

相分離過程における構造関数の相似形

京大教養 富田 博之

相分離の初期段階についてはTDGL方程式に対するLanger-Baron-Miller(LBM)近似が良い近似であることが知られている。¹⁾これに対し筆者は、秩序変数の飽和効果が相分離の空間的成長に重要であると考え、和則の方法で非線型効果を取り入れることにより、LBM近似と本質的に同じ結果を導いた。²⁾いずれにしても構造関数の漸近形($t \rightarrow \infty$)が $S(q) \sim q^{-2}$ となり、Ornstein-Zernike(OZ)の平衡形 $S(q) \sim (\kappa^2 + q^2)^{-1}$ にならない、という欠陥を持つ。しかし、 $t \rightarrow \infty$ で δ 関数的なBraggピークに漸近する揺ぎの不安定成長を対象にする限りでは、OZ形にならないことは決して欠陥ではない。同程度の近似手続きでOZ漸近解を持つように改良することは容易である。³⁾むしろ q^{-2} という臨界揺動に類似(Long Range Order = LRO)があるという点では異なるが)の振舞いに注目すべきであろう。LBM近似でも筆者の方法でも、秩序変数を $\sigma = \pm 1$ として $t \rightarrow \infty$ では $\langle \sigma^4 \rangle \rightarrow \langle \sigma^2 \rangle$ すなわち殆どの場所で σ は飽和し2相の界面が形成されることが示されるが、Porod則 q^{-4} にならないのは界面が滑らかになる効果が抜け落ちているからである、と考えてよいであろう。相分離の空間的成長に「比例」して2相の界面も滑らかになる時に限り q^{-4} -tail を有する構造関数の相似形が得られる。ここではこのような条件にあった一つのモデル「球状液滴の拡散-融合成長」過程を考察する。⁴⁾

混合溶液での相分離で、秩序変数を

$$s = 1 \text{ in minor phase, } s = 0 \text{ in background} \quad (1)$$

とし、体積組成比

$$\phi = \langle s \rangle \quad (2)$$

の比較的小さい場合を考える。 $s=1$ 相の「液滴」のサイズ分布 $n(v)dv$ は、2体相関を分離して現象論的に扱うことにすれば、Smoluchowski方程式

$$\frac{d}{dt} n(v) = -n(v) \int_0^\infty K(v, v') n(v') dv' + \frac{1}{2} \int_0^v K(v-v', v') n(v-v') n(v') dv' \quad (3)$$

に従う。衝突頻度 $K(v, v') = 4\pi [D(R) + D(R')](R + R')$ ($v = 4\pi R^3/3$) は、相互拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} W(v, v'; \mathbf{r}, t) = [D(R) + D(R')] \nabla^2 W(v, v'; \mathbf{r}, t) \quad (4)$$

において、境界条件 $W(R+R')=0$ (吸収壁), $W(\infty)=1$ を満たす定常流として定義される。拡散係数 $D(R)$ が半径 R のべきで表されるならば、方程式(3)は漸近的に安定した相似解を持つことが示されるが⁵⁾ここでは両相で粘性係数が等しい液体中でのStokes則

$$D(R) = \Gamma / R, \quad \Gamma = kT/5\pi\eta \quad (5)$$

の場合を考えることにすると相似解は

$$n(v, t) = [\bar{n}(t)/\bar{v}(t)] \phi(v/\bar{v}(t)) \quad (6)$$

となる。ここで

$$\bar{n}(t) = \int_0^\infty n(v, t) dv \quad (7)$$

は液滴の総密度であり、これを用いて平均体積は

$$\bar{v}(t) = \int_0^\infty v n(v, t) dv / \bar{n}(t) = \phi / \bar{n}(t) \quad (8)$$

と定義している。 $\bar{n}(t), \bar{v}(t)$ は

$$\left. \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right\} = \int_0^{\infty} u^{\pm 1/3} \Phi(u) du \quad (9)$$

