

ソフトマターの物理学

瀬戸秀紀 山本潤
京都大学大学院理学研究科物理学第一教室

2007年5月

目次

第1章	はじめに	1
1.1	ソフトマターとは何か	1
第2章	粘弾性とレオロジー	5
2.1	ずり応力 (shear stress) とずり歪み (shear strain)	5
2.1.1	フック固体	6
2.1.2	ニュートン流体	6
2.2	非ニュートン流動	7
2.2.1	べき法則	10
2.2.2	Bingham の式	10
2.2.3	Herschel-Bulkley の式	11
2.2.4	Casson の式	11
2.3	レオメーター	13
2.3.1	回転円筒粘度計	13
2.3.2	典型的な例	16
第3章	液体とガラス	21
3.1	固体のヤング率	21
3.2	構造の緩和	23
3.3	ガラス転移	24
3.3.1	ガラス転移の特徴	25
3.3.2	ガラスの理論	27
3.3.3	ガラスの構造	29
第4章	秩序変数と相転移	33
4.1	秩序変数	33
4.1.1	気体の凝結	34
4.1.2	常磁性/強磁性転移	34
4.1.3	秩序/無秩序転移	36

4.2	液/液相分離	36
4.2.1	正則溶液モデル	36
4.2.2	混合のエントロピー	37
4.2.3	混合のエネルギー	38
4.2.4	混合の安定性	40
4.2.5	不安定と準安定	41
4.2.6	相図	42
4.3	相分離の運動学	45
4.3.1	スピノーダル分解	45
4.3.2	Cahn-Hilliard 方程式	46
4.3.3	核生成・成長	49
4.3.4	相分離の終期ステージ	50

目 次

2.1	5
2.2	8
2.3	8
2.4	9
2.5	10
2.6	11
2.7	12
2.8	13
2.9	14
2.10	17
2.11	18
2.12	20
3.1	21
3.2	23
3.3	25
3.4	26
3.5	27
3.6	28
4.1	34
4.2	35
4.3	35
4.4	36
4.5	37
4.6	39
4.7	41
4.8	41
4.9	42

4.10	43
4.11	44
4.12	48
4.13	49
4.14	51

第1章 はじめに

1.1 ソフトマターとは何か

まずは身の回りを見てみよう。ノートパソコンのディスプレイは**液晶**が配列して文字や絵を表示しているし、叩いているキーボードのキートップは**プラスチック**でできている。コンピューターの筐体もプラスチックの場合も多いだろう。手元にあるのは**ガラス**のジョッキに注がれて**泡**が盛り上がっているビールだろうか？それともコーヒーやお茶だろうか？コーヒーだったら**ミルク**を入れているかもしれない。いずれにせよ飲み終わったら台所に持って行って、**洗剤**で良く洗うことであろう。手が荒れないようにするためには、**ゴム**手袋をした方が良いでしょう。

上に書いたのはほんのちょっとした例である。上に登場したさまざまな物質が、ここで説明しようとしている「ソフトマター」と言われる物質系の一例なのだ。世の中、家や橋や道路などのしっかりした構造物を作るには、金属やセラミックス等の「ハードマター」を利用した方が良いのは当然だが、それだけでは豊かな生活は営めない。衣類や食事やその他もろもろ、生活を豊かにするために用いられる物質は「ソフトマター」に分類されるものの方が圧倒的に多いのだ。だいたい人間の身体だって、「ハード」なのは骨や歯などほんの一部だけである。その他の器官はほとんど全てが、やわらかな物質でできているのである。

もちろん人間は有史以来これら「ソフトマター」を生活に利用してきた。動物の毛皮を縫って衣服を作ったのは2,3万年前と言われていて、布の発明はもう少し新しいらしいが、いずれにせよ「青銅器時代」は5000年前頃からだと考えられているから、金属と同程度かそれ以上の付き合いがあるのは間違いない。18世紀の産業革命は繊維工業から始まっているし、鉄鋼などの重工業が盛んになった第二次産業革命の頃には高分子が初めて合成されている。すなわち化学や工業の分野では、ソフトマターはハードマターよりも先を進んでいた、と言って良いであろう。

ところが物理学の歴史からみると、状況はむしろ逆なのである。熱

機関の振舞いを説明しようと言う動機から熱力学が発展したのは18世紀のこと。統計論を利用することにより多体系を扱う物理学である統計力学が起こったのも、ほぼ同時期の事である。更に19世紀初頭には量子力学の発展が巨大なインパクトを与え、電子の振舞いを記述することにより物質の様々な性質が説明可能であることが分かった。すなわち気体と液体を主に統計力学が、固体を主に量子力学が担当することで、身の回りの物質の性質を説明しようとする物性物理学（あるいは凝縮系の物理学）がスタートすることになる。とりわけ1928年のブロッホによる貢献は大きなもので、彼の理論を出発点とした固体電子論は80年後の今でも物性物理学の主流をなしている、と言って良いのである。

一方、ソフトマターについてはどうか。前述したように高分子や液晶、コロイドなど個別の物質系についての科学には古くから多くの研究者が取り組んでいて、膨大なデータが蓄積され、工業的応用も幅広く行われている。しかしながら物理学的観点から取り組まれるようになったのは、比較的最近の事であると言って間違いない。例えば「ソフトマター」という言葉自体が現れたのは、1990年前後のことなのだそう。 (好村他訳、ハムレー「ソフトマター入門」参照。) また、ソフトマターの物理の研究者として最も著名なド・ジャン（ノーベル賞の受賞者でもある）が高分子物理の本質的な理解に至ったのは、1970年代前半のことらしい。(ド・ジャン「高分子の物理学」参照。) ワトソンとクリックがDNAの二重螺旋構造を明らかにして半世紀が経つが、これを嚆矢として始まった生物物理と比較しても、短い歴史しか持たないのだ。

なぜ、その様な事情になったのか。それはやはり「ソフトマター」自体の難しさにあるのではないか、と思われる。物理学的に見て難しい、と考えられる側面は色々あるが、端的にはその「ソフト」な性質がそう。物質が固いか柔らかいかを確かめるには押してみればいいわけだが、これを物理の言葉では「物質の力学的応答を見る」と言う。ある力を加えたときに、少ししか変形しない場合を「固い」と言い、大きく変形するなら「柔らかい」と言うわけだ。少ししか変形しないと言うことは、平衡位置からのずれが小さいと言うこと。すなわち微小変位として扱うことができるわけで、線型応答だけを議論すれば話は済む。だが大きく変形するとなれば話は別だ。最初から非線型応答を扱わなければ、その性質を理解することはできないことになる。

またソフトマターがヘテロな（一様でない、と言うこと）物質系であり、ほとんどの場合中間スケールの構造を持っている、と言うことも事

情を複雑にしている要因の一つだ。例えば固体の場合は原子が数Åのスケールで規則正しく並んでいるので、その並んでいる一つの単位（「単位格子」と言われる）の中の電子状態を理解すればマクロな性質も理解できる。（正確には「理解できる場合が多い」と言うべきだが。）すなわち量子力学によるミクロな状態の理解が、マクロな物性の理解に直結する。（一方単純な気体や液体の場合には、統計力学や熱力学が活躍する。こちらは原子や分子の詳細に関わらず、集団としての振舞いを記述できる。）

それに対してソフトマターは、多くの場合原子スケールからナノスケール、マクロスケールに至る数層の階層構造を持っている。例えばソフトクリーム（ベタな例だけど）は、氷やタンパク質、油脂、空気等がミリメートル以下のサイズのクラスターをなし、これらが混合していると言う立派な(?)コロイドである。もし分子スケールで混じり合って規則格子を組んでいたりしたら、絶対に滑らかな（ソフトな）舌触りは得られない。

またゼリーやこんにゃく、ゴムなどは全て高分子からできていて、これらが架橋したゲルである。高分子ゲルは一定以上の速さで力を加えると架橋点が動かないため弾性的な性質（固体のような性質）を示すが、ゆっくりした力が加わると架橋点のつなぎ変えが起きて流体のように流れる（こともある）。ゲルに限らず高分子は分子振動や回転、レプテーションなど様々なスケールで様々な特徴的時間の運動モードを持っているので、外力に対する応答も複雑だ。

ついでに言えば、ソフトマターの典型の一つであり、その上最も複雑なのは生命体であろう。例えばタンパク質は巨大な高分子だが、生体内では単純に固まっているわけではなく規則的に折り畳まれた二次構造をなしている。そしてこれらが自発的に自分が居るべき場所（例えば生体膜の特定の部位など）を発見して、その場において環境の変化に応じて変形したり化学変化したりしているわけだ。

更に生体機能との関連で重要なのはマイクロメータースケールの構造だが、このスケールは熱揺らぎの影響を受けやすい大きさでもある。従って熱の影響を平均化して取り扱うことのできる通常熱力学や統計力学の環境とは違って、もっとダイレクトに熱（＝エネルギー）を扱う必要がある。すなわちこのスケールの世界を正確に理解しようとするならば、非平衡統計力学の枠組みが必要になるのである。

この、少々厄介なソフトマターの世界を物理学で理解しようとするならば、どのような道具立てが必要か。そのためのキーワードは「秩序

変数」であり「相転移」であり「自己組織化」であろう。つまり主に固体の振舞いを理解するために用いられて来た統計力学の枠組みを利用して、ナノからミクロ、そしてマクロに至る階層構造を理解することが必要なのだろう、と私は思う。そのためにはまずは平衡論から出発し、階層構造の形成要因を明らかにすると言う流れと、非平衡論からアプローチして物質の性質に具体化していく、と言う両方の流れが必要なのではないだろうか。

第2章 粘弾性とレオロジー

ソフトマターの「やわらかさ」は、力に対する物質の応答として定義することができる。固体では弾性、流体では粘性がこれに相当するが、「やわらか」な物質であるソフトマターは、一般に固体的な性質（弾性）と流体的な性質（粘性）の両方、すなわち粘弾性的な性質を持つことが多い。そこでこの章では「ずり応力」に対する応答を定義した上で「粘弾性」について説明し、どのような物質で現れるか、それをどのように考えるのか、などについて議論することにする。

2.1 ずり応力 (shear stress) とずり歪み (shear strain)

粘弾性について議論する前に、ずり応力に対する固体の応答の様子を示す**弾性**と、液体の振る舞いである**粘性**について定義しよう。

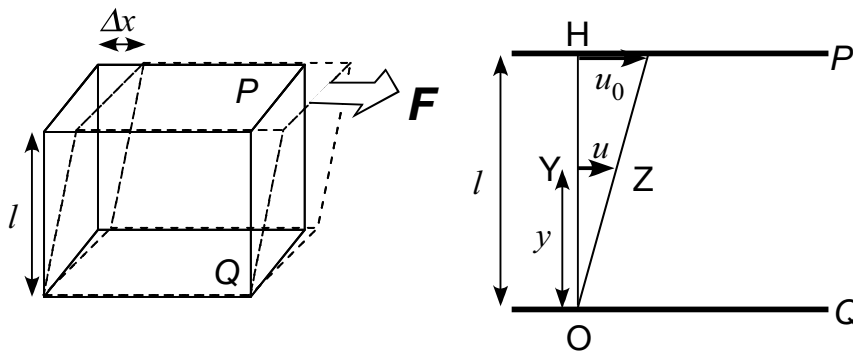


図 2.1:

2.1.1 フック固体

理想化された完全弾性体は**フック固体 (Hookean solid)** と言い、加えられた**ずり応力** τ に対してそれに比例して**ずり歪み** γ だけ変形する。ここでずり応力 τ は、図 2.1 のような物体の平行な 2 つの平面（上面を P、下面を Q とする）に逆方向にかける力を F 、平面の面積を A とすると、

$$\tau = F/A \quad (2.1.1)$$

で与えられる。また 2 つの平面間の距離を l 、力 F による変形の量を Δx とすると、ずり歪みは

$$\gamma = \Delta x/l \quad (2.1.2)$$

である。フック固体では力と変形の関係は**フックの法則 (Hooke's law)**

$$\tau = G\gamma \quad (2.1.3)$$

に従い、**ずり弾性率 (shear modulus)** G は定数となる。この G は張力 (tensile stress) T による引っ張り歪み (tensile strain) s との間をつなぐ比例定数 $E = T/s$ (**伸び弾性率 (Young's modulus)**) に対応すると言えば、バネなどにおけるフックの法則との対応がつきやすいであろう。

