって見せられても本当だと思ってしまうでしょう。このように、相分離における異なる時刻のドメインパターンには相似性があるのです。

10 年ちょっと前までは相分離のダイナミクスは統計物理の分野でそれほど興味をもたれた問題ではありませんでした。ところが、上のスケーリング則の可能性が指摘されてから、かなりの人々が注目し、研究するようになったのです。

4. 界面ダイナミクス

相分離の後期ではドメインの内部では Ψ の値は $+1$ か -1 に行きついてしまっています。従って $\Psi(r, t)$ の時間変化は界面の動きによってのみ生じます。このような状況では方程式(1)を直接解くよりも界面の運動方程式を導出してそれを解析する方が現象の本質をよりはっきり把握できる可能性があります⁸⁾⁹⁾。実際、ドメインの成長に関する(3)の $1/3$ 乗則は方程式(1)をいくらがめていても理解できそうにありません。この節では、(1)から界面方程式を導き出す方法を述べます⁹⁾。基本となる仮定はドメインの大きさ $l(t)$ が界面の厚さに比べて十分大きいということです。

もう一度、 $\Psi(r, t)$ の時間変化は界面の動きによって生じるということを強調します。これは式で書くと

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -V \frac{\partial \Psi}{\partial n} \dots\dots\dots(5)$$

であることを意味します。ここに V は界面上の着目している点の速度の法線成分であり、 n に関する微分は法線方向の微分です。界面から離れたところでは Ψ は $+1$

か -1 ですから、 $\partial \Psi / \partial n$ は界面のところでのみ大きな値をもちます。(5)を使うと(1)は

$$-V \frac{\partial \Psi}{\partial n} = \nabla^2 \mu(r, t) \dots\dots\dots(6)$$

のように書けます。 $\mu(r, t)$ は空間の各点で定義された化学ポテンシャルです。

$$\mu(r, t) = -\nabla^2 \Psi - \Psi + \Psi^3 \dots\dots\dots(7)$$

ここで再び、界面から離れたところでは Ψ は $+1$ か -1 であることを考慮すると

$$\mu(r, t) \simeq H \frac{\partial \Psi}{\partial n} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial n^2} - \Psi + \Psi^3 \simeq H \frac{\partial \Psi}{\partial n} \dots\dots\dots(8)$$

となります。 H は界面の着目している点の平均曲率です。(8)では第2項から第4項までたすとゼロになることを使いました。これらがゼロという条件は界面近傍での Ψ の空間変化を決める式です。

(6)は電磁気学でおなじみのポアソン方程式と同じ形をしていますからグリーン関数

$$-\nabla^2 G(r, r') = \delta(r - r') \dots\dots\dots(9)$$

を導入することによって形式的に解くことができます。すなわち(5), (6), (8)から

$$4 \int da' G(r(a), r(a')) V(a', t) = \sigma H(a, t) \dots\dots\dots(10)$$

が得られます。 a, a' は界面上の位置を指定するパラメーターです。 σ は界面エネルギー

$$\sigma = \int dn \left(\frac{\partial \Psi}{\partial n} \right)^2 \dots\dots\dots(11)$$

です。境界条件は方程式(9)を解くとき考慮されます。

少しゴタゴタしましたが(10)が最終的な界面方程式です。左辺が空間的に非局所になっていることに注意してください。これは界面のある部分が動くところから拡散

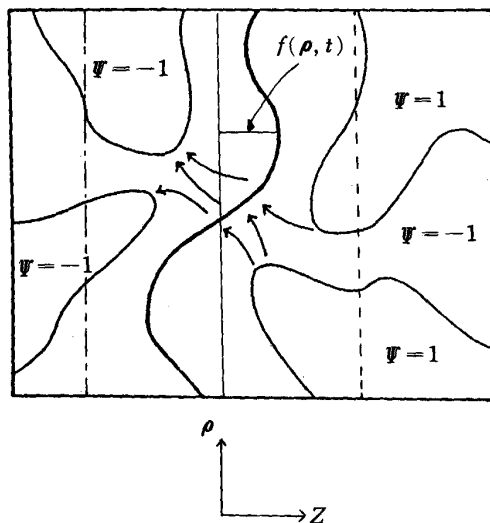


Fig. 7. Concentration flow across the interface indicated by the thick line.

