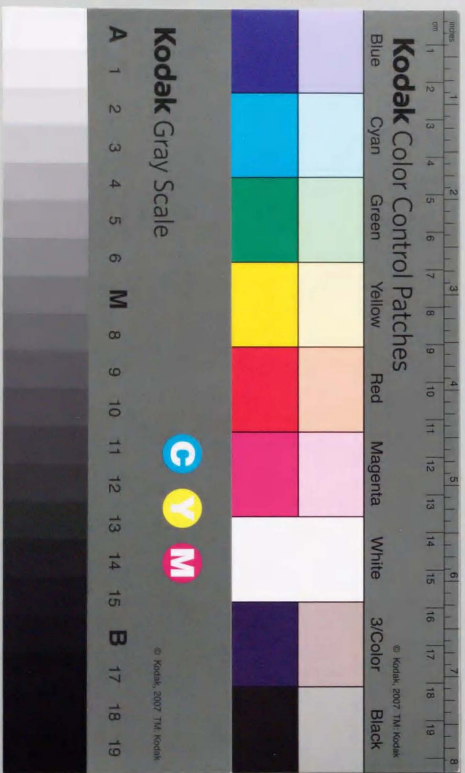


多重温度クエンチ下における
相分離ダイナミクス

重野 知夫



目次

多重温度クエンチ下における
相分離ダイナミクス

重藤 知夫

目次

序言 1

1. 緒言 2

2. 理論的基礎 3

3. 実験的基礎 4

4. 結果と考察 5

5. 結論 6

参考文献 7

謝辞 8

著者略歴 9

索引 10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

目次

第1章 序論	5
第2章 理論的背景	7
2.1 二成分混合系の相図と自由エネルギー	7
2.2 相分離ダイナミクス	9
2.3 高分子系の相分離ダイナミクス	10
2.4 スピノード分解のダイナミクス	10
2.5 相分離の後期過程	12
2.5.1 後期過程における構造発展の特徴	12
2.5.2 組成と相分離構造	13
2.5.3 むれ現象	13
2.5.4 衝突・融合	14
2.5.5 蒸発・凝集	16
2.5.6 ドロップレット間の引力相互作用	16
2.5.7 形態緩和による見かけ上の引力相互作用	17
2.5.8 二つの機構の関係	17
2.5.9 流体管の不安定性	18
2.5.10 Porod 則	19
2.6 クエンチと相分離ダイナミクス	19
第3章 測定系と試料	21
3.1 デジタル画像解析法	21
3.2 波数空間解析	23
3.3 画像解析法の利点	25
3.4 温度制御	26
3.5 試料	26

第4章 一重クエンチ後の系の時間発展	27
4.1 対称組成付近での相分離	27
4.2 非対称組成での相分離	31
4.2.1 実空間画像	31
4.2.2 波数空間解析と系の特徴的な長さ	33
4.2.3 構造因子のかたち	36
4.3 一重クエンチの研究のまとめ	38
第5章 二重クエンチ	41
5.1 二重クエンチ後の系の時間発展	41
5.2 二重クエンチ後の系の構造発展のDIAによる研究	42
5.3 一次構造の時間発展	45
5.4 一次ドロップレット内部の構造変化	45
5.5 二重クエンチの研究のまとめ	52
第6章 周期的スピノーダル分解	53
6.1 動的な相	53
6.2 小貫の理論	54
6.3 Joshuaらの実験	55
6.4 周期的スピノーダル分解に関する未解決問題	56
6.4.1 PSDの素過程の観測	56
6.4.2 動的な相図	57
6.4.3 相分離後期過程によるPSD	58
6.5 オリゴマー系でのPSD実験	58
6.6 温度の計算機制御	58
6.7 PSDの素過程	59
6.8 粗大化領域における系の時間発展	61
6.8.1 周期代表構造因子	61
6.8.2 対称組成付近	62
6.8.3 非対称組成	66
6.8.4 組成による粗大化挙動のちがひ	75
6.8.5 構造因子のかたちの変化	76
6.9 動的な相図	78
6.9.1 動的な相のあいだの相転移	78