2.1.2 ニュートン流体

一方、図 2.1 の固体の代わりに流体を挟んだ場合を考える。下面 Q を固定し上面 P を一定の速度 u_0 で平行に動かすとすると、P、Q 間の流体も P に平行に運動し、流体の各点における速度は時間的に変化せず「定常流」となるであろう。このような流体の運動を **Couette 流** と言う。

今、P、Q に垂直な線分 OH を引いてこの線分上での流体の速度を考える。上面と下面の近くで流体がスリップしない、と言う条件を与えれば、O における速度は 0、H における速度は u_0 である。線分 OH 上の任意の 1 点 Y における速度 u は O からの距離 y に比例して増えると考えられるので、比例定数を D とすると

$$u = Dy \quad (2.1.4)$$

$y = l$ の時は $u = u_0$ を用いれば

$$D = \frac{u_0}{l} \quad (2.1.5)$$

となる。ここで D を**速度勾配**と呼ぶ。

点 Y を通る平行平面 YZ を考えると、 YZ の上側の流体は下側の流体に YZ に平行な力を及ぼしている。また YZ の下側の流体は反作用として同じ大きさで向きが逆の力を及ぼす。この力は前述したずり応力と同じものである。

流体にずり応力 τ を加えると流れが生じるので、ずり歪み Δx は時間とともに増大する。ここで**ずり速度** (ずり歪みの増大の比率) $\dot{\gamma} = \gamma/\Delta t$ がずり応力に対して一定である流体を、**ニュートン流体 (Newtonian fluid)** と呼ぶ。図 2.1 のような状況で流体の上面と下面を平行な板で挟み、これらの板を相対速度 u_0 で動かした時に板が流体から受ける抗力を F とすると、

$$F = A\eta \frac{u_0}{l} \quad (2.1.6)$$

と書ける。そしてこの式と式 (2.1.1), (2.1.5) から得られる

$$D = \frac{\tau}{\eta} \quad (2.1.7)$$

を**ニュートンの粘性法則**と呼ぶ。ここで η は**粘性 (viscosity)** で、ニュートン流体の時は温度によって決まる物質定数である。ここで $u_0 = \Delta x/\Delta t$ より

$$\frac{u_0}{l} = \frac{\Delta x}{l} \frac{1}{\Delta t} = \frac{\gamma}{\Delta t} = \dot{\gamma} \quad (2.1.8)$$

なので、一般的に

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1.9)$$

と書ける。すなわちずり応力 τ は y には無関係で、流体のいたるところで等しいことが分かる。

2.2 非ニュートン流動

ニュートンの粘性法則に従わない流体を一般に**非ニュートン流体**と言い、その流動を**非ニュートン流動**と言う。高分子溶液やコロイド分散系な

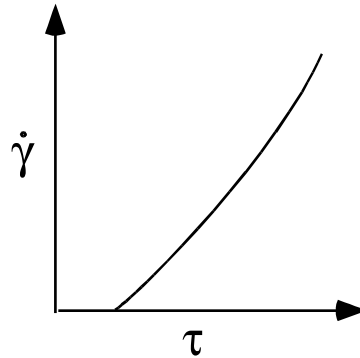


図 2.2:

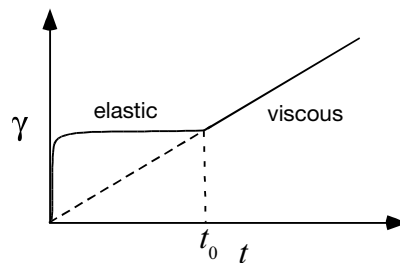


図 2.3:

ど粘弾性を示すソフトマターは、一般に非ニュートン流体に属している。
非ニュートン流動では、ずり速度 $\dot{\gamma}$ とずり応力 τ との関係は一般に

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (2.2.1)$$

と書ける。ここで $\dot{\gamma}$ を τ に対して書いた曲線を**流動曲線**と言ひ、ニュートン流体の場合は原点を通る直線になるのに対して、非ニュートン流体では一般に図 2.2 のような曲線になる。

またこの振る舞いは、応力に対する応答が時間依存する、と見ることもできる。例えば後述する Bingham 流体の場合は、図 2.3 のようにある緩和時間 t_0 を境界にして弾性的振る舞い $\tau = G_0\gamma$ から流体的振る舞い $\tau = \eta_B\dot{\gamma}$ に移行する。ここで

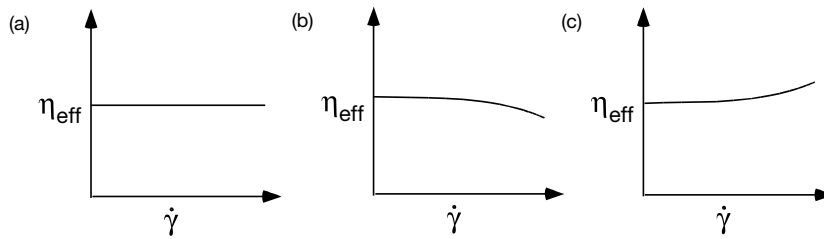


図 2.4:

$$G_0 = \frac{\eta B}{t_0} \quad (2.2.2)$$

を瞬間ずり弾性率 (instantaneous modulus) と言う。

ニュートン流体では粘度 η が $\tau/\dot{\gamma}$ により表されるので、同様に非ニュートン流体の場合にも

$$\eta_{eff} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.2.3)$$

によって見かけの粘度 η_{eff} を定義する。一般に η_{eff} は $\dot{\gamma}$ に依存し、物質定数ではない。またニュートン流体では $\dot{\gamma} = \tau/\eta$ であることから $\eta = d\tau/d\dot{\gamma}$ とも書けるので、これを非ニュートン流体に適用して

$$\eta_{diff} = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \quad (2.2.4)$$

により微分粘度 η_{diff} を定義できる。これは流動曲線上の1点における接線の傾きである。

一般に流体の見かけの粘度 η_{eff} とずり速度 $\dot{\gamma}$ の関係は、図 2.4 のように3つに分類できる。ここで (a) は η_{eff} が $\dot{\gamma}$ によらないニュートン流体の場合で、(b) は η_{eff} が $\dot{\gamma}$ の増大とともに減少するずり流動化 (shear thinning)、(c) は η_{eff} が $\dot{\gamma}$ の増大とともに増大するずり粘稠化 (shear thickening) の場合である。ずり流動化はペンキなどで見られ、ずり粘稠化は粒子濃度の高いペースト等で見られる。

非ニュートン流体の流動曲線は流体の種類によって異なるが、典型的なものをいくつかここに示しておく。

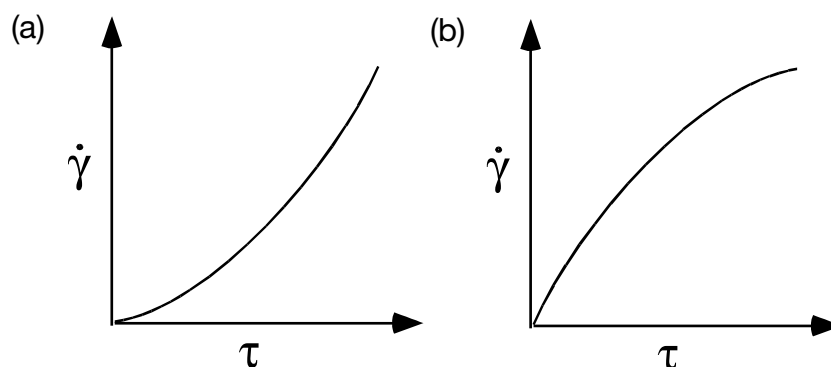


図 2.5:

2.2.1 べき法則

k と n を正の定数として

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau^n}{k} \quad (2.2.5)$$

と書ける場合を**べき法則**と言う。 $n > 1$ の場合には図 2.5(a) のようになり、 $n < 1$ の場合は図 2.5(b) のようになる。 $n = 1$ の場合はもちろんニュートン流体である。

2.2.2 Bingham の式

粘土のペーストやペンキ、印刷のインク、アスファルト、撚糸等、ずり応力 τ がある臨界値 f_B を越えない場合は流動を起こさないが、 f_B を越えると初めて流動し、ずり速度 $\dot{\gamma}$ が $\tau - f_B$ に比例するものがある。この時

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} \frac{\tau - f_B}{\eta_B} & (\tau > f_B) \\ 0 & (\tau < f_B) \end{cases} \quad (2.2.6)$$

を **Bingham の式** と言い、これに従う物質を **Bingham 物体**、その流動を **Bingham 流動** と言う。式 (2.2.6) は図 2.6 のように閾値を持つ直線で表される。 f_B を **Bingham 降伏値** と言い、 η_B を **塑性粘度 (plastic viscosity)** と呼ぶ。また Bingham 物体のようにある値 (降伏値) 以上の応力に対して示す流動を、一般に **塑性流動 (plastic flow)** と言う。

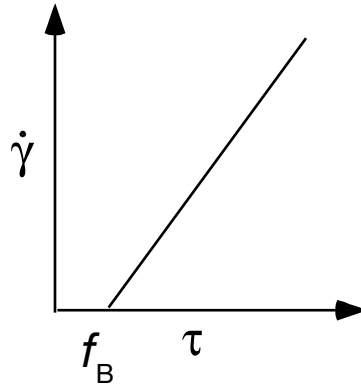


図 2.6:

2.2.3 Herschel-Bulkley の式

合成樹脂やゴム等、ずり応力 τ がある値 f_H を越えないうちは流動が起こらず、 f_H を越えると $(\tau - f_H)^n$ に従ってずり速度 $\dot{\gamma}$ が増大する場合、すなわち

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} \frac{(\tau - f_H)^n}{k} & (\tau > f_H) \\ 0 & (\tau < f_H) \end{cases} \quad (2.2.7)$$

を **Herschel-Bulkley の式** と言ひ、これに従う物体の流動を擬塑性流動と呼ぶ。(因みに、Bingham 物体の場合は純粹塑性流動と言う。) 式 (2.2.7) は図 2.7 のように閾値を持つ曲線になる。この式は $n = 1$ の場合に Bingham の式に一致し、 $f_H = 0$ の場合にべき法則に、 $n = 1, f_H = 0$ の場合にニュートンの粘性法則に一致する。

2.2.4 Casson の式

k_0, k_1 を正の整数として、次の形で得られているのが **Casson の式** である。

$$\sqrt{\tau} = k_0 + k_1 \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (2.2.8)$$

k_0, k_1 の代わりに

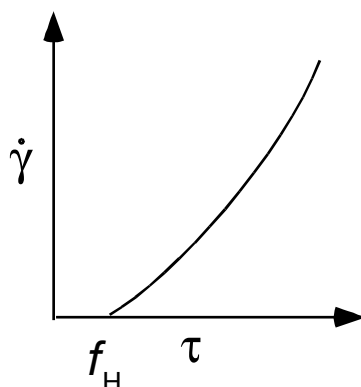


図 2.7:

$$f_C = k_0^2, \eta_C = k_1^2 \quad (2.2.9)$$

を用いると、式(2.2.8)は

$$\sqrt{\dot{\gamma}} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{f_C}}{\sqrt{\eta_C}} \quad (2.2.10)$$

