

相分離のダイナミックス 「ニュークリエーションとスピノーダル分解」

山梨大学教育学部 古川浩

自然界には同じプロセスがくり返し現われる結果、複雑な現象が単純な法則に従うということがある。例えば、臨界現象、乱流等、又最近ではカオスがあげられる。これらは現象が複雑であるにもかかわらず、そこに現われる法則が単純であることにより、多くの研究者を引きつけた。最近一次相転移、主として相分離の現象が上に述べた現象と似た様相を示している。

一般に合金や混合液体は温度が高い場合には各成分がどのような比率でも混り合って単一の相を作る。しかし温度が下るに伴い相分離が観測されるようになる。相分離のダイナミックスは一相状態から2相(多相)状態への移行のプロセスを記述することを目的とする。Mixtureの急冷に伴って現われる相分離の段階は大きく分けて2つある。一つは初期段階であり、もう一つは後期段階である。初期の相分離はさらに2つに分けられる。その一つはニュークリエーションであり(1)、他はスピノーダル分解(2)である。ニュークリエーションとスピノーダル分解が区別出来るのは初期段階であり、後期では異なった分類に従うと考えられる。ここでは主として後期の相分離のダイナミックスを扱う。後期の相分離ではMixtureはすでにある程度の相分離が進行しており部分的には共存状態が実現している。初期と後期の境はこの時出来たクラスターの大きさを示す長さの尺度が熱相関距離と程度となったときである。一般に短距離力の系では初期段階はきわめて短期間しかない。

相分離の途中の状態は完全に相分離した状態より大きい自由エネルギーを持つから、クラスターは集ってより大きなクラスターを形成しようとする。又、このように形成されたクラスターはさらに大きなクラスターを形成する、といったように、いつまでも同じ過程がくり返しされる。相分離のこのような考え方は最初BinderとStauffer(3)によって提唱された。この考え方は相分離のダイナミックスのスケーリング仮説の定式化(4)へと導く。一方、最初はニュークリエーションの問題としてLifshitzとSlyozov(5)によって提唱されたプロセスもやはりスケーリングの仮説に基づいている。同様なことは液体に対するSiggia⁽⁶⁾のプロセスに対してもいえる。クラスターの成長過程はつまりは境界面積のより小さい状態への移行であり、この点に着目したKawasakiとOhyaの最近の理論(7)もスケーリングの仮説の定式化を目的とする。このように相分離のダイナミックスのスケーリング仮説は相分離の新しい側面を提供しつつあるが、それはどのようなものであろうか。

話を簡単にするため、定性的な議論を試みる。ここでの方法は主として私の仕事(8)を中核にして行う。KawasakiとOhya(7)の研究との重複もあると思われるが、彼らの立場とはかなり異なった点もあり相補的な面も多いと思われる。ある点における局所的な組成のゆらぎを $\eta(r, t)$ とする。系が均一でないことは又ケミカルポテンシャルが場所の関数となることでもある： $\mu(r, t)$ 。ケミカルポテンシャルに於けるこの不均一さが物

質の流れを引き起し、その流れがクラスターを成長させることになる。流れ j と μ の間には単純に考えて

$$j_k = i k_B T k M_k \mu_k + j'_k$$

の関係がある。ここで M はモビリティであり物質によって又状態によって変った値をとる。 j' は微視的な流れのゆらぎを表わし、ランダム力に対応する。つまり M と密接な関係がある。組成のゆらぎ η に対する方程式は

$$\frac{d}{dt} \eta_k = -k^2 k_B T M_k \mu_k + f_k, \quad \langle f_k(t) f_{-k}(t') \rangle = 2k_B T k^2 M_k(t) \delta(t-t')$$

となる。この式から構造関数 $S_k(t) \equiv \langle |\eta_k(t)|^2 \rangle$ に対する方程式が

$$\frac{d}{dt} S_k(t) = -2k_B T k^2 M_k(t) H_k(t) + 2k_B T k^2 M_k(t)$$

$$H_k(t) \equiv \langle \mu_k(t) \eta_{-k}(t) \rangle$$

と求まる。熱平衡系では $H_k = 1$ 。熱平衡からゆがみに遠ざかった状態では $\frac{H_k}{\chi_k^{-1}} S_k$ となる。

ここでスケーリングの仮定を行う。この仮定はクラスターのサイズを表わす長さの量 R が系の唯一の長さの尺度であるとする。この仮定の下で

$$S_k(t) = R(t)^d \tilde{S}(kR(t)), \quad M_k(t) = R(t)^{-\zeta} \tilde{M}(kR(t)), \quad H_k(t) = R(t)^h \tilde{H}(kR(t))$$

