

Dynamics of Crossover Phenomena in Phase-Separating Systems

徳山道夫 東和大学中央科学研究所
榎本美久 名古屋工業大学物理

AlloyやPolymer Blendなどの二成分系において観測される相分離過程のダイナミックスを新しい観点から議論する。体系が温度の高い一相状態から準安定な二相状態に急冷されると、有限の大きさの臨界核が生成し、それが成長して行くという形で相分離が進行する。ここでは、核生成段階の後に臨界核より大きい沢山の核粒子が過飽和溶液中に空間的に乱雑に存在するという、簡単な核粒子モデルから出発し、一体粒子半径分布関数 $f(R, \tau)$ の時間的发展のみならず散乱関数 $S(k, \tau)$ のそれをも統一的観点から議論する。また、後期段階の核粒子の粗大化をもたらす駆動力は界面エネルギーのみであるとし、弾性相互作用のような他の力は考えないものとする。このようにして、核生成段階の後で核成長段階には三つの特性段階が存在する事を示し、それぞれの段階に固有なスケーリング的振舞や時間指数を解析的および数値的両面から議論する。主な結果は次の通りである [1, 2]。

一体粒子半径分布関数 $f(R, \tau)$ および散乱関数 $S(k, \tau)$ に対して次の動的スケーリング則が成り立つ。

$$f(R, \tau) = [n(\tau) / \langle R \rangle(\tau)] F(R / \langle R \rangle(\tau), \tau), \quad (1)$$

$$S(k, \tau) = k_M(\tau)^{-d} \Phi(\tau)^\delta \tilde{S}(k / k_M(\tau), \tau) \quad (2)$$

ここで $\langle R \rangle(\tau)$ は核の平均半径、 $n(\tau)$ は粒子密度である。 $k_M(\tau)$ は $S(k, \tau)$ の最大値を与える波数 k の値であり、その逆数 k_M^{-1} は平均粒子間距離を与える。

$$k_M(\tau)^{-1} \sim \langle R \rangle(\tau) / \Phi(\tau)^{1/d}. \quad (d=3). \quad (3)$$

$\Phi(\tau)$ は核粒子の体積分率を表し、次の保存則を満足する。

$$\Phi(\tau) + \Delta(\tau) = Q, \quad (4)$$

ここで $\Delta(\tau)$ は過飽和度で、 Q は初期の全過飽和度を表す。指数 δ の値は特性段階によって異なる。

相分離の過程は大きく分けて次の三つの特性成長段階に分けられる。第一は、核粒子の単純成長段階($\tau_0 < \tau < \tau_c$)で、核粒子は周りの過飽和溶液から拡散によって直接成長し、核粒子間の相互作用は無視される。ここでは次の成長則が成り立つ。

$$\langle R \rangle \sim \tau^{1/2}, \quad k_M \sim \tau^0, \quad n \sim \tau^0, \quad \Phi \sim \tau^{3/2}, \quad \delta = 2. \quad (5)$$

第二は、中間段階 ($\tau_s < \tau < \tau_c$) で、核粒子間の長距離相互作用が重要となり、粒子の成長は多体効果により抑えられる。成長則は

$$\langle R \rangle \sim \tau^{1/4}, \quad k_M \sim \tau^{-2/9}, \quad n \sim \tau^{-2/3}, \quad \Phi \sim \tau^{1/12}, \quad \delta = 1/d. \quad (6)$$

第三は、粗大化段階 ($\tau_c < \tau$) で、オストワルド成長機構のみが粒子の成長を支配する。成長則は

$$\begin{aligned} \langle R \rangle(\tau) &\sim \tau^{1/3} [1 + A_1 \tau^{-1/3}], & n(\tau) &\sim \tau^{-1} [1 - A_2 \tau^{-1/3}], \\ \Phi(\tau) &\sim Q [1 - A_3 \tau^{-1/3}], & k_M &\sim \tau^{-1/3} [1 - A_4 \tau^{-1/3}], \\ \delta &= 1/d. \end{aligned} \quad (7)$$

ここで A_n は与えられた定数である。図 1, 2 に平均半径 $\langle R \rangle$ 及びピーク値 k_M の時間発展を示す。

スケーリング関数 $F(\rho, \tau)$ 及び $\tilde{S}(x, \tau)$ は、各特性成長段階で体積分率 $\Phi(\tau)$ が時間と共に増加するので、それらも時間と共に変化する。この点は、それらが時間に拠らないと仮定する通常の理論と大きく異なる点の一つである。また、スケーリング関数 $\tilde{S}(x, \tau)$ は、 x の大きな値及び小さな値に対して次のような漸近的な振る舞いをもつ。

$$\tilde{S}(x, \tau) \sim \begin{cases} x^4 & (x \ll 1) \\ x^{-4} & (x \gg 1) \end{cases} \quad (8)$$

十分に時間が経った後期段階 ($\tau \sim 10^5 \tau_c$) では、 $\Phi(\tau) = Q$ であり、スケーリング関数 $F(\rho, \tau)$ 及び $S(x, \tau)$ は時間に拠らないユニバーサルな関数 $F_L(\rho)$ および $\tilde{S}_L(x)$ になることが示される。(図 3, 4 参照)

[1] M. Tokuyama and Y. Enomoto, Phys. Rev. Lett. 69, 312 (1992).

[2] M. Tokuyama and Y. Enomoto, To be published in Phys. Rev. E (1993).