と書ける。図2.8のように $\sqrt{\dot{\gamma}}$ を $\sqrt{\tau}$ に対してプロットすると、式(2.2.10)に従う系は $\sqrt{\tau}$ 軸と $\sqrt{f_C}$ で交わる直線となる。ここで f_C は応力の次元を、 η_C は粘度の次元を持っているので、それぞれ **Casson 降伏値**、**Casson 粘度**と呼ぶ。

Casson の式(2.2.8)は、いろいろな顔料を分散させたワニスや溶けたチョコレート、人の血液などがこの式に良く従うことが分かっている。また Casson は次のようなモデルに基づけば、式(2.2.8)に従うことを理論的に示した。1) 粒子はニュートン液体中に懸濁していて、互いに引力を及ぼしている。2) これらの粒子は、ずり応力が小さいときは堅い棒状の凝集体を形成し、かつその棒の長さはずり応力の平方根に比例して減少する。

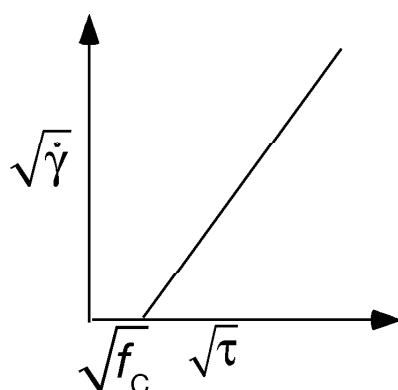


図 2.8:

2.3 レオメーター

弾性体の変形を扱う学問を「弾性力学」、流体の流動を扱う学問を「流体力学」と言うが、弾性体でも流体でも無い物質（粘弾性体）の外力による変形と流動を対象とした学問を**レオロジー**と呼ぶ。レオロジーにおいては歪みと応力との関係（**物質方程式**）を理論的・実験的に求めることが重要であり、これらは物質の多様性や個性、そして静的・動的な内部構造を反映する。

粘弾性体のレオロジーを調べ、物質方程式を決めるための実験装置を**レオメーター**と呼ぶ。ここでは代表的なレオメーターである**回転円筒粘度計**を取り上げ、その原理といくつかの流体に適用した場合の例を示す。

2.3.1 回転円筒粘度計

回転円筒粘度計は、図2.9のように共通した中心を持つ二重円筒の間に試料となる流体を入れて測定する。片方の円筒を回転させたときの角速度 Ω と加えたトルク M との関係を実験的に求め、流体の流動曲線を求める。この場合、次の条件を満たしているものとする。

1. 流体は非圧縮性である。
2. 流体は層流として流れている。また定常流になっている。

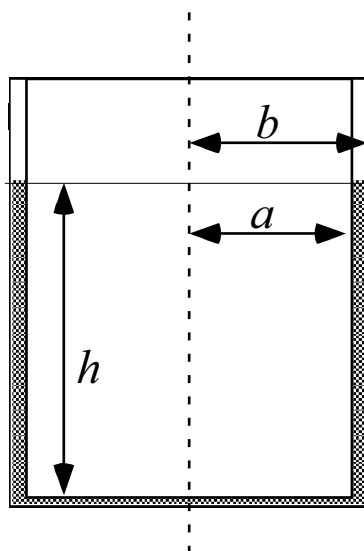


図 2.9:

3. 流体の運動は、回転軸に垂直な面内で等しい。また流体はその面内で回転運動をする。
4. 流体と円筒の壁面との間にスリップはない。

条件2は乱流にはなっていない、ということの意味し、条件3は遠心力を無視するということである。どちらも角速度 Ω が小さければ満たされる。

ここで2つの円筒の間に挟まれた流体の内部に、半径 r と $r + \Delta r$ の2つの円筒面の間の「円筒殻」を考える。円筒の間の流体が入っている部分の高さを h とし、半径 r の円筒面に働く接線応力を τ とすると、この円筒殻が内面から受けるトルクは $2\pi hr^2\tau$ 、また外面が逆向きに受けるトルクは

$$2\pi r^2\tau + \frac{d}{dr}(2\pi hr^2\tau)dr \quad (2.3.1)$$

なので、円筒殻に加わるトルクは

$$\frac{d}{dr}(2\pi hr^2\tau)dr \quad (2.3.2)$$

となる。ゆえに半径 r の部分の液体に働くトルク M は

$$M = 2\pi hr^2\tau \quad (2.3.3)$$

である。また、内円筒の半径を a 、外円筒の半径を b とし、それぞれの面における接線応力をそれぞれ τ_a 、 τ_b で表せば、

$$M = 2\pi ha^2\tau_a = 2\pi hb^2\tau_b \quad (2.3.4)$$

と書ける。

ここで内円筒が角速度 Ω で回転し、外円筒が静止しているとする。回転軸から距離 r にある流体の微小部分の角速度を $\omega(r)$ とすると速度は $u = r\omega$ なので、速度勾配は

$$\frac{du}{dr} = r \frac{d\omega}{dr} + \omega \quad (2.3.5)$$

流体が剛体のように回転している場合は ω は r に無関係で

$$\frac{du}{dr} = \omega \quad (2.3.6)$$

なので、流体の各部分がずり流動することにより生じるずり速度は

$$\frac{du}{dr} - \omega = r \frac{d\omega}{dr} \quad (2.3.7)$$

である。内円筒が回転し外円筒が静止していることから、 ω は r の増大により減少し $d\omega/dr < 0$ である。ゆえにずり速度 $\dot{\gamma}$ と角速度の関係は

$$\dot{\gamma} = -r \frac{d\omega}{dr} \quad (2.3.8)$$

で与えられる。

この式に流体の流動曲線の式 (2.2.1) を代入すると

$$-r \frac{d\omega}{dr} = f(\tau) \quad (2.3.9)$$

式 (2.3.3) を用いて変数を r から τ に変えると、

$$-r \frac{d\omega}{dr} = \frac{M}{\pi hr^2} \frac{d\omega}{d\tau} = 2\tau \frac{d\omega}{d\tau} \quad (2.3.10)$$

よって次の式が得られる。

$$2\tau \frac{d\omega}{d\tau} = f(\tau) \quad (2.3.11)$$

積分すると

$$\omega = \frac{1}{2} \int^{\tau} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + \text{const} \quad (2.3.12)$$

円筒面上でスリップしないと言う条件より

$$\Omega = \frac{1}{2} \int^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + \text{const} \quad (2.3.13)$$

$$0 = \frac{1}{2} \int^{\tau_b} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + \text{const} \quad (2.3.14)$$

以上より、内円筒の角速度 Ω と流動曲線 $f(\tau)$ との関係は次の式で与えられる。

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau \quad (2.3.15)$$

この式は、内円筒を固定して外円筒を回転させたときにも成り立つことを示すことができる。また式(2.3.3)より一般にずり速度は

$$\dot{\gamma} = f\left(\frac{M}{2\pi hr^2}\right) \quad (2.3.16)$$

で r の関数だが、内円筒、外円筒の間隔が十分小さく

$$\frac{b-a}{a} \ll 1 \quad (2.3.17)$$

が成り立つならば、 $\dot{\gamma}$ は r によらず一定である、と見なしてよい。

2.3.2 典型的な例

ニュートン流体の場合

ニュートン流体の場合は $f(\tau) = \tau/\eta$ なので、

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{1}{\eta} d\tau = \frac{1}{2\eta} (\tau_a - \tau_b) = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{M}{2\pi ha^2} - \frac{M}{2\pi hb^2} \right) \quad (2.3.18)$$

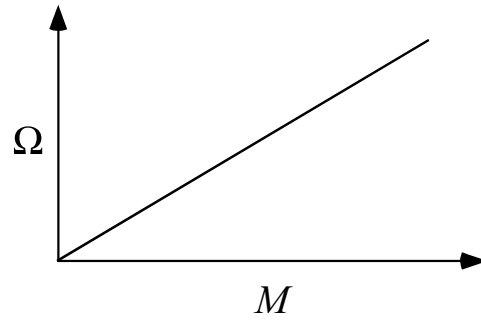


図 2.10:

となる。あるいは

$$\Omega = \frac{M}{4\pi h\eta} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \quad (2.3.19)$$

これは **Margules の式** として知られるものである。これによると Ω は M に比例し、 Ω と M の関係は、図 2.10 のような原点を通る直線になる。そしてその直線の傾きから粘性係数 η を得ることができる。

べき法則に従う流体の場合

べき法則に従う流体の場合は式 (2.2.5) を用いると

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{1}{k} \tau^{n-1} d\tau = \frac{1}{2kn} (\tau_a^n - \tau_b^n) = \frac{1}{2kn} \left[\left(\frac{M}{2\pi h a^2} \right)^n - \left(\frac{M}{2\pi h b^2} \right)^n \right] \quad (2.3.20)$$

よって両辺の対数を取ると、

$$\log \Omega = n \log M + \log \left[\frac{1}{2n(2\pi h)^n} \left(\frac{1}{a^{2n}} - \frac{1}{b^{2n}} \right) \frac{1}{k} \right] \quad (2.3.21)$$

すなわち、 $\log \Omega$ と $\log M$ のグラフは図 2.11 のような直線になる。

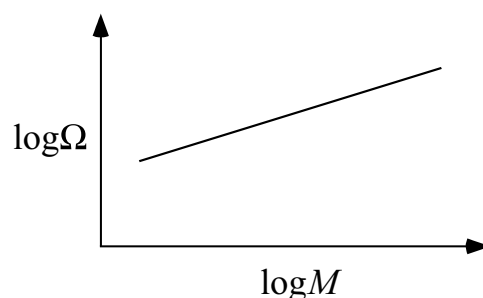


図 2.11:

Bingham 流体の場合

Bingham 流体の流動曲線は式 (2.2.6) に従う。 Ω と M の関係を求める場合は、Bingham 降伏値 f_B の値により 3 つに分類して考える。

1. $\tau_a < f_B$

この場合は流体の至るところでずり応力が f_B 以下なので、流体は流ることができない。すなわち $\Omega = 0$ である。

2. $\tau_b < f_B < \tau_a$

この場合には $f_B < \tau < \tau_a$ の範囲で流動が起こる。 $f_B < \tau$ は式 (2.3.3) より

$$f_B < \frac{M}{2\pi hr^2} \quad (2.3.22)$$

と同等である。ここで臨界半径 r_c を

$$r_c = \left(\frac{M}{2\pi hf_B} \right)^{1/2} \quad (2.3.23)$$

で定義すると、流体は $r < r_c$ の範囲でのみ流動し、 $r > r_c$ の範囲では $\tau < f_B$ となり流れない。

ここで (2.3.15) を流動している部分について書くと

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{f_B}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau \quad (2.3.24)$$

ここに $f(\tau) = (\tau - f_B)/\eta_B$ を代入すると、 $\tau_b < f_B < \tau_a$ に関して次の式が得られる。

$$\Omega = \frac{1}{2\eta_B} \int_{f_B}^{\tau_a} \frac{\tau - f_B}{\tau} d\tau = \frac{1}{2\eta_B} \left[\tau_a - f_B - f_B \log \frac{\tau_a}{f_B} \right] \quad (2.3.25)$$

Bingham 降伏値 f_B におけるトルクを M_c とする。すなわち

$$f_B = \frac{M_c}{2\pi ha^2} \quad (2.3.26)$$

また $\tau_a = \frac{M}{2\pi ha^2}$ なので、これらを代入することにより次の Ω と M の関係式が得られる。

$$\Omega = \frac{1}{4\pi ha^2 \eta_B} \left[M - M_c - M_c \log \frac{M}{M_c} \right] \quad (2.3.27)$$

3. $f_B < \tau_b$

この場合は流体は至る所で流れている。式 (2.3.15) より

$$\Omega = \frac{1}{2\eta_B} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{\tau - f_B}{\tau} d\tau \quad (2.3.28)$$

ここで (2.3.4) を用いると $a^2\tau_a = b^2\tau_b$ なので、

$$\Omega = \frac{1}{2\eta_B} \left[\left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right) \tau_a - 2f_B \log \frac{b}{a} \right] \quad (2.3.29)$$

