数理解析研究所講究録
第812巻1992年10-17

スピノーダル分解及びその関連現象についての物理的レビュー

東大　工学部　　恩田智彦(Tomohiro Onda)

金属合金、半導体混晶、ポリマーアロイ等のように、複数種の物質を混ぜあわせて得られる混合系は、その構成物質の組成や温度、圧力に応じて相分離や秩序化などの様々な混合形態を示す。そのような混合系において、熱力学的に不安定あるいは準安定な混合形態に状態をクエンチすると、その状態は時間とともに徐々に安定な熱平衡状態へ緩和していく。この緩和現象の代表例がスピノーダル分解として知られる二相分離現象である。

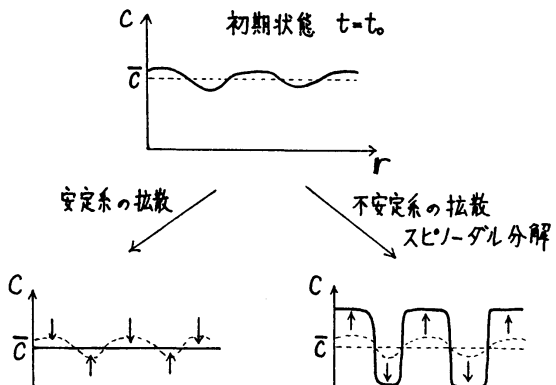
この種の緩和過程は「非平衡」かつ「不安定」な系での「非線形」な現象であり、古くから物理学の分野で興味が持たれてきたものである。[1~3] 一方、この現象を記述する方程式は不安定かつ非線形な偏微分方程式であり、数学的に見ても面白い特徴を持つようである。実際最近、Cahn-Hilliard 方程式(とよばれるスピノーダル分解を記述する方程式)につ

いての研究発表が、数学系の論文誌上で相次いでいる。[4~7)]

そこで今回の講演では、スピノーダル分解についての簡単な紹介をした後、その周囲にあるいくつかの物理現象を実験データを交えながら紹介した。それらの中に、数学的に面白い研究テーマが見つかることを期待したからである。以下にその講演の内容をまとめる。

§1．スピノーダル分解の熱力学

まずスピノーダル分解とはどういう現象なのかの説明から始めよう。A原子とB原子が $c : 1-c$ の数の比で混ざった合金 $A_c B_{1-c}$ $(0 \leq c \leq 1)$ を考える。さらに組成 c が空間座標 $\mathbf{r}$ に依存して変化しているような不均一な系を想定しよう。ある初期時刻 $t = t_0$ に組成の空間分布 $c(\mathbf{r}, t_0)$ をもつ系がその後時間とともにどう変化していくか、つまり組成 c の時空変化 $c(\mathbf{r}, t)$ を追跡する。もしも系が安定なら、$c(\mathbf{r}, t)$ は空間的に均一な組成分布に緩和していく（1図参照）。一方もしも系が不安定なら、$c(\mathbf{r}, t)$ はさらに不均一になり、最終的に二相分離状



＜1図＞

態に緩和していく。後者の現象がスピノーダル分解と呼ばれるものである。

局所平衡熱力学によって $c(r,t)$ のみたす発展方程式を導くことができる。一次元系においてそれは

$$c_t = -(\text{正定数})(\varepsilon^2 c_{xx} - \partial f(c)/\partial c)_{xx} \qquad \cdots (1)$$

となる。この式は、不均一系における自由エネルギー表式

$$\tilde{f}(c, \nabla c) = f(c) + \varepsilon^2 (\nabla c)^2/2 \qquad \cdots (2)$$

を出発点にして導き出されたものである。(2)式右辺第二項は組成変調に伴うひずみエネルギーを表す。あるいは現象の本質を残しつつ数式を簡単にするため $c\ (0 \leq c \leq 1)$ から $u\ (-\infty < u < \infty)$ への変数変換をおこない、

$$f = -u^2/2 + u^4/4 \qquad \cdots (3)$$

とおくと、(1)式は

$$u_t = -(\varepsilon^2 u_{xx} + u - u^3)_{xx} \qquad \cdots (4)$$

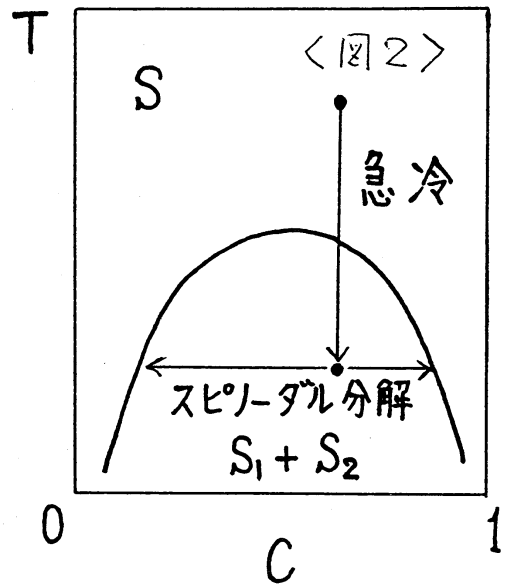
となる。(1)式あるいは(4)式はCahn-Hilliard方程式と呼ばれている。