のように、すべての物理量をスケールする。このとき時間 t は R を通じてのみ現れるとする。ここで特異的なことは S の exponent d が次元を表わすことである(4)。臨界現象と異っている。これは臨界現象の場合と本質的に同じと考えられる。何も臨界現象とは言いえないことを示すことがあり、これは一次転移を特異に示けるものであろう。上のスケーリング式を S の方程式に代入して

$$R(t) = t^{1/\alpha}$$

$$\alpha = \begin{cases} d+2+\zeta-h & \text{for } h \geq 0 \\ d+2+\zeta & \text{for } h < 0 \end{cases}$$

が得られる。これは液体で -2 、固体で 0 である(4)。ケミカルポテンシャル μ は一般に $\mu = \mu_0 + \delta\mu$ とおける。ここで μ_0 は共存状態に於ける値で相によらず同一の値をとる。したがって $\delta\mu$ を無視すれば $H_k = 0$ となり $h = 0$ を得る。あるいはクラスターを粒子と見なし、系を cluster gas と見れば $H_k = O(1)$ でやはり $h = 0$ を得る。一方 $\delta\mu$ を考慮に入れて $h = d-1$ を得る ($\delta\mu = O(1/R)$)。 $h = 0$ の場合 S の方程式で右辺第一項と第二項は同じオーダーとなりクラスターの成長にゆらぎが寄与していることがわかる。

これは Binder と Stauffer の diffusion-reaction の考え方と一致する。ただし、固体の場合 Binder-Stauffer では $\beta = (d+3)^{-1}$ (低温) を与えているが、今の場合これは $\beta = (d+2)^{-1}$ で置きかわる(4)。この理由は、Binder-Stauffer では物質の流れがクラスターの移動によって起る、としたのに対して、今の場合固体では個々の粒子の~~移動~~移動によって起こるとするからである。果して後者の方が起り易い(4)。

$d = d-1$ の場合、S の方程式で $\alpha = 0$ は無視出来る。すなわちゆらぎはクラスターの成長にとって大きな役割をもたず、系に生じた、かたよりが助長されることによって起る。固体では $\beta = 1/3$, 流体では $\beta = 1$ となる。前者は Lifshitz-Slyozov (5), 後者は

Siggia (6) によって求められたものと一致する。さらにくわしい議論では流体内では $\beta = (d+2)^{-1}$, d^{-1} , $1/3$, 1 のすべてが可能である。S に対する方程式もここで述べたものと多少違いますが β に対する値は同じである。

相分離のダイナミックスケーリング仮説は以上述べたようなものであり、これは臨界現象の静的・動的スケーリング仮説と一緒としたようなものである。仮えばモビリティ、かあっても、時間とか陽に現れないなど。又、 $R \approx \xi$ で色々な物理量は ~~臨~~臨界現象のそれに移行すると仮定して、無次元化した時間、長さ $\tau = D_0 t \xi^{-2}$, $\rho = r \xi^{-1}$ によって方程式がスケール出来る。これは臨界現象のダイナミックスケーリング仮説と同等である。スケーリング関数 $\tilde{S}(x)$ は臨界現象のものとは随分異なる。例えば次のスケーリング関数が実験とよく合う：

$$\tilde{S}(x) = \frac{(1 + \gamma/2)x^2}{\gamma/2 + x^2 + \gamma}, \quad \tilde{S}(1) = 1$$

ここで $x = k/k_m$, k_m は $S_k(t)$ の peak の位置 ($k_m = R^{-1}$)。 γ はクラスターの表面の状態に依存しており、なめらかな表面で $\gamma = d+1$, 十分小さい表面で $\gamma = 2d$ (9) となる。したがって一般に critical concentration で $\gamma = 2d$, off-critical concentration で $\gamma = d+1$ となる。 $\tilde{M}(x)$ は臨界現象のモードカップリングの手法で計算することが出来る(10)。一方、 $\tilde{H}(x)$ を微視的な観測から計算することは大変困難である。 $d=0$ と $d=d-1$ の場合、互いに、異なったものとなる。しかし、 $\tilde{H}(x)$ は $\tilde{S}(x)$ と密接な関係がある。このことを考えて、 $\tilde{S}(x)$ と与えるように $\tilde{H}(x)$ と決め、それを用いて流体のスケーリング関数 $\tilde{S}(x)$ と求めることが出来る。これらも又実験とよく合う。

以上見たような、相分離に対する動的スケーリング仮説は実験的には k_m の時間変化が ξ^{-1} のようなべき乗に従うことと(11) ~~臨~~ $S_k(t)$ が以上述べたようなスケーリング則に従うことが直接調べられ(12)、支持されている。