τ_a 、 f_B をそれぞれ M 、 M_c で表せば、 Ω と M の関係が次のように求まる。

$$\Omega = \frac{1}{4\pi ha^2 \eta_B} \left[\left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right) M - 2M_c \log \frac{b}{a} \right] \quad (2.3.30)$$

以上をまとめると、Bingham 流体の場合の Ω と M の曲線は、図 2.12 のように $M = M_c$ で横軸に接し、 $M > (b/a)^2 M_c$ で直線になる。また直線部の傾きから η_B が求まる。

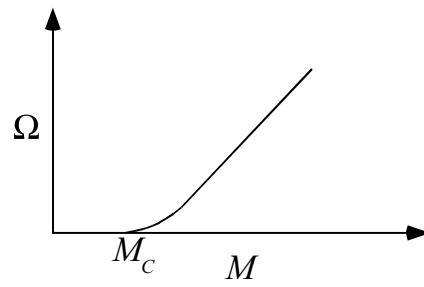


図 2.12:

第3章 液体とガラス

長距離秩序を持たず短距離秩序のみにより特徴づけられる液体は、固体でも気体でもない相であるという意味でも、あるいは分子論的にも連続体的にも扱えるという意味でも、「ソフトマター」と共通の特徴を持つ。この章ではこの点に着目して、液体の理論的な取扱いと実験的に特徴づける方法について説明する。また液体とガラスの類似点と相違点について解説し、ガラスを取り扱う基本的なモデルを紹介する。

3.1 固体のヤング率

液体について考える前に、固体の物理的応答について考察しよう。簡単のために図 3.1 のような正方格子を考え、格子定数を a 、原子間に働く力のバネ定数を k とする。力 F により原子間距離が r になったとすると、

$$F = k(r - a) \quad (3.1.1)$$

ここでバネ 1 本あたりの面積は a^2 なので、張力 (tensile stress) T は

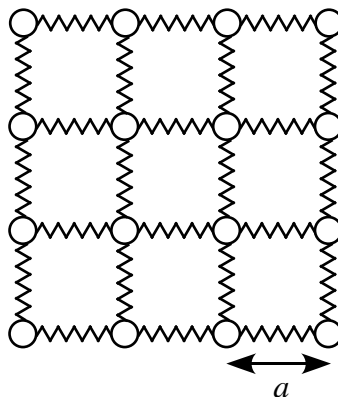


図 3.1:

$$T = \frac{k(r-a)}{a^2} \quad (3.1.2)$$

一方、引っ張り歪み (tensile strain) s は

$$s = \frac{r-a}{a} \quad (3.1.3)$$

なので、ヤング率 (Young's modulus) は

$$E = \frac{T}{s} = \frac{k}{a} \quad (3.1.4)$$

である。ここでバネ定数を定義するため、原子間ポテンシャルを $U(r)$ として安定点 $r = a$ の周りで展開する。

$$U(r) = U(a) + \frac{1}{2}(r-a)^2 \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=a} + \dots \quad (3.1.5)$$

$$= \frac{1}{2}k(r-a)^2 + \text{const.} \quad (3.1.6)$$

$$(3.1.7)$$

よってバネ定数は

$$k = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=a} \quad (3.1.8)$$

となる。一般化を考えて、原子間ポテンシャルを次の形に仮定する。

$$U(r) = \varepsilon f\left(\frac{r}{a}\right) \quad (3.1.9)$$

極小点は $r = a$ にあり、 ε をボンドエネルギーとして $U(a) = -\varepsilon$ とする。ここで $f(x)$ は無次元で $f(1) = -1$ 。よって

$$k = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=a} = \frac{\varepsilon}{a^2} f''(1) \quad (3.1.10)$$

$f''(1)$ はポテンシャルの形で決まる定数なのでこれを C と置くと、ヤング率は

$$E = C \frac{\varepsilon}{a^3} \quad (3.1.11)$$

となる。すなわち固体の弾性係数は、隣接する原子間のボンドのエネルギーとそのボンドの密度の積に比例する。つまり、ボンドが強いか密度が高い場合に堅くなり、ボンドが弱いか密度が低い場合に柔らかくなる。

3.2 構造の緩和

力を加えられて変形した物体がエネルギーの高い状態（準安定状態）にあったとすると、各原子は安定状態に緩和しようとするであろう。固体の場合、弾性変形の範囲内では各原子は元から居た場所から逃げることができない。そして弾性変形の範囲を超える力を加えれば、元の形には戻れない変形（塑性変形）を起こしてしまう。言い換えれば固体は全原子の並べ替えなしには緩和することができない。

それに対して液体は外力に合わせて変形することができ、全原子の並べ替えをする必要はない。この状況をミクロに見ると、外力下において各原子はある準安定状態にいて、そこから安定な状態に抜け出ようとしている、と考える。例えば図 3.2(b) において、グレーの原子は周囲の原子に囲まれた「籠」の中にいるが、すき間の広い場所に抜け出せば系全体のエネルギーを下げるができる。この時「籠」の中と外との間にあるエネルギー障壁の高さを ε 、原子の「籠」の中の振動の周波数を ν とし、原子がボルツマン統計に従うと考えると、原子が熱揺らぎによりこの「籠」を抜け出す特徴的な時間（緩和時間 (relaxation time)) t_0 は次のように書ける。

$$t_0^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (3.2.1)$$

ここで最隣接原子間に働く力は固体と同程度（例えばブリルアンゾーン境

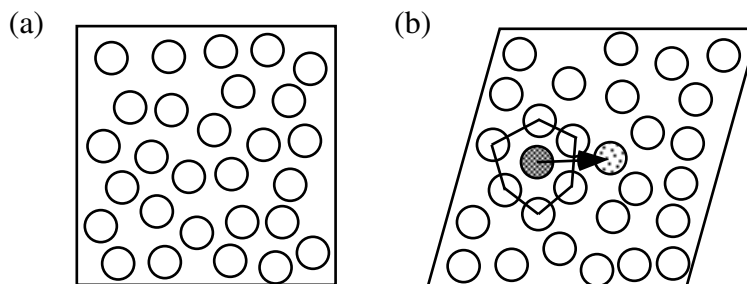


図 3.2:

界近くのフォノン程度)だと仮定すると $\nu \sim 10^{12}\text{Hz}$ となるであろう。また ε の上限は蒸発時の1分子あたりの潜熱 ε' で、実験的には $\varepsilon \sim 0.4\varepsilon'$ が知られているので、これらを用いると単純液体の場合は室温付近で $t_0 = 10^{-12} \sim 10^{-10}$ 秒となる。すなわち t_0 は測定時間よりも十分に短いため、外力に対して緩和する応答、すなわち粘性挙動が見られることになる。

ところで緩和時間 t_0 において物質が固体的な性質から液体的な性質に変化する、と見なせるので、粘弾性体が弾性的挙動から粘性的挙動に移り変わるときの特徴的時間と同様のものと考えることができる。そこで式(2.2.2)で与えられた瞬間ずり弾性率 G_0 を用いると式(3.2.1)は

$$\eta = \frac{G_0}{\nu} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (3.2.2)$$

と書ける。この関係を**アレニウス則 (Arrhenius behavior)**と呼び、多くの液体で成り立つことが知られている。

3.3 ガラス転移

アレニウス則によれば、緩和時間は低温になるに従って急激に増大して、最後には実験室の時間スケールよりも長くなる。液体を結晶化させることなく冷却して粘度が固体と同じ程度の大きさに達した非晶質状態、あるいは無定型状態を**ガラス状態 (glassy state)**と呼ぶが、しかし「ガラス」とは無有限大の弾性と有限の粘性を持つ状態であり、単なる過冷却液体と区別する必要がある。過冷却液体とガラス状態の間には比体積や膨張係数、比熱等の温度変化が急激に変化する**ガラス転移**が見られる。

このガラス転移を示す物質には窓ガラス等に用いられる**酸化ガラス**以外にもイオン伝導性を持つ**カルコゲナイドガラス**や**高分子ガラス**、**金属ガラス**等様々なものが知られていて、実際の生活の中でも広く用いられている。またガラス転移に伴う様々な現象も知られているが、応用の幅広さに比べてその物理学的な理解の及んでいる範囲は非常に狭い、と言わざるを得ない。ここではまずガラス転移の特徴について説明した後、標準的なガラス理論を紹介し、ガラスの構造を特徴づける実験法について説明する。

3.3.1 ガラス転移の特徴

原子が安定点のまわりで熱振動しているときの特徴的な時間 t_{vib} と、原子が再配置するまでの特徴的な時間 t_{config} (前節での緩和時間 t_0) の温度依存性は同じだとは限らず、特に低温においては大きく違うと考えられる。これを模式的に書いたのが図 3.3 である。

ここで実験から t_{config} 、すなわち粘性係数 η がある温度 T_0 で発散することが知られていて、これを **Vogel-Fulcher 則** と呼ぶ。

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (3.3.1)$$

T_0 は Vogel-Fulcher 温度である。ここに (2.2.2) より $\eta \sim G_0 t_{\text{config}}$ を代入すれば、

$$t_{\text{config}} = \frac{\eta_0}{G_0} \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (3.3.2)$$

典型的な実験時間を t_{exp} とすると、 $t_{\text{config}} > t_{\text{exp}}$ であれば実験中には構造緩和が起こらない。そこでこの時の温度 T_g を **ガラス転移温度 (glass transition temperature)** と呼ぶ。

前述したようにガラス状態は単に粘性の大きな (= 緩和時間が長い) 液体ではなく、弾性的な性質 (ゼロでない弾性率) を持つ質的に違った状態である。実験的には、例えば体積の温度変化を測定した場合、結晶化により凝固点 T_m で体積 V のジャンプがある。これは結晶化が一次転移であることに対応している。一方液体が結晶化しないように冷却すると、図 3.4 のようにガラス転移温度 T_g で体積の温度依存性が変化する。すなわち

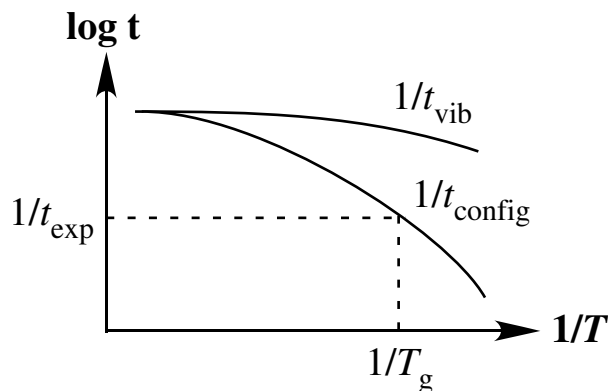


図 3.3:

体積の温度による1次微分である熱膨張係数に飛びが見られることから、この「転移」は二次転移的である。しかし注意しなければならないのは、この T_g は実験条件により異なることである。前述したようにガラス転移は t_{config} が実験の特徴的時間 t_{exp} よりも長くなったときに起きるが、冷却速度を変化させれば t_{exp} も変化し、 T_g も変化する。相転移とは系全体が熱力学的により最も安定な状態に落ち着くことであって、ある状態変数の組み合わせを決めれば必ず一つの状態が定まるが、ガラス転移は原子が並進運動の自由度を失うだけであって系全体が最安定状態に落ち着いているとは言えない。すなわちガラス転移は、普通の意味での相転移ではない。このことからガラス転移を**動力学転移 (kinetic transition)**と呼ぶこともある。