熱平衡熱力学によると、系の安定性は $\partial^2 f/\partial c^2$ の符号によって判定できる。すなわち、$\partial^2 f/\partial c^2$ が正の時系は安定であり、逆に負の時不安定となる。後者の場合、スピノーダル分解がおきる。このことを上記発展方程式において見るためには、(1)式を次のように変形しておくと便利である。

$$C_t = (\text{正定数})\left\{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)C_{xx} + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial c^3}\right)(C_x)^2 - \varepsilon^2 C_{xxxx}\right\} \cdots (5)$$

C_{xx}の係数として$\partial^2 f/\partial c^2$が現れているが、この正負が方程式の安定・不安定性と対応していることがわかろう。

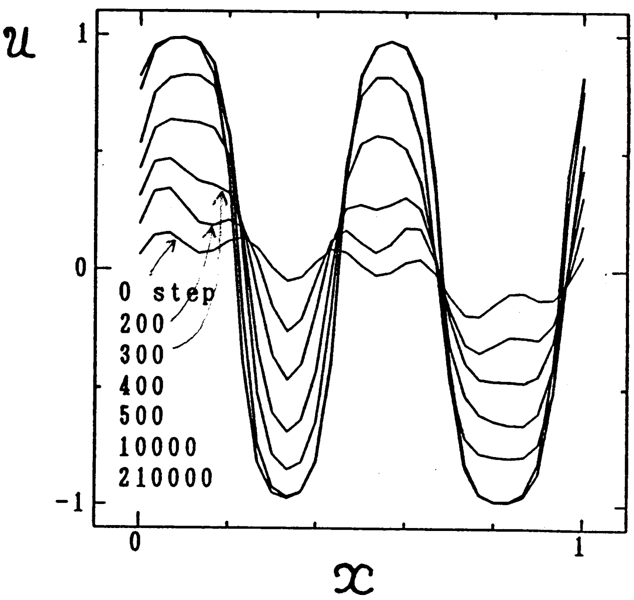
実験的にスピノーダル分解をおこさせるには、高温で合金を混合しておき、それを不安定領域に急冷させることによっておこなう。その様子を図2に示す。



<図2>

§2. 重力下でのスピノーダル分解

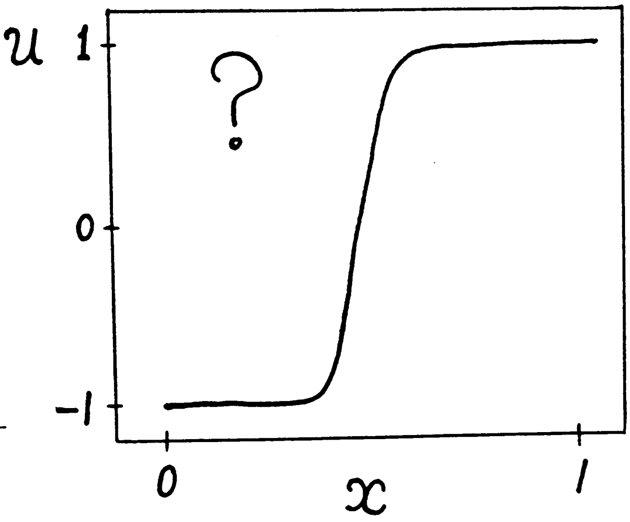
(4)式を数値的に(差分法で)解くことはすでに成功している。[7] その例を図3に示す。



<図3>

時間ステップをさらに進めれば解曲線は図4に示すような定常解に漸近していくはずである。しかしながら現在のところその漸近の様子までは見ることができない。というのは図3に示した範囲内での分離過

程はすばやくおこるのだが、その後の界面の移動は非常にゆっくりとおこるからである。



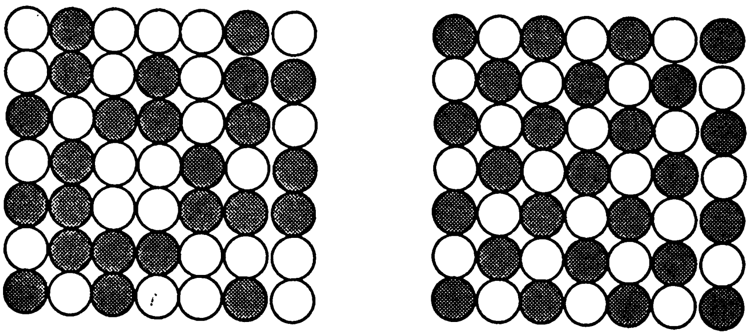
(図4)

この漸近過程を少し違った角度から見る方法として、重力下でのスピノーダル分解を考えることができる。すなわち重力の影響を考えることによって界面の移動をすばやくおこさせようとするのである。重力項を含んだCahn-Hilliard方程式の数学的構造は、漸近過程のふるまいにおいて元のCahn-Hilliard方程式とは質的に違うものになるであろう。