として各々

$$d\bar{n}/dt = -4\pi \Gamma(1+ab)\bar{n}^2 \quad (10)$$

$$d\bar{V}/dt = 4\pi \Gamma(1+ab)\phi \quad (11)$$

に従う。 $\Phi(u)$ の形は数値的に求められており、⁶⁾対数正規分布に近いとされているが、数値的には $K(v, v') = \text{const}$ の場合の解析解 $\exp(-u)$ で近似して十分である。例えば $1+ab$ の値は前者では 2.15、後者では 2.21 である。方程式(11)より $\bar{V}(t) \sim t$ すなわち $\bar{R}(t) \sim t^{1/3}$ が得られるが、Lifshitz-Slyozovの「凝縮-蒸発」過程(=同じく $\bar{V}(t) \sim t$ であるが速度が体積組成比 ϕ によらない)と比較して

$$\phi \geq \phi^* \approx 0.010 \quad (12)$$

では「拡散-融合」過程の方が支配的であることがわかる。また方程式(10)から液滴の平均寿命 τ を $\tau^{-1} = 4\pi \Gamma(1+ab)\bar{n}$ と定義すれば、液滴-液滴衝突間の平均自由行程 $\lambda = (D(\bar{V})\tau)^{1/2}$ は

$$\lambda \approx 0.39\phi^{-1/2}\bar{R} \quad (\bar{R}^3 = 3\bar{V}/4\pi) \quad (13)$$

となり、 $\lambda > \bar{R}$ より今のモデルの妥当性の上限(のめやす)

$$\phi \leq \phi_c \approx 0.15 \quad (14)$$

が得られる。これは古川の静的なパーコレーション限界⁷⁾ $2/12 \approx 0.18$ とみあった値であることが注目されよう。

液滴系の相関関数

$$g(r) = \langle s(0)s(r) \rangle - \langle s \rangle^2 \quad (15)$$

あるいは構造関数

$$\begin{aligned} S(q, t) &= \int g(r) e^{iq \cdot r} d^3r \\ &= \int_0^{\infty} \bar{n}(v, t) v^2 \Psi(Rq)^2 dv - \int_0^{\infty} dv_1 \int_0^{\infty} dv_2 n(v_1, t) n(v_2, t) \\ &\quad \times v_1 \Psi(R_1 q) v_2 \Psi(R_2 q) \int d^3r e^{iq \cdot r} [1 - W(v_1, v_2; r, t)] \end{aligned} \quad (16)$$

を求めるには対分布関数 $W(v_1, v_2; r, t)$ の形を与えなければならない。 $\Psi(Q)$ は単一球の構造因子で

$$\Psi(Q) = 3(\sin Q - Q \cos Q)/Q^3 \quad (17)$$

である。 $\phi \ll 1$ の時、相互拡散方程式(4)の定常解

$$W(v, v'; r) = 0 \quad (\text{for } r < R+R'), = 1 - (R+R')/r \quad (\text{for } r > R+R') \quad (18)$$

において、融合による「吸収壁」は液滴の近くでの「排除効果」となっている。この排除効果は ϕ が大きくなればしゃ閉される。そこで W に対し現象論的にしゃ閉効果を

$$\begin{aligned} W(v, v'; r, t) &= \mathcal{W}(r/(R+R')) \\ \mathcal{W}(x) &= 0 \quad \text{for } x < 1, = 1 - [\exp(-K(x-1))]/x \quad \text{for } x > 1 \end{aligned} \quad (19)$$

と導入し、しゃ閉パラメタ K は秩序変数の保存則

$$S(q \rightarrow 0, t) = 0 \quad (20)$$

から決定することにする。ただし上記の現象論式では、 $W(v, v'; r, t)$ も特性的長さ $\bar{R}(t)$ でスケールされる、と仮定した。以上より $\phi < \phi_c \approx 0.135$ で K が決り、 $\phi \ll 1$ では $K = (3\phi/\phi_c)^{1/2}$ となり、しゃ閉距離は