ガラス転移温度における物理量の不連続は、例えば定圧比熱でも見られる。(図3.5(a)) 熱力学の公式

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

よりエントロピーを求めて温度変化をプロットすると、図3.5(b)のようになる。つまりガラスは $T=0$ でも有限なエントロピー(**残留エントロピー (residual entropy)**)を持ち、その値は履歴に依存する。すなわち、ガラス状態のエントロピーは熱力学的な状態量ではない。これは、ガラスの状態においては実験の時間スケール内で全ての原子配置を取ることとはできないことに対応している。すなわちガラスにおいては**エルゴード性が破れている (broken ergodicity)**と言える。ここでガラスのエントロピーと結晶のエントロピーの差を**過剰配置エントロピー (excess**

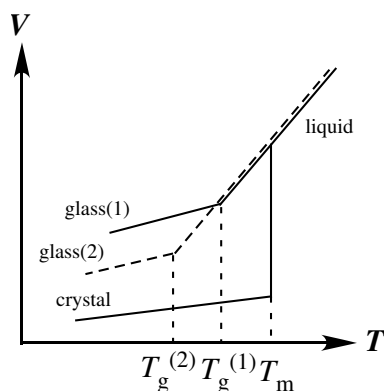


図 3.4:

configurational entropy) と言い、図 3.5(b) の S_C にあたる。

仮に実験時間が十分にあるとすれば、ガラス転移温度 T_g を下げ続けることができるであろう。しかしながらエントロピーが結晶状態よりも小さくなることはできない、とは考えられない。そこでガラスのエントロピーの温度変化のラインを外挿して結晶のエントロピー変化と一致する温度を **Kauzmann 温度** T_k と呼ぶ。実験的には、 T_k は Vogel-Fulcher 温度 T_0 に近い値を取ることが知られている。

3.3.2 ガラスの理論

ここではガラスについて説明する理論として最も標準的な**自由体積理論** (free volume theory) と**協調的再構成領域理論** (cooperatively rearranging region theory) を紹介する。

自由体積理論

この理論では、分子が熱振動できる体積を**自由体積** v_f として定義し、試料体積を v としたときに

$$\frac{v_f}{v} = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (3.3.3)$$

なる温度依存性を仮定する。ここで f_g はガラスの部分自由体積、 α_f は自由体積の熱膨張係数である。もし自由体積と粘性の間に

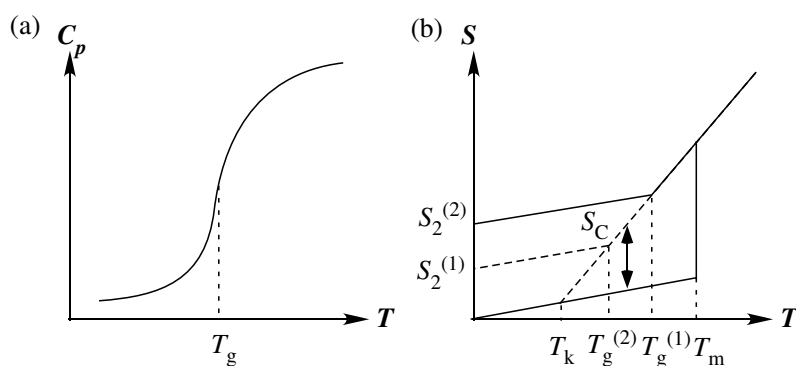


図 3.5:

$$\eta = a \exp\left(\frac{bv}{v_f}\right) \quad (3.3.4)$$

と言う関係が成り立つなら、

$$\eta = a \exp\left\{\frac{b}{f_g + \alpha_f(T - T_g)}\right\} = a \exp\left\{\frac{b/\alpha_f}{T - (T_g - f_g/\alpha_f)}\right\} \quad (3.3.5)$$

となる。すなわち $T_0 = T_g - f_g/\alpha_f$ と置けば、Vogel-Fulcher 則 (3.3.1) が得られる。

自由体積の概念は広く受け入れられていて、これに基づいて液体の状態方程式を近似的に導くことができる。また、直鎖パラフィンの融液の粘性係数の測定から、式 (3.3.4) を実験的に求めた例もある。しかしながら、高分子で温度と圧力を同時に変化させて自由体積を一定に保っていてもガラス転移を起こす、等のこの理論に反する実験例もある。また式 (3.3.3) の物理的意味も明確でない、などの弱点もある。

協調的再構成領域理論

ガラスの物性を理解する上でより物理的な意味が明確なのは、協調性の概念である。例えば図 3.3 の (a) のように高温で原子の密度が小さい場合は、1つの原子が位置を変えることによる影響は少なく、たかだか最隣接原子に及ぶ程度であろう。しかし (b) のように低温で密度が大きい場合には、1つの原子の移動により多くの原子が動かなければならないであろう。そこで Adam and Gibbs は 1965 年にこの同時に原子が動く領域を

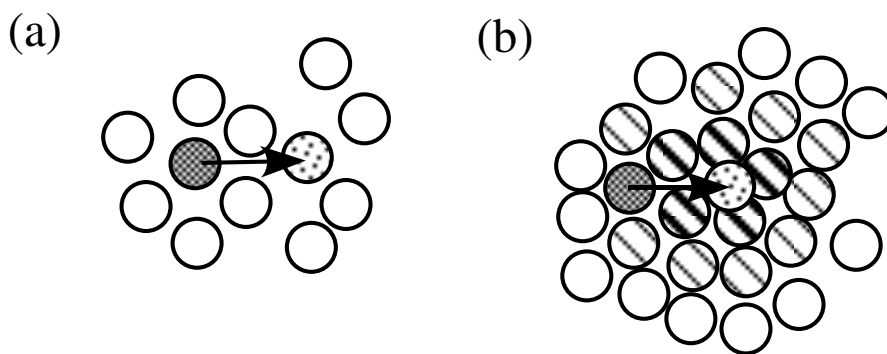


図 3.6:

協調的再構成領域 (cooperatively rearranging region=CRR) と名付け、この領域のサイズが温度を下げるとともに増大し Vogel-Fulcher 温度 T_0 で発散する、と仮定した理論を構築した。

原子 1 個が動くときのエネルギー障壁を $\Delta\mu$ 、CRR における原子数を z^* とすると、

$$t_{\text{config}}^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T}\right) \quad (3.3.6)$$

これを Arrhenius 則 (3.2.2) と比較すると、エネルギー障壁 ε が温度 T に依存する部分が単純液体とは違っている、と解釈できる。そこで z^* が過剰配置エントロピー S_C に反比例すると仮定すると、定数 C を用いて

$$t_{\text{config}}^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{C}{T S_C}\right) \quad (3.3.7)$$

と書ける。そして S_C が $T - T_k$ に比例することから、Vogel-Fulcher 則が得られる。

3.3.3 ガラスの構造

ガラスの構造を X 線回折や中性子回折で調べると、一般に 1 本かそれ以上の幅の広いぼやけたリングからなっていることが分かる。幅が広いということは長距離秩序が無く短距離秩序のみであることを示し、リング状のパターンになると言うことから方向の秩序がない事が分かる。よってガラス (に限らず液体やアモルファス固体、無秩序固体等も含む) の構造を議論する場合には、その物質を構成する原子 (分子) の周りに他の原子 (分子) がどのように配置しているか、その距離依存性を明らかにすることが必要である。すなわち実験的に得られる散乱パターンから、動径分布関数を決定することが目的となる。ここでは X 線回折の結果から動径分布関数を求める方法について議論する。

ガラスの X 線回折

入射 X 線の波長を λ 、格子間隔を d 、散乱角を θ とすると、Bragg の法則 $2d \sin \theta = \lambda$ が成り立つが、ガラスの場合は結晶格子は組まないので d を原子間距離 r とする。X 線の散乱振幅 F は結晶の場合と同様に定義できて、

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \quad (3.3.8)$$

$$= \int dV n(\mathbf{r}) \exp [i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.3.9)$$

ここで $n(\mathbf{r})$ は原子 1 個の電子密度分布、 \mathbf{k} 、 \mathbf{k}' はそれぞれ入射 X 線、散乱 X 線の波数ベクトルで、 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ は散乱ベクトルである。 m 番目の原子の形状因子を

$$f_m = \int dV n_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \exp [-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)] \quad (3.3.10)$$

で定義する (\mathbf{r}_m は原点から m 番目の原子の中心までのベクトル) と、散乱振幅は

$$F(\mathbf{q}) = \sum_m f_m \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m) \quad (3.3.11)$$

と書ける。測定される散乱強度 I は $|F|^2$ で与えられるので、

$$I(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)) \quad (3.3.12)$$

\mathbf{q} と $\mathbf{r} - \mathbf{r}_m$ のなす角度を α とすると、

$$I(q) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(-iqr_{mn} \cos \alpha) \quad (3.3.13)$$

となる。ここで $q = |\mathbf{q}|$ 、 $r_{mn} = |\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|$ と置いた。ガラスには方向の特異性は無いので位相因子を球面上で平均すると、

$$\langle \exp(iqr \cos \alpha) \rangle = \frac{2\pi}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \alpha) \exp(iqr_{mn} \cos \alpha) \quad (3.3.14)$$

$$= \frac{\sin qr_{mn}}{qr_{mn}} \quad (3.3.15)$$

よって

$$I(q) = \sum_m \sum_n (f_m f_n \sin qr_{mn}) / qr_{mn} \quad (3.3.16)$$

単原子の場合は $f = f_m = f_n$ と置けるので、原子数が N であれば

$$I(q) = Nf^2 \left[1 + \sum' (\sin qr_{mn})/qr_{mn} \right] \quad (3.3.17)$$

(和は $m \neq n$ について取る)

ある原子から距離 r だけ離れた点における原子の密度を $\rho(r)$ とすると

$$I(q) = Nf^2 \left[1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} \right] \quad (3.3.18)$$

ここで R は試料全体のサイズである。平均の原子密度を ρ_0 とすると、

$$I(q) = Nf^2 \left[1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} + \frac{\rho_0}{q} \int_0^R dr 4\pi r \sin qr \right] \quad (3.3.19)$$

となる。

動径分布関数

式(3.3.19)で $R \rightarrow \infty$ とすると右辺の第3項はデルタ関数になるのでこれを落として、

$$I(q) = Nf^2 \left[1 + \int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} \right] \quad (3.3.20)$$

となる。ここで**液体構造因子** $S(q)$ を

$$S(q) \equiv \frac{I(q)}{Nf^2} = 1 + \int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} \quad (3.3.21)$$

と定義する。動径分布関数を

$$\rho(r) \equiv g(r)\rho_0 \quad (3.3.22)$$

によって定義すると、 $\sin qr/qr$ が $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ の展開の対称項であることから、

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty dr [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin qr}{qr} \quad (3.3.23)$$

$$= 1 + \rho_0 \int_0^\infty dr [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.3.24)$$

Fourier 逆変換を施すことにより、

$$g(r) - 1 = \frac{1}{8\pi^3\rho_0} \int d\mathbf{q} [S(q) - 1] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.3.25)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int dq [S(q) - 1] q \sin qr \quad (3.3.26)$$

となる。すなわちこの式を用いることにより、実験的に得られた $S(q)$ から動径分布関数を計算することができる。

第4章 秩序変数と相転移

「相転移」とは凝縮系の性質を考える上で非常に重要な概念である。固体の物性を議論する場合、基礎になるのは結晶の構造と対称性である。一般に高温で対称性の高い構造を取り、温度を下げるに従って対称性を失い低対称相に転移する。例えば代表的な強誘電体として知られるチタン酸バリウムは $T = 1618^\circ\text{C}$ で結晶化し、温度を下げるに従い立方晶、正方晶、斜方晶、菱面体晶と低対称相へ逐次相転移する。固体の相転移を理解しようとする場合は対称性を議論すれば済むことも多く、古い教科書では結晶点群の説明を延々と記述しているものも多い。

一方結晶構造を基礎としないソフトマターの場合でも、「対称性の破れ」は相転移を理解する上で重要なキーワードだが、しかしその「対称性」の概念は結晶点群よりも遥かに広範囲である。例えば気体を凝固点まで冷やすと液体の相が出現して気体と共存するが、この相転移は一様だった濃度分布が非一様になる、すなわち濃度分布の対称性が破れる現象として理解できる。また後の章で詳述するようにサーモトロピック液晶には方向の秩序や積層の秩序等様々なものがあり、温度を下げるに従って新たな秩序が出現して（つまり新たに対称性が破れて）相転移が起きる。