6.9.2 動的な相図	82
6.9.3 昇温時の引力相互作用	82
6.9.4 動的な相図の解釈	83
6.10 周期的スピノーダル分解の研究のまとめ	87
第7章 本研究のまとめ	89
第8章 謝辞	91
A 二次元のドロップレット構造の粗大化	93
B 二次元の双連結構造の粗大化	97
C 本文中に掲載しなかったデータ	101

第1章

序論

ふたつの物質をまぜあわせるとき、ひとつの相にまざりあうか、ふたつの相にわかれるかは、どちらの場合が自由エネルギーが低くなるかできまる。ある種の二成分系では、温度のようなパラメータを変化させてやることで、系にこの両方の状態をとらせることができる。これらのパラメータと熱平衡状態の種類との関係を図示したものが相図である。

このような場合、相図の一相領域から二相領域へクエンチしてやると、系は一相状態という熱平衡状態をはなれて、巨視的な二相状態というべつの熱平衡状態へと移行してゆく。その間の非平衡過程は、これまで理論的・実験的によく研究されてきた。

この非平衡過程においては、生じたふたつの相がさまざまなパターンを形成する。ある場合には一方の相の海に他方の相のドロップレットが無数に浮かんだ構造が、ある場合にはふたつの相がたくさんの腕をのばしてからみあった構造が形成されるといった具合である。

相分離におけるパターン形成は、非平衡の統計力学という基礎的な見地から興味深いだけではない。特性（たとえば力学特性）がことなるふたつの材料から複合材料をつくることに応用できるなど、応用上もたいへん重要である。たとえば、硬いがもろい材料にやわらかい材料のドロップレットを分散させて固くてねばりがある材料をつくるといったようにである。このような研究はとりわけ高分子の世界で最近さかんであり、そこではこのような複合材料はポリマーアロイ (polymer alloy) とよばれている。

さて、このように基礎的にも応用的にも関心をもたれ研究されてきたため、二成分混合系に関する理解はここ数十年の間に飛躍的に進歩した。しかし、これまでの研究では、クエンチ後の系の構造発展にもつばら興味もたれ、その起点であるクエンチ自体が系の構造形成にあたる影響はほとんど研究されていない。

これまでの研究では、安定状態から不安定状態へ瞬間的に温度クエンチをおこない、その後は一定温度で系の時間発展を調べるのが常であった。これは、クエンチ以後は時間に依存しないよ

うな自由エネルギーのもとでの系のダイナミクスを研究するというのである。そのため、これまでの実験的研究での温度クエンチのとらえかたは、速ければ速いほどよいというものであった。

しかし、温度変化にともなう自由エネルギーの変化自体は、系の時間発展にどう影響するのだろうか。本研究では、このような問題意識のもとに、系をいちど不安定領域に温度クエンチして、相分離がある程度進行したところでもう一度クエンチをおこなう二重クエンチ、および温度を周期的に変動させ、二成分混合系が一相領域と二相領域とに交互にはいるようにする周期的スピノーダル分解の実験的研究をおこなった。

第2章

理論的背景

2.1 二成分混合系の相図と自由エネルギー

一般にふたつの物質をまぜあわせると、ひとつの相にまざりあったり二つの相にわかれたりする。前者には水-エタノール系などが、後者には水-トルエン系などがある。ある種の二成分系では、温度 T や組成 ϕ などを変えてやることで、一相と二相の双方の状態をとらせることができる。このような系では、圧力一定の条件で考えることにすれば、 $\phi-T$ 平面上に図 2.1 のような相図 (phase diagram) がかける。

バイノーダル線 (binodal line) とよばれる共存曲線 (coexistence curve) の外側の安定領域 (stable region) では、二つの成分は一つの相に分子レベルでまざりあう。一方、その内側に系を強制的に