§3. 相転移を伴った相分離現象

合金がもし金属間化合物(秩序相)を作るならば、相分離現象は相転移を伴っておこることになる。この系の振舞いを記述するためには、§1で用いた組成Cの他にもう一つ秩序度ηを導入する必要がある。ηはランダム混合相(無秩序相)では零の値を、秩序相ではノン零の値をとる(図5参照)。図6に秩序相をもつ合金の相図の典型例を示す。Sは無秩序相、βは秩序相、$S+\beta$はそれらの二相共存状態を表す。

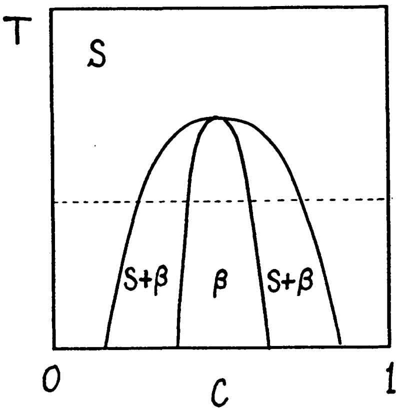
ランダム混合相→秩序相（金属間化合物）



組成 $c = 0.5$ 秩序度 $\eta = 0$

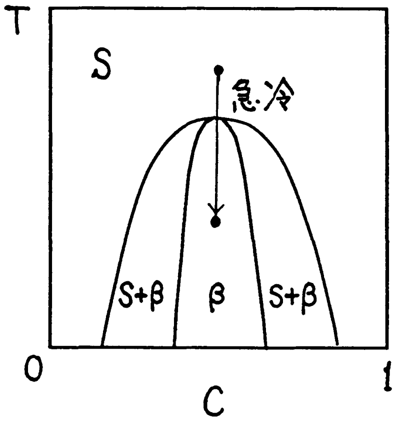
組成 $c = 0.5$ 秩序度 $\eta = 1$

（図5）

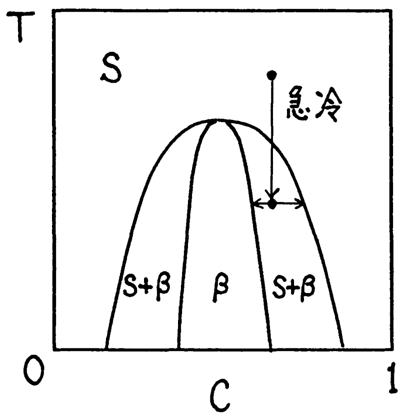


（図6）

合金を無秩序相から秩序相にクエンチした場合（図7）、熱平衡状態への緩和過程において秩序度ηが時空変化する。合金を無秩序相から二相共存状態 $S+\beta$ にクエンチした場合（図8）、組成cと秩序度ηの両方が時空変化する。



（図7）



（図8）

このような緩和現象及びそれを記述する（cとηに関する）時間発展方程式は、スピノーダル分解における Cahn-Hilliard 方程式以上に数学的に興味深い特徴を持つであろう。

§4、合金の結晶成長（ステファン問題）

自由境界問題としての水の凝固現象は、ステファン問題として古くから研究が進められてきた。そこでは、水分子というただ1つの成分からなる系の水から氷への相転移を扱っていた。

合金においてもやはり自由境界問題としての凝固現象（結晶成長）を考えることができる。水の凝固現象と違うのは、系が複数種の成分から構成されている点である。それゆえ系のふるまいは複雑になる。たとえば、溶融金属が固体の合金を析出する温度は、溶融金属を構成している成分金属の組成に依存する。さらにまた合金が非混和域や秩序相を持つ場合には、結晶成長はさらに複雑化する。

このような合金に対するステファン問題を考えてみることは、1つの面白いテーマでないかと思う。

§5、まとめ

スピノーダル分解をはじめとして、合金の相転移、相分離現象には数学的に面白い研究テーマが多く潜んでいるように思う。数学者と物理学者が手を組み協力しながら、これらの現象を解明していくことを期待したい。

〈参考文献〉

1) J. W. Cahn : J. Chem. Phys. 42 (1965) 93.

2) J. D. Gunton, M. San Miguel and P. S. Sahni : Phase Transitions and Critical Phenomena, ed. C. Domb and J. L. Lebowitz, Vol. 8, §3.

3) 古川 浩：月刊 フィジクス 非線形非平衡系統計力学 8 (1985) 449.

4) C. M. Elliott : IMA J. Appl. Math. 38 (1987) 97.

5) H. W. Alt and I. Pawlow : International Series of Numerical Mathematics, Vol. 95 (1990, Birkhäuser Verlag Basel) p. 1.

6) L. Bronsard and R. V. Kohn : Communications on Pure and Applied Mathematics, Vol. XLIII (1990) 983.

7) 降旗 大介、恩田 智彦，森 正武：日本応用数理学会 平成3年度年会 10-6