

Geometrical Properties of Interface of Phase-Separated Structures

科学技術振興事業団橋本相分離構造プロジェクト

古賀 毅・陣内浩司・西川幸宏

科学技術振興事業団橋本相分離構造プロジェクト・京大院工

橋本竹治

二成分系の相分離は、非線形、非平衡現象の典型的な例として実験、理論両面から数多くの研究が行われてきた。相分離過程で出現する構造は、例えば二相分離で二つの相の体積分率がほぼ等しい場合には、共連続構造と呼ばれる複雑な形態をとる事が知られている。従来の研究においては、このような複雑な相分離構造の統計的性質やその時間変化を記述するのに主に散乱関数を用いられてきた。最近、高分子混合系の相分離構造を共焦点レーザースキャン顕微鏡 (LSCM) による観察により三次元的にとらえる事が可能になり、界面の曲率等の相分離構造の幾何学的性質が注目されつつある[1]。

一方理論的には、近年相分離の動力学の理論的研究の手段となっている計算機シミュレーションを用いた研究でもこの様な点に注目した研究はほとんど行われていない。従って我々は、局所秩序変数に対する時間に依存したギンツブルグ-ランダウ(TDGL)方程式を用いた三次元での相分離の計算機シミュレーション[2]により得られたデータから界面の局所的な曲率とその分布を計算し、相分離構造の持つ幾何学的な特徴の研究を行っている。

本研究で用いているモデルは次の様な二成分流体に対する TDGL 方程式である[2]。

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{r}, t) = L \nabla^2 \mu(\mathbf{r}) - [\nabla S(\mathbf{r})] \cdot \int \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot [\nabla' S(\mathbf{r}')] \mu(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1)$$

ここで $S(\mathbf{r})$ は局所秩序変数で二成分の相対的な濃度の差で定義されている。 L はオンサガー運動係数、 $\mu(\mathbf{r}, t) = \delta H\{S\} / \delta S(\mathbf{r})$ は化学ポテンシャル、 $H\{S\}$ は自由エネルギー汎関数であり、ここでは通常の GL 型を仮定している。 $\mathbf{T}(\mathbf{r}) = (\mathbf{1} + \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) / 8\pi\eta$ ($\mathbf{1}$ は単位テンソル、 $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ 、 η は粘性係数) は Oseen テンソルである。パラメータ等の詳細については文献[2,3]を参照されたい。ここでは二相分離した一相の体積分率が 0.5 の場合について研究した。また解析は、相分離の後期過程で相分離構造の特徴的な長さ $\ell(t)$ の時間変化が $\ell(t) \approx t$ になっている場合のデータを用いて行った。この成長則は後期過程で相分離が表面張力による流れによって進行している事を示している。この時間領域において計算機シミュレーションで得られた散乱関数に対して動的スケーリング則が成立している事、そのスケーリング関数が高分子混合系で得られているスケーリング関数と定量的に一致する事は既に文献[2]で報告している。

ここでは界面の幾何学的な特徴を表す量として曲面上の注目点の平均曲率 $H = (\kappa_1 + \kappa_2) / 2$ とガウス曲率 $K = \kappa_1 \kappa_2$ (κ_1 、 κ_2 は界面上の注目点の主曲率) を計算した。

計算機シミュレーションでは各時刻での $S(r)$ が求まり、界面は $S(r)=0$ で表される（ここでは $S(r)$ の平衡値は ± 1 に規格化されている。）。この場合 H と K は局所秩序変数 $S(r)$ の界面での偏微分により表されるので、この表式を用いて曲率を計算した[3]。この方法だとフィッティングを用いる方法等に比べて高速に曲率を計算する事ができる。更に界面積で重み付けられた曲率の確率密度を計算した。ここではまず後期過程での曲率の確率密度に対する動的スケールリングを調べた。例えば平均曲率の規格化された確率密度 $P_H(H,t)$ に対する動的スケールリングは次の様に見える。

$$P_H(H,t) = \ell(t) \tilde{P}_H(\tilde{H}) \quad (2)$$

ここで $\tilde{H} = H\ell(t)$ はスケールされた平均曲率である。ここでは $\ell(t)$ として界面積密度の逆数を用いた。Fig.1 に平均曲率、ガウス曲率の確率密度に対するスケールリングプロットを示している。この図からスピノーダル分解の後期過程では曲率の確率密度に対して動的スケールリング則が成立している事が分かる。また曲率の確率密度の特徴として、二相の体積分率が等しい場合には、曲率の確率密度は $H=0$ のまわりにほぼ対称であり、 $K < 0$ の頻度が多いことが分かる。これは界面の多くの部分が鞍状になっている事を示している。更に、ここで得られた結果は上記した高分子混合系の実験結果（本研究会の陣内等の報告書参照）と定性的には良く一致する事が分かった。

Reference

- [1] H.Jinnai, Y.Nishikawa, T.Koga, T.Hashimoto, *Macromolecules*, 28, 4782(1995);
H.Jinnai, T.Koga, Y.Nishikawa, T.Hashimoto and S.Hyde, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2248(1997).
[2] T.Koga and K.Kawasaki, *Physica A* 196, 389(1993); T. Koga, K. Kawasaki, M.Takenaka and T. Hashimoto, *Physica A*, 198, 473(1993).
[3] T.Koga and T.Hashimoto, (to be submitted).

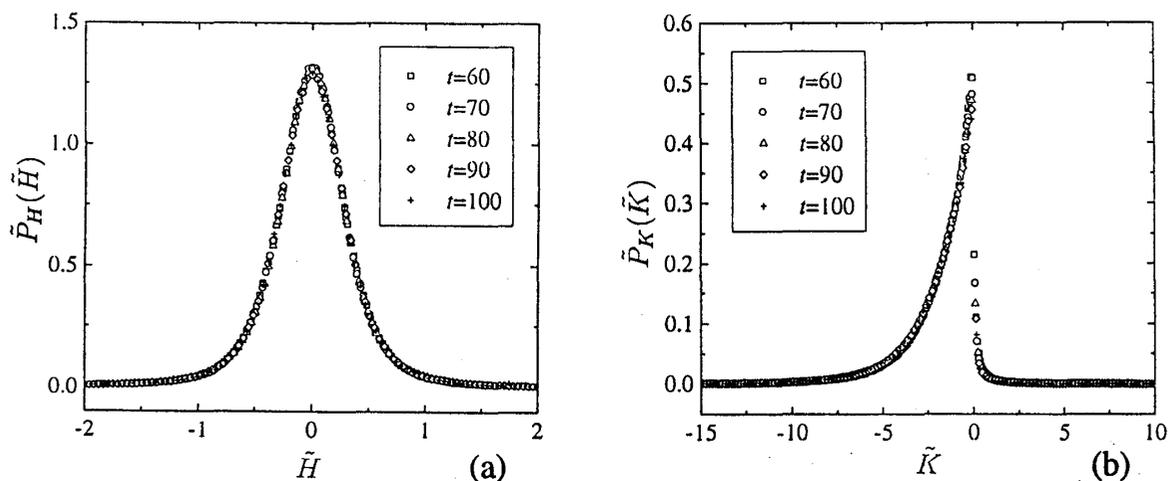


Fig.1 The scaled probability density $\tilde{P}_H(\tilde{H})$ of the scaled mean curvature \tilde{H} (a) and $\tilde{P}_K(\tilde{K})$ of the scaled Gaussian curvature \tilde{K} (b).