流が発生し、別のはなれた点に影響を与えることを表しています。右辺の平均曲率の項は界面がまがると、その面積を小さくする方向に動くことを意味しています。

具体的な場合で考えてみましょう。Fig. 7 のように $\Psi = 1$ と -1 のドメインの境界面の位置を表す変数 $f(\rho, t)$ を導入します。 ρ は $d-1$ 次元のベクトルです。さしあたり、他のドメインは考えず太線の界面のみに注目します。このとき、 $f(\rho, t)$ の一次まででは式(10)は簡単に

$$\frac{\partial f_k(t)}{\partial t} = -Bk^3 f_k(t) \dots\dots\dots(12)$$

となります。 $B = \sigma/4$ 。 $f_k(t)$ は $f(\rho, t)$ のフーリエ成分です。減衰因子が k^3 であることは、界面の変形に関する長さが $t^{1/3}$ に従うことを意味しており、方程式(1)ではみえなかった $1/3$ 乗則が自然にでできます。

5. 散乱関数の計算

ドメイン成長を理論的に理解するには散乱関数、特に、(4)のスケールされた関数 $F(x)$ を具体的に計算できなくてはなりません。これは非常に難しい問題でいろいろな試みがありますが¹⁰⁾¹¹⁾、決定版だといえる理論がありません。ここでは非常に大胆な近似を使って界面方程式から $F(x)$ を求めてみます¹²⁾。

Fig. 7 にもどりましょう。太線の界面の運動に注目しているとき他のドメインからの効果をいかに取り入れるかというのが問題です。右側の $\Psi = +1$ のドメインの曲率の大きいところの原子は“蒸発”しやすく、それが拡散乱となって注目している界面に流れ込んできます。また、左側では、界面から $\Psi = -1$ のドメインへの濃度流が生じます。このように、注目している界面を右から左へ貫く流れがあることとなります。その大きさを $J(t)$ としましょう。ドメインパターンが大きくなるにつれて濃度流の湧出しおよび吸込みとなっている曲率の大きい領域の数は減少しますので $J(t)$ は時間の減少関数です。

ここでたいへん粗い近似を導入します。湧出しは Fig. 7 の点線上にあり、吸込みは一点破線上にあると簡単化しましょう。これは吸込みや湧出しの実際の空間分布を考慮していないという意味で一種の平均場的な考え方です。このようにまわりのドメインの影響を取り込むと界面方程式(12)は次のように修正されます。

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = -B[k^3 - kJ(t)] f_k(t) \dots\dots\dots(13)$$

第一項と第二項を比べることにより $J(t) = At^{-2/3}$ であることがわかります。ただし、比例定数 A は未知です。

方程式(13)は注目している界面を Fig. 7 のような特別な座標系で表現しています。このままでは散乱関数に選んだ座標系を反映した異方性が生じてしまいます。この困難を回避するために、新しい変数 $u(r, t) =$

$z - f(\rho, t)$ を導入しましょう。ここに、 $r = (\rho, z)$ です。式(13)を $u(r, t)$ (のフーリエ成分)で書き表し、同時に界面の向きに関して平均をとることによって等方性が回復されます。 $u(r, t)$ の定義により

$$\Psi(r, t) = \theta(u(r, t)) \dots\dots\dots(14)$$

の関係があります。ここに、 $\theta(x) = +1(-1)$, $x > 0$ ($x < 0$) です。もし、 $u(r, t)$ が時刻 $t=0$ でガウス分布をしているとすると(この仮定は正当化できます)(14)より

$$\langle \Psi(r, t) \Psi(r_2, t) \rangle = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{\langle u(r_1, t) u(r_2, t) \rangle}{\langle u \rangle^2} \right] \dots\dots\dots(15)$$

が得られます¹³⁾。従って、 u の方程式を解き(15)に代入しフーリエ変換を行うと散乱関数が計算できます。このようにして得られた $S_q(t)$ は実際スケーリング形(4)を満たします。

6. 実験との比較

ここでは5章で計算した散乱関数と実験との比較を行います。Fig. 8 は AlLi 合金の急冷後 115h たったときの散乱関数を対数プロットしたものです⁴⁾。実線は理論曲線です。未知定数 A を $4/3$ を選んでプロットしてあります。主ピークの位置で理論と実験をあわせてありますが実験との一致は満足すべきものといえます。特に注意したいのは波数の大きいところでショルダーが出現する点で、実験でもこの傾向がみられます。理論は体積比が一对一であることを使っています。AlLi 合金ではこの点が明確でなく、Fig. 8 の一致は偶然である可能性を現時点では排除できません。そのため、実験的にはっきりと体積比が一对一である系で比較してみる必要があります。高分子系は Fig. 3 のように容易にドメインパターンが観察でき、体積比がいくらか確認できます¹⁴⁾。Fig.