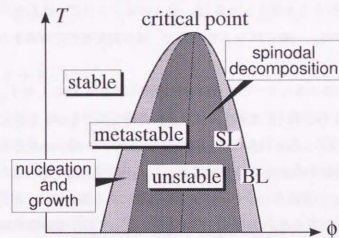


図 2.1: 二成分系の相図 (BL: バイノーダル線, SL: スピノーダル線)

もっていく(これをクエンチするという)と、共存曲線上のその温度の二点に対応する二つの相にわかれる。

バイノーダル線の内側にはさらに、相分離の機構の違いをあらわすスピノーダル線 (spinodal line) とよばれる線がかかる。その内側の不安定領域 (unstable region) では、組成の無限少のゆらぎが連続的に増大することによる自発的な相分離がおこる。この過程は、スピノーダル分解 (spinodal decomposition) とよばれる。一方、バイノーダル線とスピノーダル線との準安定領域 (metastable region) では、小数相側の最終組成に近い組成のドロプレットの核がエネルギー障壁をのりこえて現れ成長する核形成成長 (nucleation and growth) によって相分離が開始する。

二成分系のこのような挙動は、系の自由エネルギーからその安定性を議論することで理解できる。いま、重合度が N_A と N_B であるような高分子 A と B をそれぞれ体積 V_A , V_B ($V_A + V_B = V$) ずつとって混合したとする。このとき、A の体積分率

$$\phi = \frac{V_A}{V} \quad (2.1)$$

にたいして、高分子の二成分混合系の自由エネルギーは、つぎのような Flory-Huggins の自由エネルギー $F_{FH}(\phi, T)$ で近似できる [1]:

$$F_{FH}(\phi, T) = \int_V k_B T F_{FH}(\phi) dr \quad (2.2)$$

$$f_{FH}(\phi) = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \quad (2.3)$$

ただし、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。第一項と第二項は混合のエントロピーを、第三項は成分間の相互作用をあらわす。 χ は成分間の相互作用のつよさをあらわし、相互作用パラメータとよばれる。Flory-Huggins の理論では χ は温度 T のみの関数としてあつかわれるが、厳密には ϕ に依存すると考えられる [3]。混合のエントロピーはふたつの物質を分子レベルでまぜあわせようとする。一般には $\chi > 0$ なので、成分間相互作用は系をふたつの相に分離しようとする。

Flory-Huggins の自由エネルギーの組成依存性の模式図を図 2.2 にしめす。

χ が正の場合、 F_{FH} は高温 ($T = T_0$) ではひとつの極小値をもつ。しかし、温度を相転移温度以下に下げると ($T = T_1$)、 F_{FH} はふたつの極小値をもつようになり、化学ポテンシャル一定の条件より、その共通接点をあたえる二つの組成 (ϕ_1 と ϕ_4) に相分離する。ただし、組成がこれら二つの間にあっても F_{FH} の変曲点 (ϕ_2 と ϕ_3) よりも外側にある場合には、相分離のためにはエネルギー障壁を越えなければならないから、核形成成長によってのみ相分離が開始する。 ϕ_1 と ϕ_4 が $T = T_1$ でのバイノーダル点、 ϕ_2 と ϕ_3 がスピノーダル点をあたえる。

図 2.2 から分かるように、温度をさらに下げると ($T = T_2$) バイノーダル点・スピノーダル点とも外側に移動する。そして、各温度でのバイノーダル点・スピノーダル点を結んでバイノーダル