相転移を理解する上で最も重要なのは、この「対称性の破れ」を数式で表現するための変数（**秩序変数 (order parameter)**）をどう定義するか、にかかっていると云える。この章ではまず様々な相転移における秩序変数を例として挙げ、相転移の一般論を説明する。続いて相転移の例として液/液相分離を取り上げて、平均場近似に基づいた議論を展開する。更に相分離が進行する過程を例にとり、相転移の運動学を議論する。

4.1 秩序変数

一般に秩序変数は、無秩序相（高対称相）で0、秩序相（低対称相）で有限の値を持つように取る。そして温度、圧力など外的な変数を変化させたときの秩序変数の変化から、相転移現象を理解する。図 4.1(a) のよ

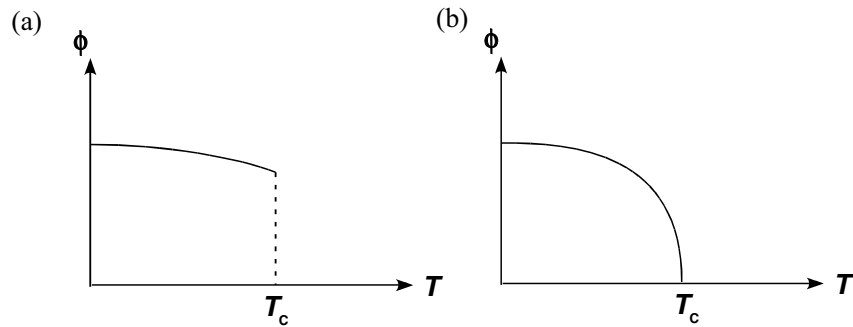


図 4.1:

うに秩序変数が転移点で不連続であれば1次相転移であり、図 4.1(b) のように連続的に変化するなら2次相転移である。

4.1.1 気体の凝結

気体の温度 T を下げるにより液体となる場合の秩序変数は、気体と液体の密度をそれぞれ ρ_{gas} 、 ρ_{liq} とした場合に $\Delta\rho = \rho_{liq} - \rho_{gas}$ と取れば良い。温度を沸点 T_c まで下げた時に液体となって凝結し、液体と気体の共存状態となる。

4.1.2 常磁性/強磁性転移

低温では同一方向に整列していた原子の磁気モーメントは、温度を上げると熱エネルギーの影響で方向が揺らぎ始め、系全体の磁気モーメント（自発磁化）が少しずつ減少する。さらに温度を上げるとある温度以上では完全にバラバラになり、自発磁化は0となる。この現象はピエール・キュリーが発見したことから、磁性が消える温度をキュリー温度 T_C と呼ぶ。鉄のキュリー温度は 770°C 、ニッケルは 354°C である。秩序変数として取るのは系全体の磁化 M であり、各スピンの磁気モーメントを $\sigma_i = \pm 1$ 、スピンの個数を N とすると

$$M = \frac{1}{N} \sum_i^N \sigma_i \quad (4.1.1)$$

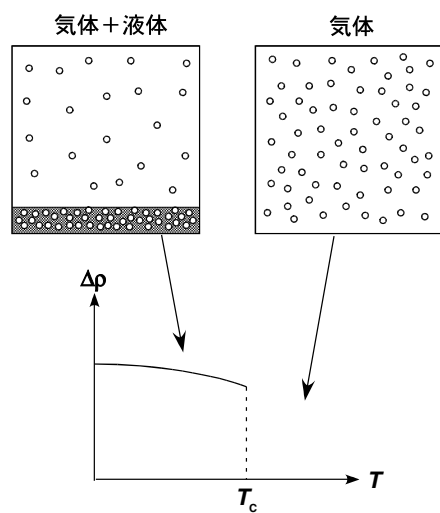


图 4.2:

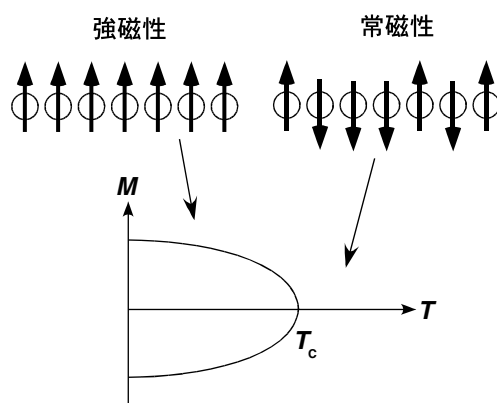


图 4.3:

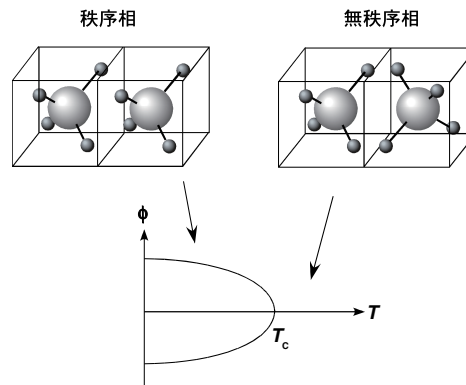


図 4.4:

と書ける。

4.1.3 秩序/無秩序転移

塩化アンモニウムの場合、 NH_4Cl^+ イオンの正四面体の配置に2つの可能性があり、これが系全体で揃っている時に秩序相、バラバラな時に無秩序相となる。この時は NH_4Cl^+ イオンの向きをスピンのように取り扱い、ある方向を+、もう一方を-として+方向を向いた正四面体の数を N_+ とすると、秩序変数は

$$\phi = \frac{2N_+}{N} - 1 \quad (4.1.2)$$

と取れば良い。

以上に見られるように、一見全く違う相転移でも適当な秩序変数を取れば同じ枠組みにより理解できる。

4.2 液/液相分離

4.2.1 正則溶液モデル

統計力学の教科書によれば、常磁性/強磁性相転移における「Curie-Weiss モデル」と秩序/無秩序転移における「Bragg-Williams モデル」はいずれも平均場近似 (mean-field approximation) を用いている。従っ

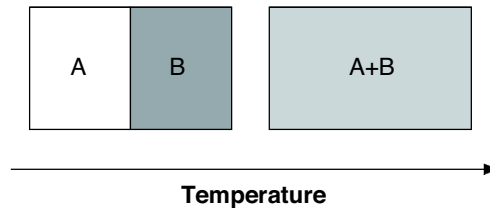


図 4.5:

てこれらのモデルでは系が保存系か非保存系か、すなわち秩序変数の総和が転移前後で保存されるか否かに応じて同様の結果を与える事が知られている。ここで取り上げる**正則溶液モデル (regular solution model)**は、2成分混合溶液系の相分離を記述するための平均場近似モデルである。

A、B二種類の分子からなる液体があり、図4.5のように高温で任意の比率で混合し、低温で相分離するものとする。ここで考察しなければならないのは、混合状態の自由エネルギー F_{A+B} と相分離状態の自由エネルギー $F_A + F_B$ の差で、これが温度とともにどのように変化するか、とすることである。

混合の自由エネルギー (mixing free energy) F_{mix} を、混合状態の自由エネルギーと相分離状態の自由エネルギーの差 $F_{A+B} - (F_A + F_B)$ により定義する。ここで F_{A+B} は**混合のエントロピー (mixing entropy) S_{mix}** と**混合のエネルギー (mixing energy) U_{mix}** を用いて

$$F_{mix} = U_{mix} - TS_{mix} \quad (4.2.1)$$

と書ける。ここで、 S_{mix} と U_{mix} の振る舞いを考察しよう。

4.2.2 混合のエントロピー

液体を構成する2種類の分子が、格子点上に分布しているものとし（この仮定により、排除体積効果が考慮されていることになる）、ある格子点の最隣接格子点が z あるものとする。分子 A、B の体積分率をそれぞれ ϕ_A 、 ϕ_B だとすると、

$$\phi_A + \phi_B = 1 \quad (4.2.2)$$

$$\phi_A = \frac{V_A}{V}, \quad \phi_B = \frac{V_B}{V} \quad (4.2.3)$$

が成り立つ。ある格子点に A 分子、B 分子のどちらがいるか不定な場合、統計力学的エントロピーは

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (4.2.4)$$

と書ける。ここで p_i は状態確率である。状態は A、B の 2 つでそれぞれの専有確率は ϕ_A 、 ϕ_B なので、混合のエントロピーは

$$S_{mix} = -k_B(\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B) \quad (4.2.5)$$

となる。ここで隣り合う格子点は独立であるとするなら、それは平均場近似を仮定したことになる。またもし 1 成分しかない場合（すなわち $\phi_A = 1$ または $\phi_B = 1$ ）は、当然 $S_{mix} = 0$ となる。

4.2.3 混合のエネルギー

系全体でのエネルギーを、最隣接格子のみで相互作用が働くものとして考えよう。このとき A 分子同士、B 分子同士の相互作用エネルギーをそれぞれ ε_{AA} 、 ε_{BB} 、A 分子と B 分子の相互作用エネルギーを ε_{AB} と書く。

ある格子点の最隣接格子点の $z\phi_A$ 個を A 分子、 $z\phi_B$ 個を B 分子が占めるものとする。すると格子点 1 つあたりの相互作用エネルギーは次のように書ける。

$$\frac{z}{2} (\phi_A^2 \varepsilon_{AA} + \phi_B^2 \varepsilon_{BB} + 2\phi_A \phi_B \varepsilon_{AB}) \quad (4.2.6)$$

ここで二重にカウントすることを防ぐため全体を 1/2 にしている。混合していない状態（相分離状態）のエネルギーは $\frac{z}{2} (\phi_A \varepsilon_{AA} + \phi_B \varepsilon_{BB})$ であるから、混合のエネルギーは (4.2.6) との差を取って

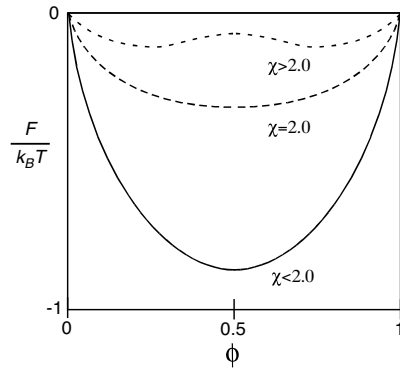


図 4.6:

$$U_{mix} = \frac{z}{2} [(\phi_A^2 - \phi_A)\varepsilon_{AA} + (\phi_B^2 - \phi_B)\varepsilon_{BB} + 2\phi_A\phi_B\varepsilon_{AB}] \quad (4.2.7)$$

$$= \frac{z}{2} [-\phi_A\phi_B\varepsilon_{AA} - \phi_A\phi_B\varepsilon_{BB} + 2\phi_A\phi_B\varepsilon_{AB}] \quad (4.2.8)$$

$$= \frac{z}{2}\phi_A\phi_B(2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) \quad (4.2.9)$$

ここで無次元パラメータ χ を次のように定義する。

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) \quad (4.2.10)$$

このパラメータは A 分子を B の中に持ってきて置いた時のエネルギー変化、すなわち成分間の相互作用を表し、一般に χ **パラメータ** と呼ぶ。これを用いると混合エネルギーは次のように書ける。

$$U_{mix} = \chi\phi_A\phi_B k_B T \quad (4.2.11)$$

ゆえに混合の自由エネルギーは次のようになる。

$$\frac{F_{mix}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi\phi_A\phi_B \quad (4.2.12)$$

$\phi = \phi_A (= 1 - \phi_B)$ を秩序変数と考えると、混合溶液の自由エネルギーを次のように書くことができる。

$$\frac{F}{k_B T} = \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi) \quad (4.2.13)$$