$$\xi_{sc} = 2\bar{R}(t)K^{-1} \approx 0.41\phi^{-1/2}\bar{R}(t) \quad (21)$$

となる。これ等の結果は (13), (14) とよく一致している。

以上により「拡散-融合」過程での構造関数の相似則が導かれた。

$$S(q, t) = \phi (1-\phi) \bar{R}(t)^3 \mathcal{S}(\bar{R}(t)q) \quad (22)$$

により相似形を定義すると、 $\mathcal{S}(Q)$ は Q の大きい所では ϕ にあまり依存しないが、 ϕ の小さい所では ϕ に強く依存し、特性波数は $\phi^{-1/2}Q$ となる。これは特性的な長さとして、いずれも時間的には同じスケール則に従うが、短い所では液滴の平均半径 $\bar{R}(t)$ 、長い所では平均自由行程 $\lambda \approx \phi^{-1/2} \bar{R}(t)$ が存在していることに対応する。この意味で構造関数の相似形は体積組成比 ϕ に依存する。同じ結論は太田により導かれている。⁸⁾ また Rikvold-Gunton は 2 体分布に単純な排除体積を導入したため、長い方の特性長さは平均自由行程ではなく、平均液滴間距離 $\phi^{-1/3} \bar{R}(t)$ となってしまう。⁹⁾

図 1 は $\phi = 0.1$ の場合のスケールされた構造関数である。ただしピーク位置 $Q_{max} = 1$ となるように波数を再度スケールしてある。 Q^{-4} 則を確かめるために同じ図中に $Q^4 S(Q)$ もプロットしてあるが、 Q^{-4} 則が成り立っているのは実験データなどで指摘されているよりは、ずっと Q の大きい所 (散乱強度の弱い所) であり、それより手前で $Q^4 S(Q)$ は著しいピークを示している。この曲線については実は

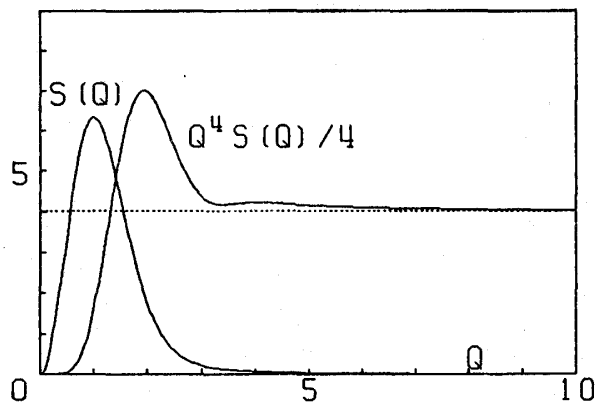


図 1 $\phi = 0.1$ の場合の構造関数 ($Q_{max} = 1$)

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} Q^4 S(Q) = C_{\infty} \quad (23)$$

$$Q \rightarrow \infty$$

とする時、和則

$$\int_0^{\infty} [Q^4 S(Q) - C_{\infty}] dQ = 0 \quad (24)$$

が成り立っていることが確かめられる。全く同じことが秩序変数非保存の場合の、太田等の 'Gaussian Random Interface' ⁹⁾

$$g(r) = (2\pi)^{-1} \text{Arcsin}[\exp(-r^2/2)] \quad (25)$$

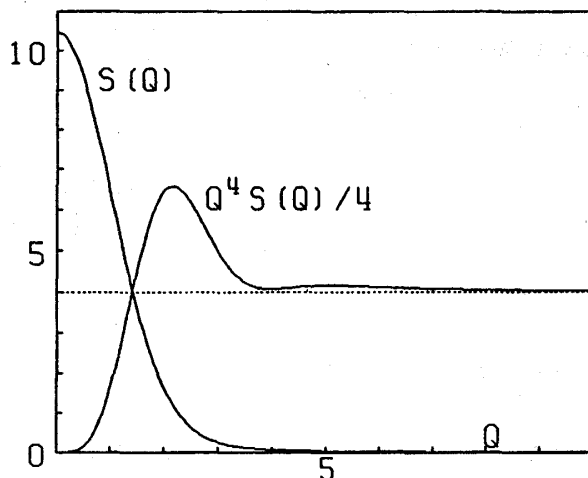


図 2 Gaussian Random Interface の場合

についても成り立っている。(図 2)