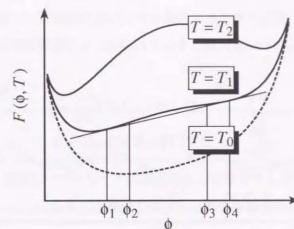


図 2.2: Flory-Huggins の自由エネルギー

線・スピノーダル線をえがけば、図 2.1 のような相図がかかるわけである。

相図の頂点は系の臨界点となっているが、低分子系二成分系は、これまで述べてきたように臨界点が相図の上端にある(すなわち上に凸な)上限臨界相溶点 (upper critical solution temperature, UCST) 型の相図をもつ。しかし、高分子二成分系の場合、分子が巨大であるため、温度が高いほどふたつの成分をまぜあわせようとする混合のエントロピーの寄与が小さい。そのため、高分子二成分系はたいいてい相溶しないのだが、同時に成分間相互作用の温度や組成に対する依存性が相図の形に大きくかわって来るともいえる。その結果、中には高温側で系が相分離する下限臨界相溶点 (lower critical solution temperature, LCST) 型の相図をもつ系も存在する。

しかし、本研究であつかう系が上限臨界相溶点型の相図をもつため、以下ではこれを前提として議論をすすめる。

2.2 相分離ダイナミクス

二成分混合系の安定性は Flory-Huggins の理論によって理解されるが、系は不安定または準安定な状態におかれたときの相分離ダイナミクスは相転移の理論 [2] によって議論される。

臨界組成を ϕ_0 とするとき、 $\Phi(\phi_0) \equiv \phi - \phi_0$ なる秩序変数 $\Phi(\phi)$ を導入すると、系の自由エネルギーは

$$F = \int \left[-\frac{r}{2} \Phi^2 + \frac{u}{4} \Phi^4 + \frac{K}{2} (\nabla \Phi)^2 \right] dr \quad (2.4)$$

のような Ginzburg-Landau-Wilson 型の自由エネルギーであらわされる。ここで r は、

$$r = a(T - T_c) \quad (a > 0) \quad (2.5)$$

のように温度に依存し、相転移温度 T_c で符号をかえる。

古典流体の二成分系は、高分子系であれ低分子系であれ構成物質には関係なく同じ動的普遍性クラス (dynamic universality class) に属するとされ [21]、その時間発展は以下の方程式系にしたがうとされている:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi v) + L_0 \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \Phi} + \psi \quad (2.6)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\nabla \cdot \Pi - \nabla p_1 + \eta \nabla^2 v + \zeta \quad (2.7)$$

ただし、 Π は Φ の揺らぎにより引き起こされる応力テンソル、 v は流速、 ρ は密度、 p_1 は圧力、 η は粘度であり、 ψ と ζ は揺動散逸定理にしたがう揺動力である。

2.3 高分子系の相分離ダイナミクス

オリゴマーや高分子のような分子量が大きな物質の二成分系は、相分離ダイナミクスの空間的・時間的スケールがおおきくその詳細な測定が容易である。また、分子の広がりがおおきいため、その挙動は平均場近似と比較的よく一致するとされる。そのために、これらの系は、古典流体の動的普遍性クラスに属する系のモデルシステムとしてよく研究されてきた。

最近になって、高分子二成分系には高分子系特有のダイナミクスがあり、必ずしも低分子二成分系とおなじ動的普遍性クラスに属するとはいえないのではないかという指摘もある [22, 23]。しかし、それは二つの相が非常にことなる動的性質をもつ場合 (二つの物質の分子量が非常にことなり、さらに組成が非常に非対称な場合など) にかざられるので、本研究のような場合にはオリゴマーや高分子の二成分系を古典流体二成分系のモデルシステムとしてあつかっても差しつかえないと考えられる。

本研究ではこのような立場でオリゴマー二成分系の実験的研究をおこなう。

2.4 スピノーダル分解のダイナミクス

さて、系の発展が式 (2.6)、(2.7) で記述されるとはいても、具体的にはどのような時間発展がみられるのだろうか。二成分系を不安定領域にクエンチしてから系が巨視的な二相に分離するまでの過程を Bates と Wiltzius [4] は、初期 (early stage)・中期 (intermediate stage)・転移期 (transition stage)・後期 (late stage) の四つの段階に分類した (図 2.3)。