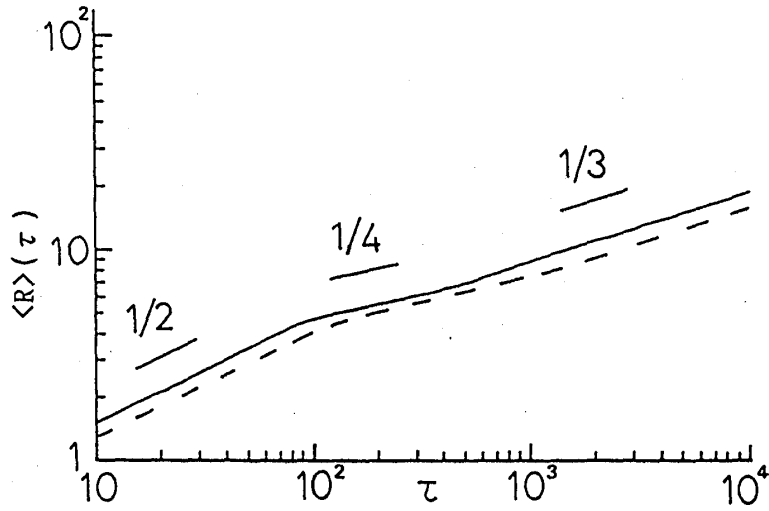


FIG. 1. Time dependence of the average droplet radius $\langle R \rangle(\tau)$ at $Q=0.01$ (dashed line) and $Q=0.1$ (solid line).

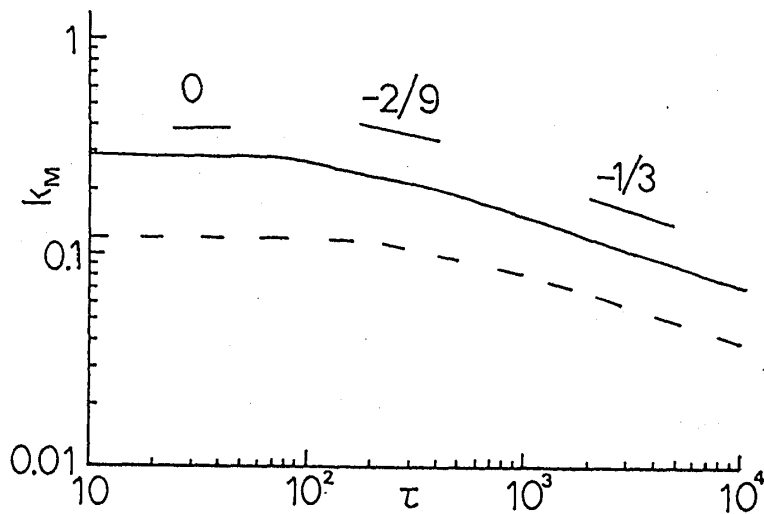


FIG. 2. Time dependence of the peak position k_M at $Q=0.01$ (dashed line) and $Q=0.1$ (solid line).

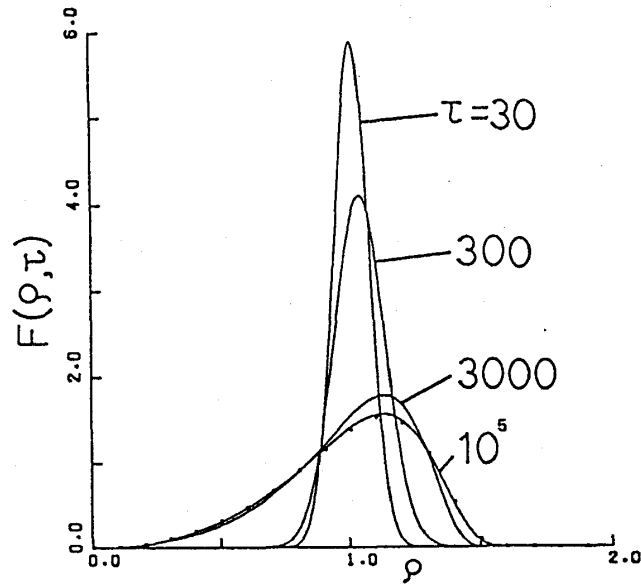


FIG. 3. Time evolution of the relative droplet size distribution function $F(\rho, \tau)$ at $Q=0.1$ for various times. The dotted line indicates the time-independent scaling solution $F_L(\rho)$.

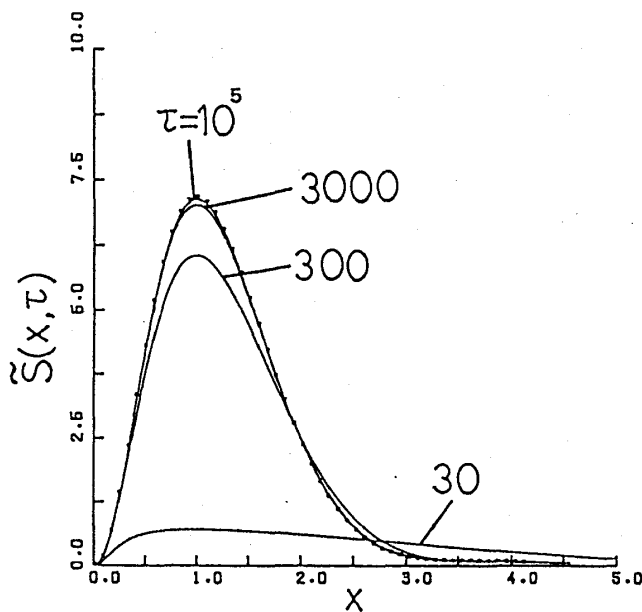


FIG. 4. Time evolution of the scaling function $\tilde{S}(x, \tau)$ at $Q=0.1$ for various times. The dotted line indicates the time-independent scaling solution $\tilde{S}_L(x)$.