図4.6は、この時の自由エネルギーの模式図である。 χ が2.0より大きい時に自由エネルギーは極小を2つ持つ。つまり系はこの極小値の組成に相分離する。一方 χ が2.0よりも小さい時には極小は $\phi = 0.5$ だけになる。すなわち、系は一様に混合した状態（1相状態）になる。

4.2.4 混合の安定性

分子Aの体積分率が ϕ_0 で体積が V_0 のAとBの混合物を考える。これが V_1 と V_2 に相分離し、それぞれの中にA分子が ϕ_1 、 ϕ_2 ずつ入っていたとする。このときA分子の量が保存されることから

$$\phi_0 V_0 = \phi_1 V_1 + \phi_2 V_2 \quad (4.2.14)$$

$$\phi_0 = \frac{V_1}{V_0} \phi_1 + \frac{V_2}{V_0} \phi_2 \quad (4.2.15)$$

ここで $\alpha_1 = \frac{V_1}{V_0}$ 、 $\alpha_2 = \frac{V_2}{V_0}$ によって定義すると $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ なので、

$$\phi_0 = \alpha_1 \phi_1 + (1 - \alpha_1) \phi_2 = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \alpha_1$$

$$\therefore \alpha_1 = \frac{\phi_0 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2}$$

$$\phi_0 = (1 - \alpha_2) \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 = \phi_1 + (\phi_2 - \phi_1) \alpha_2$$

$$\therefore \alpha_2 = \frac{\phi_0 - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1}$$

となる。2相分離した系の全自由エネルギーは

$$F_{sep} = \alpha_1 F_{mix}(\phi_1) + \alpha_2 F_{mix}(\phi_2) \quad (4.2.16)$$

$$= \frac{\phi_0 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2} F_{mix}(\phi_1) + \frac{\phi_0 - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1} F_{mix}(\phi_2) \quad (4.2.17)$$

と書ける。従って例えば自由エネルギー曲線が図4.7(a)のようになっている時、混合比 ϕ_0 の溶液が ϕ_1 と ϕ_2 に分離したとすると、 $F_{sep} > F_0$ となる。これは ϕ_1 と ϕ_2 がどのような値を取った時でも同じなので、この場合は一相状態が安定である。これに対して図4.7(b)のような場合は $F_{sep} < F_0$ となるので、相分離した状態が安定になる。一般に自由エネルギーの下に凸の部分に共通接線を引いた時の接点の組成に分離することが知られている。

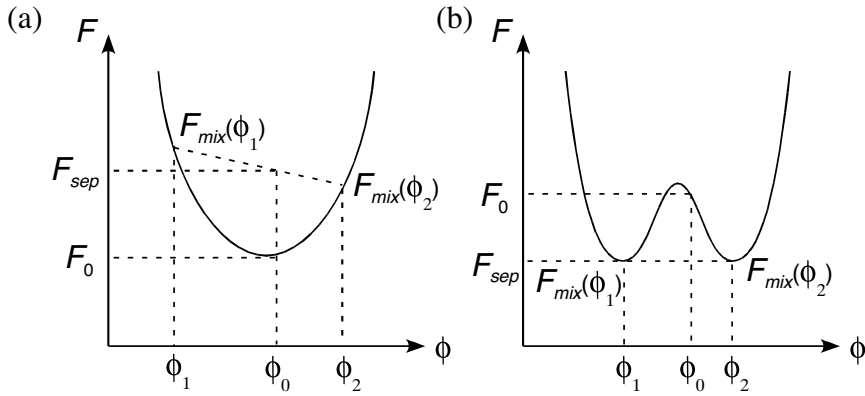


図 4.7:

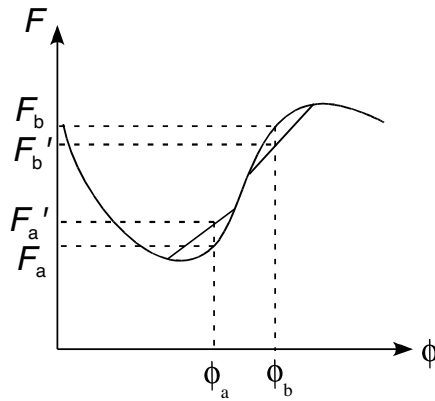


図 4.8:

4.2.5 不安定と準安定

例えば図 4.8 のような自由エネルギー曲線があったとき、近くの組成に相分離したとしよう。例えば ϕ_a の組成の場合は、相分離後の自由エネルギー F'_a は相分離前の自由エネルギー F_a より大きくなる。よって熱揺らぎによって濃度変化が起きたとしても自発的に元の組成に戻る。すなわち系は局所的に安定（**準安定 (metastable)**）であると言える。一方、 ϕ_b の組成では小さな組成変化によって自由エネルギーは F_b から F'_b に下がる。従ってこの場合は系は**不安定 (unstable)** である。

以上をまとめると、

1. $\frac{d^2F}{d\phi^2} > 0$: 準安定

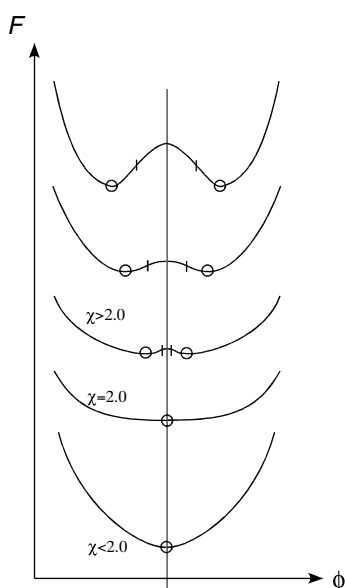


図 4.9:

2. $\frac{d^2 F}{d\phi^2} < 0$: 不安定

となる。 $\frac{d^2 F}{d\phi^2} = 0$ では局所的な安定性が変化することから、この点を**スピノーダル点 (spinodal point)**と言う。また、系が安定な $\frac{d^2 F}{d\phi^2} > 0$ からある範囲で相分離する $\frac{d^2 F}{d\phi^2} < 0$ に切り替わる時、この点を**臨界点 (critical point)**と言う。臨界点では自由エネルギーの3次微分 $\frac{d^3 F}{d\phi^3}$ がゼロであり、スピノーダル線とバイノーダル線が一致する。

4.2.6 相図

式(4.2.13)は χ パラメータの変化により安定点の位置が変化する。図4.9で丸で示した位置が安定な組成で、 $\chi > 2$ の場合は極小点が2ヶ所になりその組成に相分離する。またこの図で変曲点の位置、すなわちスピノーダル点を縦の短い棒で表している。 $\chi = 2$ の場合に2つの極小点と2つの変曲点が1ヶ所に重なる。すなわち $\frac{dF}{d\phi} = 0$ 及び $\frac{d^2 F}{d\phi^2} = 0$ となり $\phi = 0.5$ が臨界点となる。更に $\chi < 2$ では $\phi = 0.5$ のみが安定点で系は一様に混合し、スピノーダル点は存在しない。

図4.10は、 χ の変化に応じて安定点とスピノーダル点がどのように変

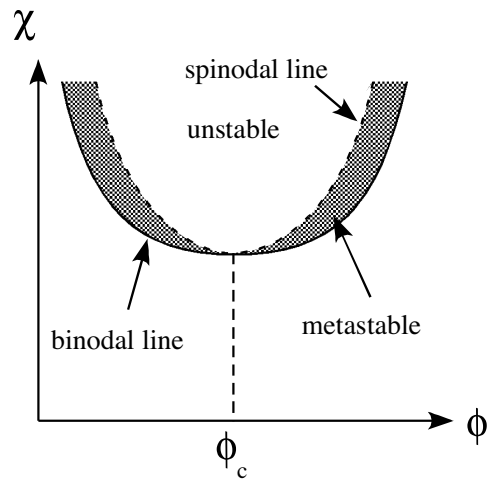


図 4.10:

化するかをプロットしたものである。安定点を繋いだ線を**バイノーダル線 (binodal line)**と呼び、スピノーダル点を繋いだ線を**スピノーダル線 (spinodal line)**と呼ぶ。バイノーダル線は相分離曲線とも言う。

χ に温度依存性を与える場合、 ε_{AA} 、 ε_{BB} 、 ε_{AB} が温度 T に依存しない、と考えるのが最も簡単である。従って式 (4.2.10) より $\chi \propto \frac{1}{T}$ となることから、図 4.11 のような相図が得られる。この相図は、例えば秩序変数を密度と取れば気体の凝結と同等である。

4.3 相分離の運動学

相分離の進行の過程は、系が不安定領域にあるか、あるいは準安定領域にあるかによって違ってくる。不安定領域にある場合の相分離の進行を**スピノーダル分解 (spinodal decomposition)**と言ひ、濃度揺らぎが熱により enhance されて相分離は連続的な濃度変化として進行する。一方準安定領域にある場合は、濃度は場所によって不連続になる。この場合一様な時の濃度から離れた濃度の領域が出現し、その大きさが増大する過程 (**核生成成長過程 (nucleation and growth)**) として相分離が進行する。

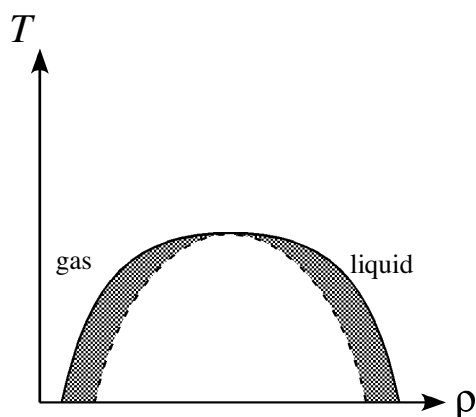


図 4.11:

4.3.1 スピノーダル分解

スピノーダル分解ではあらゆる濃度揺らぎが enhance されて低濃度から高濃度からの流れが生じるが、これは普通の拡散、すなわち高濃度から低濃度に向けて生じる流れとは逆である。「拡散」と言う現象は通常は勾配を下るように進行するのに対してスピノーダル分解の場合は逆なので、スピノーダル分解による拡散を**逆拡散 (uphill diffusion)**と呼ぶ。

この現象は、化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{T,V}$$

を考えることにより理解できる。スピノーダル分解が起きる不安定領域では

$$\frac{d^2 F}{d\phi^2} = \frac{d\mu}{d\phi} < 0$$

であり、濃度勾配と化学ポテンシャルの勾配は逆符号になっている。系が安定状態になるためには自由エネルギー F が最小になる必要があるので、化学ポテンシャルが小さくなる方向に移行する。すなわち濃度勾配を登るように変化が進行するのが当然である。

相分離が進行している途中では、場所によって濃度が違っている。すなわち濃度 ϕ は位置 x の関数である。また濃度の高いところ、低いところがそれぞれ一様で界面がはっきりしているとは限らないので、自由エ

エネルギーを議論する場合は ϕ の勾配 $\frac{d\phi}{dx}$ も考慮する必要がある。ここで勾配を1次の形で含むのは物理的におかしいので、最も簡単なのは $\left(\frac{d\phi(x)}{dx}\right)^2$ の形で含む場合である。よって系全体の自由エネルギーは、 κ を定数として次の形で書ける。

$$F = A \int \left[f_0(\phi(x)) + \kappa \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (4.3.1)$$

Fickの第一法則を用いると、濃度勾配 $\frac{d\phi}{dx}$ と物質の流れ J は拡散係数 D を用いて次のように関係づけられる。

$$J = -D \frac{d\phi(x)}{dx} \quad (4.3.2)$$

局所的な保存則により次の連続方程式が成り立つ。

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (4.3.3)$$

この式と (4.3.2) により、次の拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (4.3.4)$$