和則 (24) は半巨視的に成長した界面が、[仮定 1] 殆ど至る所で滑らかで、[仮定 2] ランダムである、時に成り立つことが次のようにして導かれる。¹⁰⁾

相関関数 $g(r) = \langle s(0)s(r) \rangle - \langle s \rangle^2$ の r についての展開を扱うには、先ず

$$g_1(r) = \langle (\nabla s)_0 \cdot (\nabla s)_r \rangle \quad (26)$$

を考える方が便利である。 ∇s は界面上でだけ $\neq 0$ であり、 $g_1(r)$ は直接に界面の統計情報と関係づけることができるからである。

〔仮定1〕により局所的な特性長さは、何らかの意味での平均曲率半径 R_m だけであり、界面の密度

$$A = \int da/V \quad (da \text{ は界面の面積要素, } V \text{ は全系の体積}) \quad (27)$$

が有限である、すなわちフラクタル的な界面は除外するとすると、展開は

$$g_1(r) = (A/r)[a_0 + a_1(r/R_m) + a_2(r/R_m)^2 + \dots] \quad (28)$$

従って

$$g(r) = \phi(1-\phi) + Ar[b_0 + b_1(r/R_m) + b_2(r/R_m)^2 + \dots] \quad (29)$$

となる。ここで補系（秩序変数 $s=0,1$ の値を交換した系）においては、曲率半径が逆符号であり、相関関数は元の系と同じ（Babinet の可逆定理）であることを考慮すると、展開(29)において $b_1=0$ でなければならないことがわかる。実際に展開を実行することにより $d=3$ では

$$g(r) = \phi(1-\phi) - (Ar/4)[1 - r^2/12R_m^2 + \dots] \quad (30)$$

を得る。ただし R_m^{-2} は界面上の各点での曲率の2乗を法線の周りで平均したものの、界面全体にわたる平均であり、各点での主曲率半径を R_1, R_2 として

$$R_m^{-2} = \int [(3R_1^{-2} + 2R_1^{-1}R_2^{-1} + 3R_2^{-2})/8] da/V \quad (31)$$

と表される。 $b_1=0$ であることから

$$\lim_{r \rightarrow 0} [\nabla^2 g(r) + A/2r] = 0 \quad (32)$$

これより和則

$$\int_0^\infty [Q^4 S(Q) - 2\pi A] dQ = 0 \quad (33)$$

を得る。ただし、Porod則 $S(Q) \sim 2\pi A Q^{-4}$ および上記和則が成り立つためには収束性が保証されていなければならない。単分散球（半径 R ）系では $Q^4 S(Q) \sim \cos^2 RQ$ となり収束しない。楕円体では振幅が $Q^{-1/2}$ で減衰する。半径が連続分布していれば図1のように振動は塗りつぶされて速やかに収束する。一般に分布が、指数分布・対数正規分布・Lifshitz-Slyozov分布のように、

$$\int_0^\infty n(v) dv (= \phi), \quad \int_0^\infty 4\pi R^2 n(v) dv (= A)$$

ともに有限である連続分布ならば収束することが示される。これ等の事実から曲率が連続に分布したランダムな界面では収束性が保証されていると考えられよう。以上の点を考えるならば実験データで Porod則を云々する時には、log-log プロットではなく、 $Q^4 S(Q)$ vs Q プロット（Porodプロット）の $Q \rightarrow \infty$ での漸近的振舞いを対象にすべきであると言える。

〔参考文献〕

- 1) J.S.Langer, M.Bar-on, H.D.Miller, Phys.Rev.A11(1975), 1417
- 2) H.Tomita, Prog.Theor.Phys.59(1978), 1116
- 3) 富田、昭和57年度当班研究会報告 p.50
- 4) H.Tomita, Prog.Theor.Phys.71(1984), 1405
- 5) H.Tomita, Prog.Theor.Phys.56(1976), 1661
- 6) S.K.Friedlander, C.S.Wang, J. of Colloid and Interface Science 22(1966), 126
- 7) H.Furukawa, Prog.Theor.Phys. 71(1984), 438
- 8) T.Ohta, D.Jasnow, K.Kawasaki, Phys.Rev.Letters 49(1982), 1223
T.Ohta, Ann. of Phys. (in press)
- 9) P.A.Rikvold, J.D.Gunton, Phys.Rev.Letters 49(1982), 286
- 10) H.Tomita, Prog.Theor.Phys. 72(1984), 656