最後にニュークリエーションにおける最近の話題について述べてみたい。ニュークリエーションの理論によれば、不安定で限りなく増大するようクラスターが生れる割合は、スーパークーリングの度合いがある程度を越えると急激に大きくなる。この真がいわゆるクラウドポイントと呼ばれるもので、図素上の準安定相の限界を与えるものである。理論的に求められたクラウドポイントの locus はほぼ共存曲線に比例する。ところがかなり以

前から (13) T_c 近傍のクラウドポイントが理論値から相当はなれることが知られていた。つまり T_c に近づくにつれスーパークール出来る割合は急速に大きくなる。この理論と実験のくいちがいは最初 Binder と Stauffer (14) によって説明が試みられた。彼らによればこのくいちがいはクリティカルスロウイングの一種だという。つまりスーパークールしてクラスターが出来るまである程度の時間が必要であるが、その時間は T_c に近づくにつれ大きくなる。そこで飽和をまぎうクラスターが出来上がる前とうち切ったとすれば、その相は安定のようにみえる。これが、~~異常な相平衡と不安定相が異常に安定となる原因だ~~ という。彼らの理論では長時間の極限でも従来のニュクリエーションの理論に特行しない欠点を持っている。又クラスターは連続的に成長すると仮定されており局所的な物質の~~流れ~~が考慮されていない。局所的な物質の保存則を考慮すればクラスターは連続的に成長するのではなく、ある程度時間が経過してはじめて可動能となる。この点を考慮に入れた理論が作られた (15)。しかしこれらの理論はまだいまだに不十分なものであり、さらに発展が望まれる。

参考文献

- (1) 例えば, J.S. Langer, in System far from equilibrium (L. Garrido, ed.) Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1980.
- (2) 次の論文は年代順にスピノ-7"ル分解の^(理論の)発展を示す。
 J.W. Cahn and J.H. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958); 31, 688 (1959)
 H.E. Cook, Acta Metall. 18, 297 (1970).
 J.S. Langer, M. Bar-on, and H.D. Miller, Phys. Rev. A 11, 1417 (1975)
 (Y. Saito, J. Phys. Soc. Japan 41, 388 (1976); 41, 1129 (1976).
 H. Tomita, Prog. Theor. Phys. 59, 1116 (1978)
 K. Kawasaki and T. Ohta, Prog. Theor. Phys. 59, 362 (1978)
- (3) K. Binder and D. Stauffer, Phys. Rev. Lett. 33, 1006 (1974)
 K. Binder, Phys. Rev. B 15, 4425 (1977).
- (4) H. Furukawa, Prog. Theor. Phys. 59, 1072 (1978); Phys. Rev. Lett. 43, 136 (1979); Phys. Rev. A 23, 1535 (1981).
- (5) I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19, 35 (1961)
- (6) E.D. Siggia, Phys. Rev. A 20, 595 (1979)
- (7) K. Kawasaki, この研究会に於ける発表を参照。
- (8) H. Furukawa, To be published in Phys. Rev. A, & u" preprint.
- (9) (4) の 3 論文。
- (10) (2) の最後の論文 & u" (9)。
- (11) J. Hamro, A.B. Bortz, M.H. Kalos, and J.L. Lebowitz, Phys. Rev. B 12, 2000 (1975).
 N.C. Wong and C.M. Knobler, J. Chem. Phys. 69, 243 (1978).

- Y.C. Chou and W.I. Goldberg, *Phys. Rev. A* 20, 2105 (1979).
- (12) J.L. Lebowitz, J. Marro and M.H. Kalos, *Acta Met.* 30, 297 (1982)
 C.M. Knobler and N.C. Wong, *J. Phys. Chem.* 85, 1972 (1981).
 Y.C. Chou and W.I. Goldberg, *Phys. Rev. A* 23, 858 (1981)
 M. Hennion, D. Ronzard and P. Guyot, *Acta Met.* 30, 599 (1982).
 A. Craievich and J.K. Hoffer, *Physica* 107 B+C, 155 (1981).
 F.F. Abraham, S.W. Koch and R.C. Desai, *Phys. Rev. Lett.* 49, 923 (1982)
 P.S. Sahni, J.D. Gunton, S.L. Katz and R.H. Timpe, *Phys. Rev. B* 25, 389 (1982).
- (13) B.E. Sundquist and R.A. Oriani, *J. Chem. Phys.* 36, 2604 (1962).
 最近の実験では R.G. Howland, N.C. Wong, and C.M. Knobler, *J. Chem. Phys.* 73, 522 (1980).
- (14) K Binder and D. Stauffer *Adv. Phys.* 25, 343 (1976).
 J.S. Langer and A.J. Schwartz, *Phys. Rev. A* 21, 959 (1980)
- (15) H. Furukawa, to be published in *Phys. Rev. A*.