この式は拡散が濃度勾配によって生じる、という意味なので、相分離が化学ポテンシャル勾配に沿って進行するということから J が分子A、分子Bの化学ポテンシャル勾配に比例する、と考える。すなわち

$$J_A = -M \frac{d}{dx} (\mu_A - \mu_B) \quad (4.3.5)$$

ここで M を **Onsager 係数**、 $\mu_A - \mu_B$ を **交換化学ポテンシャル** と呼ぶ。交換化学ポテンシャルは、A分子が動いてB分子と入れ替わったとした時の自由エネルギー変化を表す。

4.3.2 Cahn-Hilliard 方程式

前述したように、スピノーダル分解は濃度揺らぎが enhance されることにより進行する。揺らぎの空間スケールが大きい（すなわち波長揺らぎが長波長である）場合には、分子が長い距離を動く必要があるため緩和時間が長くなる。逆に揺らぎの空間スケールが小さい（すなわち短波

長揺らぎ) の場合には、界面がたくさん出来るため界面張力によるエネルギーロスが大きい。すなわち濃度揺らぎには成長しやすい「最適サイズ」があるはずである。ここでは、スピノーダル分解においてどのようなサイズの揺らぎが成長するのか、と言う点について考察してみる。

自由エネルギー密度を f とすると、化学ポテンシャル μ は $\frac{\partial f}{\partial \phi}$ と書ける。また微小な濃度変動がある時の自由エネルギーは式 (4.3.1) と書けるので、それぞれの位置における濃度 ϕ に微小変化 $\delta\phi$ を持たせたときの F の変分 δF は

$$\delta F = A \int \left[\left(\frac{df_0}{d\phi} \right) \delta\phi + 2\kappa \frac{d\phi}{dx} \frac{d}{dx} \delta\phi \right] dx \quad (4.3.6)$$

$$= A \int \left[\frac{df_0}{d\phi} - 2\kappa \frac{d^2\phi}{dx^2} \right] \delta\phi dx \quad (4.3.7)$$

となる。よって化学ポテンシャルは

$$\mu = \frac{df_0}{d\phi} - 2\kappa \frac{d^2\phi}{dx^2} \quad (4.3.8)$$

これを式 (4.3.5) に代入すると

$$-J_A = M f_0'' \frac{\partial\phi}{\partial x} - 2M\kappa \frac{\partial^3\phi}{\partial x^3} \quad (4.3.9)$$

$$\left(f_0'' = \frac{d^2 f_0}{d\phi^2} \right)$$

と書ける。更にこの式を (4.3.3) に代入すると

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M \left[f_0'' \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + f_0''' \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \right)^2 - 2\kappa \frac{\partial^4\phi}{\partial x^4} \right] \quad (4.3.10)$$

分解の初期においては ϕ に関して非線形の部分が無視できると仮定すれば、

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M \left[f_0'' \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} - 2\kappa \frac{\partial^4\phi}{\partial x^4} \right] \quad (4.3.11)$$

この方程式を **Cahn-Hilliard 方程式** と呼ぶ。

ここでもし第2項が無ければ拡散方程式と同じなので、有効拡散係数

$$D_{eff} = M f_0''$$

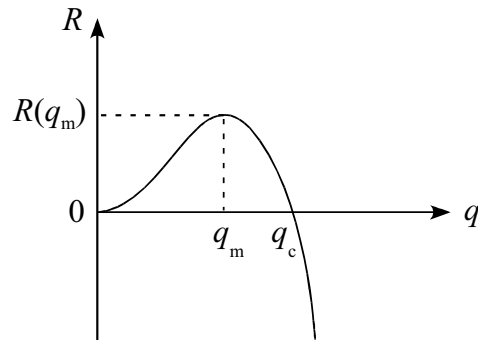


図 4.12:

が定義できる。 M は常に正だが f_0'' はどちらの値も取りうる。不安定領域では $f_0'' < 0$ なので、 $D_{eff} < 0$ 。すなわち物質は低濃度から高濃度へ拡散する。

Cahn-Hilliard 方程式 (4.3.11) を解くには、秩序変数 ϕ を Fourier 変換すれば良い。

$$\phi = \sum_q \phi_q \cos qx$$

を (4.3.11) に代入すると

$$\frac{\partial \phi_q}{\partial t} = (-q^2 D_{eff} - 2q^4 M \kappa) \phi_q \quad (4.3.12)$$

$$\phi_q = \exp \left[-D_{eff} q^2 \left(1 + \frac{2\kappa q^2}{f_0''} \right) t \right] \quad (4.3.13)$$

ゆえに

$$\phi(x, t) = \phi_0 + A \sum_q \cos qx \exp \left[-D_{eff} q^2 \left(1 + \frac{2\kappa q^2}{f_0''} \right) t \right] \quad (4.3.14)$$

ここで

$$R(q) = -D_{eff} q^2 \left(1 + \frac{2\kappa q^2}{f_0''} \right) \quad (4.3.15)$$

を**振幅拡大係数 (amplification factor)**と呼び、図4.12のような依存性を持つ。

最大の $R(q)$ を与える波数、すなわち相分離が進行するときに最も速く成長する揺らぎの波数は、 $\frac{\partial R(q)}{\partial q} = 0$ より

$$q_m = \frac{1}{2} \left(-\frac{f_0''}{\kappa} \right)^{1/2} \quad (4.3.16)$$

このときの R の値は

$$R(q_m) = \frac{M f_0''^2}{8\kappa} \quad (4.3.17)$$

振幅が増大するか減少するか、を決める境界の値 q_c は

$$q_c = \left(-\frac{f_0''}{2\kappa} \right)^{1/2} \quad (4.3.18)$$

すなわち $q_m = q_c/\sqrt{2}$ の関係がある。

4.3.3 核生成・成長

系が準安定領域にある場合は、熱揺らぎによる小さな濃度変化では自由エネルギーを下げることができず、相分離が進行しない。しかしながら大きな熱揺らぎによりある部分がより自由エネルギーの小さな濃度になれば、そこを「核」として相分離が成長する。このような相分離の進行過程を「核生成成長過程」と呼ぶ。

あるきっかけで、微小な体積 v の部分だけが相分離したとする。すると一様であったときの濃度における自由エネルギーと相分離した領域の自由エネルギーの差に相当するエネルギー ΔF_v の低下がある。一方、濃度の違う領域が出現すれば元の濃度の領域との界面が生じ、その表面積に比例するエネルギー損失がある。従って例えば半径 r の球形の相分離領域が生成したとすると、全体のエネルギーの増は次のように書ける。

$$\Delta F(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (4.3.19)$$

ここで γ は界面張力である。 $\Delta F(r)$ の r 依存性を書くと図4.13のようになる。ここで $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta F_v}$ は臨界核半径で、この半径より小さな相分離領

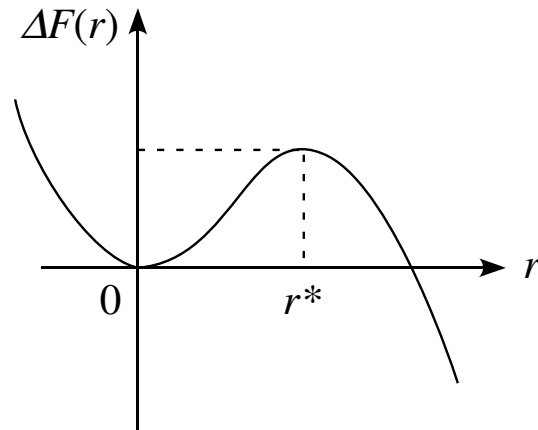


図 4.13:

域は消滅し、大きな相分離領域は成長する。ここで r^* を生成するために必要なエネルギーは

$$\Delta F^* = \Delta F(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta F_v^2} \quad (4.3.20)$$

である。よって**核生成確率 (nucleation rate)** は

$$\exp\left(-\frac{\Delta F^*}{k_B T}\right) \quad (4.3.21)$$

により見積もることができる。ただしこれは一様核形成 (homogeneous nucleation) の場合であり、不純物などによる非一様核形成 (heterogeneous nucleation) の場合には成り立たない。

4.3.4 相分離の終期ステージ

スピノーダル分解の場合でも核生成成長過程の場合でも、一度相分離が始まってしまえばその相分離領域は時間とともに大きくなって行く。相分離領域を大きくしようとする driving force は主に界面エネルギーを下げようとするところから生じる。この相分離の中期から後期に至る過程は、**オストワルド熟成 (Ostwald ripening)** などいくつかの場合に限って理解が進んでいる。オストワルド熟成とは過飽和の溶液から析出した微粒子の大きさに差があるとき、時間の経過とともに小粒子が消滅して

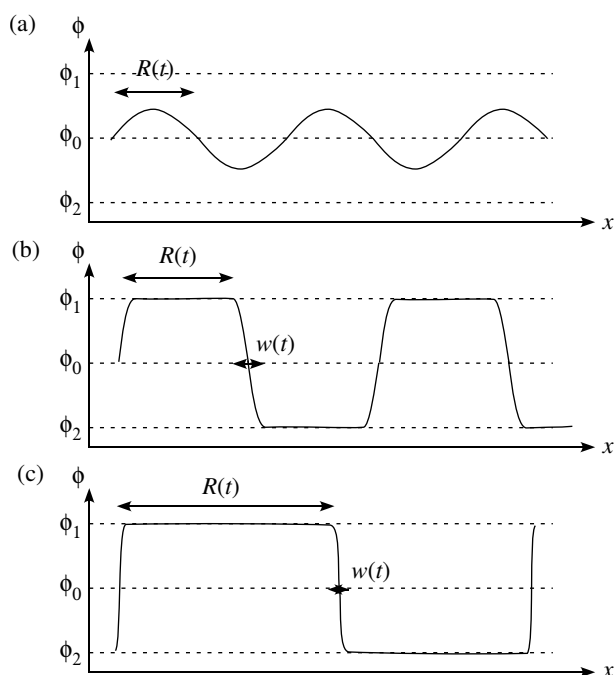


図 4.14:

大粒子が成長する過程であり、粒子サイズの大きさが時間の $1/3$ 乗に比例する法則 (**Lifshitz-Slyozov 則**) に従うことが知られている。

ここではより一般的なアプローチとして、相分離領域のサイズ $R(t)$ と境界の厚み $w(t)$ の時間変化がどのようなになるか、という視点で考えてみる。??節で述べたように、スピノーダル分解の初期 (early stage) (図 4.14(a)) ではある周波数の濃度揺らぎが発達する。そして $R(t)$ 、 $w(t)$ のいずれも時間とともに増大する。そして early stage の終わり頃には相分離領域の濃度は平衡状態における濃度に落ち着いていく。

続くスピノーダル分解中期 (intermediate stage) においては、相分離領域の濃度に変化はなくその大きさ $R(t)$ が増大する。また厚み $w(t)$ は減少し、ぼんやりしていた相分離領域ははっきりした形を持つようになる。

最後にスピノーダル分解終期 (late stage) においては相分離領域の境界は最終的な厚みとなり、相分離領域の大きさ $R(t)$ だけが増大し続ける。このスピノーダル分解の late stage における振る舞いを説明する仮説として、**動的スケールリング (dynamical scaling)** が知られている。これはどのような構造においても平均の領域サイズである $R(t)$ で特徴づけることができる、というものである。これによれば、例えば時間に依存する空

間相関関数 $G(r, t)$ がある変数 x により次のように書ける。

$$G(r, t) = G(x), x = \frac{r}{R(t)} \quad (4.3.22)$$

この仮説の物理的意味は、時間が経過したあとの空間的な分布のパターンは前の時間におけるパターンの拡大になっている、ということである。従ってこの相分離過程を理解するためには、空間相関 $G(x)$ と平均サイズ $R(t)$ を説明することができれば良いことになる。

空間相関関数を一般理論から導くことは困難だが、領域サイズの $R(t)$ を導こうとする試みはいくつかなされている。例えば拡散過程に支配される系の場合には、オストワルド熟成以外のケースでも Lifshitz-Slyozov 則が成り立つことが知られている。