開放系でのオストワルド成長

九大理　中原明生、川勝年洋、川崎恭治

一次相転移における相分離は、準安定状態からの核形成とその後の液滴（析出核）の成長によって進行する。特に、その後期過程では、液滴の界面エネルギーが駆動力となって小さな液滴が消滅していき、大きな液滴のみが成長する。この現象はオストワルド成長と呼ばれている。

空間的に一様とみなせる系でのオストワルド成長は、Lifshitz と Slyozov[1] 及び Wagner[2]（LSW）によって調べられている。彼らの理論によると、時間を t としたとき、過飽和度 $\sigma(t)$ や液滴の総数 $n(t)$ などの物理量が、$\sigma(t) \sim t^{-1/3}$ 及び $n(t) \sim t^{-1}$ などのスケーリングに従うこと、また、半径 r の液滴の粒径分布 $f(r,t)$ が、普遍的なスケーリング関数 $F^{\mathrm{LSW}}(z)$ を用いて、$f(r,t) \sim t^{-4/3} F^{\mathrm{LSW}}(r/t^{1/3})$ で表されることがわかっている。しかし、空間的に不均一な場合についても、そのようなスケーリングが成立するかは自明でない。

筆者達は、その内部では一様とみなせるセルが、拡散によって相互に結合しているとしたモデルを扱い、実際にセルの数が 2 の場合について、スケーリング仮説に基づく解析と数値解析を行い以下のことを導いた。[3]

i) それぞれのセル内の過飽和度 $\sigma_i(t)$（$i = a, b$ はセルを表す）は、セル間ですみやかに一様になり、LSW と同様のスケーリング $\sigma_i(t) \sim t^{-1/3}$ に従う。

ii) 全系で析出成分の総量（液滴の総体積と過飽和溶液に溶解している溶質の総和）が保存するので、少なくとも一方のセル（このセルを a とする）では、長時間の極限でその内部の総量が有限の値に収束し、したがって、セル a 内の物理量は漸近的に LSW と同様のスケーリング、すなわち、$n_a(t) \sim t^{-1}$ 及び $f_a(r,t) \sim t^{-4/3} F^{\mathrm{LSW}}(r/t^{1/3})$ に従う。

iii) セル b 内の内容物がセル a へと流れだし、その結果、長時間の極限でセル b 内の析出成分の総量が 0 へと収束する場合には（このときのセル b を流出系と呼ぶ）、過飽和度以外の物理量は LSW とは全く異なった流出系独自のスケーリングに従う。例えば、液滴の

総数 $n_b(t)$ と粒径分布 $f_b(r,t)$ は、$n_b(t) \sim t^{-(1+x_b)}$ 及び $f_b(r,t) \sim t^{-(\frac{4}{3}+x_b)} F^{x_b}(r/t^{1/3})$ に従う。ここで、x_b はセル b 内の析出成分の流出の程度を表す正のパラメーターであり、流出系でのスケーリング関数 $F^x(z)$ は、パラメーター x の値に応じてその関数形を変化させる（下図参照)。もちろん、$x_b \to 0$ の極限で、流出系のスケーリングは LSW のスケーリングに一致する。

iv) 各セルにおけるパラメーター x_i の値は、初期の粒径分布に強く依存する。例えば、初期時刻 t_0 での大きな液滴の粒径分布が正の定数 m と s_i をもちいて

$$f_i(r,t_0) \sim \exp\left[-\left(\frac{r}{s_i}\right)^m\right] \quad ; \quad r \to \infty$$

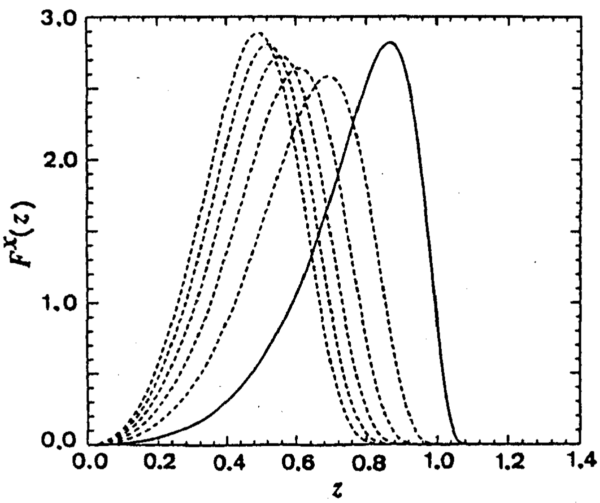
で与えられるとする。この場合、x_i の値は、$s_a = s_b$ のとき $x_a = 0$ 及び $x_b = 0$ 、また $s_a > s_b$ のとき $x_a = 0$ 及び $x_b = (s_b/s_a)^{-m} - 1 > 0$ となる。

参考文献

1) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov, J.Phys.Chem.Solids **19**, 35 (1961).

2) C.Wagner, Z.Elektrochem. **65**, 581 (1961).

3) A.Nakahara, T.Kawakatsu, and K.Kawasaki, J.Chem.Phys. (in press).



図．流出系のスケーリング関数 $F^x(z)$ 。
図中のパラメーター x は右側より、$x = 0$（実線）及び $x = 2,4,6,8,10$（点線）の値をとる。$F^0(z)$ は LSW のスケーリング関数 $F^{\mathrm{LSW}}(z)$ と一致している。