

## 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<sup>1</sup> 及び Wagner<sup>2</sup> (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  $F^{\text{LSW}}(z)$  を用いて、 $f(r, t) \sim t^{-4/3} F^{\text{LSW}}(r/t^{1/3})$  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。<sup>3</sup>

- 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  $f_a(r, t) \sim t^{-4/3} F^{\text{LSW}}(r/t^{1/3})$  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  $f_b(r, t) \sim t^{-(\frac{1}{3}+x_b)} F^{x_b}(r/t^{1/3})$  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、 $x_b \rightarrow 0$  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  $t_0$  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

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

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 ).

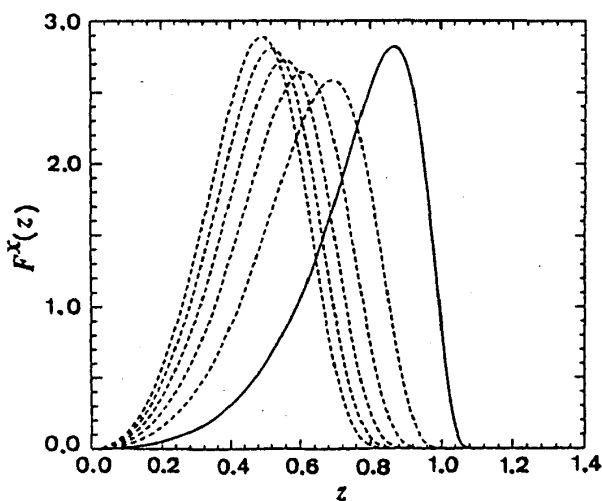


図. 流出系のスケーリング関数  $F^x(z)$ 。

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  $F^{LSW}(z)$  と一致している。