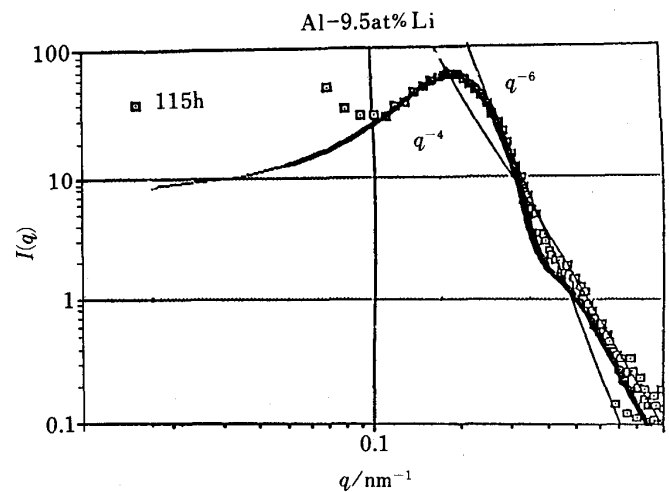


Fig. 8. Comparison of the theoretical curve of scattering intensity (thick line) with that of experiment in AlLi alloy.

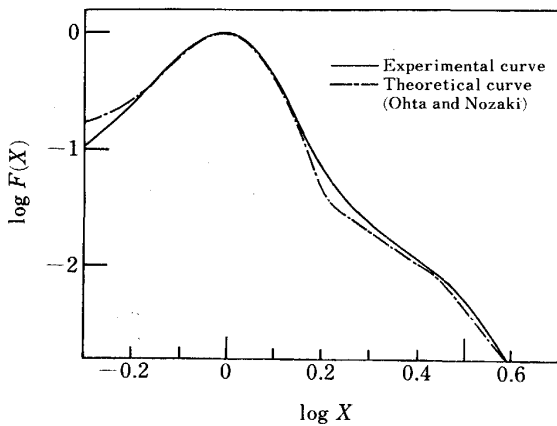


Fig. 9. Scaled scattering function for polymer blends¹⁵⁾.

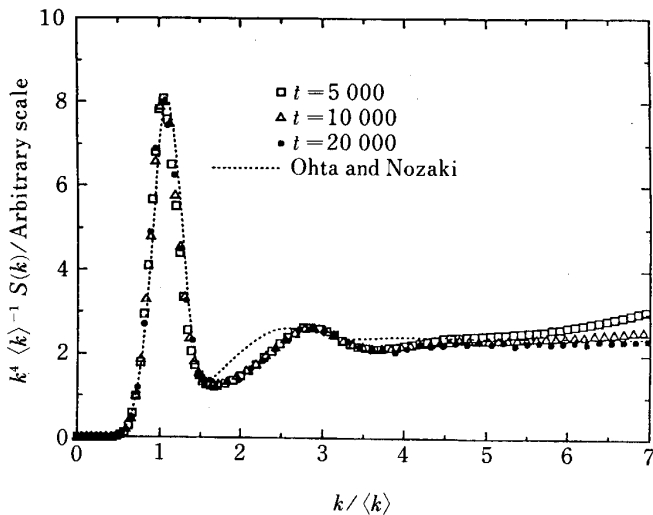


Fig. 10. Porod plot of the scaled scattering function obtained by computer simulations¹⁶⁾.

9の実線は体積比が非常に一対一に近い高分子ブレンド系の実験で得られたスケール関数です¹⁵⁾。点線が理論曲線ですが、やはり実験結果と良く一致しており、A1Li合金と同様に主ピークの3倍の波数あたりにショルダーが現れています。

波数の高いところの構造を詳しくみるためには $q^4 S_q(t)$ を q の関数としてプロットするのが便利です。よく知られているように、なめらかな界面からの散乱では S_q は q が大きい極限で q^{-4} のように振る舞います(ポロド則)。従って、 $q^4 S_q$ は一定の値になります。Fig. 10は方程式(1)の差分版の計算機実験から得られた散乱関数のスケールプロットです¹⁶⁾。主ピークの3倍の波数あたりに第2ピークが出現しています。これが対数プロットのショルダーに対応します。理論曲線にも第2ピークが確かに存在し、定量的にかなり良く一致しています。

以上のように相分離の後期過程でみられるドメインバ

ターの散乱関数は高波数側で微細な構造をもっていることが理論的に予言され、実験や計算機シミュレーションで確認されつつあります。3倍の波数あたりでのショルダーは、大域的には入り組んだ乱雑なドメインが、局所的には層状を成していることの現れだと考えられますが、このことをはっきりと散乱関数で示した理論はなかったのです。

7. おわりに

相分離過程で形成されるドメインの統計力学的取扱いについて述べました。特に、界面アプローチの有効性を強調したつもりですが、現在の理論的進歩は不十分なものです。5章での散乱関数の計算は粗い近似に基づいています。たとえば、まわりのドメインからの濃度流を平均場的に取り込みましたが、このような流れはドメインの複雑な配置のためスクリーニングされることが予想され、(13)式の第2項のような簡単な形ではほんとうはないはずです。結果として得られた散乱関数 $F(x)$ は x がゼロの極限で $F(x) \rightarrow 0$ とならない欠点もっています。これは系全体での濃度の保存が理論できちんと考慮されていないことを意味します。ただ、6章で述べたように、高波数側では実験結果をよく説明しています。

現実には、弾性歪みや結晶格子の異方性等を考えに入れなければなりません。最近では、このような難しい問題にも少しずつ手がつけられています。二相の構造の違いのために生ずる弾性歪みは相分離のカイネティクスに大きな影響を与えることが知られています¹⁷⁾。界面方程式(10)を弾性相互作用をつけ加えた形に一般化することができます¹⁸⁾。また、計算機シミュレーションによる研究も行われています¹⁹⁾。

相分離における成長しつつあるドメインの形態と関連は統計力学的に興味深い問題です。しかし、上に述べたように、もっとも簡単なモデル(1)に対してさえ、わたしたちの理解は十分とはいえません。界面アプローチに限っても、今後解明しなければならない問題が山積しています。

文 献

- 1) J. D. GUNTON, M. SANMIGUEL and P. S. SAHNI: Phase Transitions and Critical Phenomena, ed. by C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (1983) [Academic Press]
- 2) 太田隆夫: 界面の不安定性とパターン形成(物理学最前線10)(1985) [共立出版]
- 3) H. TANAKA and T. NISHI: Phys. Rev. Letters, **59** (1987), p. 692
- 4) M. FURUSAKA, S. FUJIKAWA, M. SAKAUCHI and K. HIRANO: 私信及び文献5)
- 5) Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter, ed by S. KOMURA and H. FURUSAKA (1988) [Plenum Press]
- 6) J. G. AMAR, F. E. SULLIVAN and R. D. MOUNTAIN: Phys. Rev., **B37** (1988), p. 196
- 7) E. T. GAWLINSKI, J. D. GUNTON and J. VINALS: Phys. Rev.,

-
- B39** (1989), p. 7266 (なお, 文献 16) も参照のこと.)
- 8) *S. M. ALLEN and J. W. CAHN: Acta. Metall.*, **27** (1979), p. 1085
- 9) *K. KAWASAKI and T. OHTA: Physica*, **A18** (1983), p. 175
- 10) *Z. W. LAI, G. F. MAZENKO and O. T. VALLS: Phys. Rev.*, **B37** (1988), p. 9481
- 11) *A. J. BRAY: Phys. Rev.*, **B41** (1990), p. 6724
- 12) *T. OHTA and H. NOZAKI: Proc. Space-Time Organization of Macromolecular Fluids*, ed. by *F. TANAKA, M. DOI and T. OHTA* (1989) [Springer]
- 13) *T. OHTA: Ann. Phys.*, **158** (1984), p. 31
- 14) *F. S. BATES and P. WILTZIUS: J. Chem. Phys.*, **91** (1989), p. 3258
- 15) *T. HASHIMOTO, M. TAKENAKA and H. JINNAI: J. Appl. Cryst.*, 印刷中
- 16) *A. SHINOZAKI and Y. OONO: Phys. Rev. Letters*, 印刷中
- 17) *K. KAWASAKI and Y. ENOMOTO: Physica*, **A150** (1988), p. 463
- 18) *T. OHTA: J. Phys. Condens. Matter*, **2** (1990), p. 9685
- 19) *A. ONUKI and H. NISHIMORI: Phys. Rev.*, **B42** (1990), p. 980, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60** (1991), p. 1
-