初期は Cahn-Hilliard-Cook の線形化理論 [5, 6] で説明される時間領域であり、組成の揺らぎのうち特定の波数をもつ成分が選択的に増大する。

中期になると線形化理論が成立しなくなり、他の波数をもつ組成揺らぎの成分が混入してくる。そして、揺らぎの振幅が増大するとともに、系の特徴的な長さは増大してゆく ($L_m(t_2) > L_m(t_1)$)。

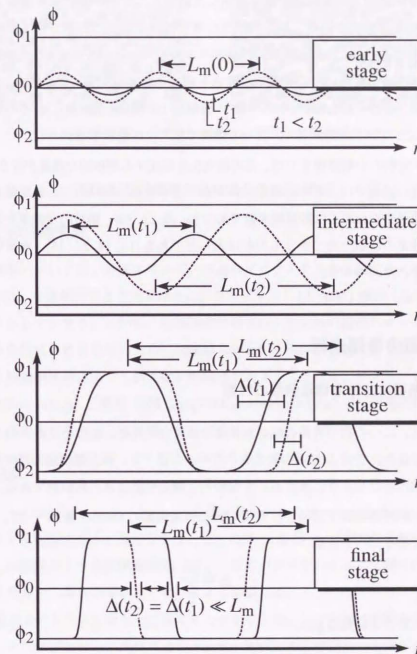


図 2.3: スピノーダル分解の四段階

転移期にはいると、最終組成に飽和した領域があらわれる。これは、相界面の出現とも考えられる。この領域は、系の特徴的な長さの増大 ($L_m(t_2) > L_m(t_1)$) と界面の幅の減少 ($\Delta(t_2) < \Delta(t_1)$) とで特徴づけられる。

相分離後期過程では、組成が最終値に飽和した領域と、その特徴的な長さにくらべて十分小さい界面とから系は構成される。界面の厚さは系の相関長程度であり、もはや時間変化しない ($\Delta(t_1) = \Delta(t_2) \ll L_m$)。この時間領域では界面エネルギーのみが系の粗大化の駆動力となり、系は界面積を減少させるためにその特徴的な長さを増大させてゆく ($L_m(t_2) > L_m(t_1)$)。また、この時間領域では、もはや相分離がスピノダル分解により開始したのか、あるいは核形成成長によるかはまったのかには関係なく、同一の機構で粗大化が進行する。

スピノダル分解の中期過程までは、系の粗大化を記述する解析的な理論が存在する [7, 8]。しかし、それ以後の過程では、系の非線形性がつよすぎて理論的取りあつかいが難しい。これまでのところ理論的研究のおおくは計算機実験であり [9, 10, 11, 12]、解析的な結果をあたえているものも粗大化の特定の機構をあつかうものがほとんどである [13, 14, 15, 16]。本研究では、この相分離後期過程をとりあつかう。

2.5 相分離の後期過程

2.5.1 後期過程における構造発展の特徴

後期過程には、二つの相の界面の幅が非常にせまくなるため、系はただひとつの特徴的な長さ L しかもたなくなる。この L で系の長さをスケールし直すと、相分離構造の幾何学的形状は時間によらず統計的におなじように見える。すなわち、構造発展は自己相似的である。

したがって、系の構造因子 $S(q)$ — 密度の自己相関関数の Fourier 変換 — は、 L に対応する特徴的な波数であるピーク波数

$$q_p \equiv \frac{2\pi}{L} \quad (2.8)$$

でスケールされることになる [1] :

$$q_p^D S(q, t) = F(q/q_p). \quad (2.9)$$

ここで、 D は系の次元であり、 $F(x)$ は組成と D とのみに依存するスケール関数である。(2.9) 式の成立は、シミュレーション [10, 11, 12] や光散乱実験 [17] でよく確かめられている。

したがって、あとは系の特徴的な長さ L の時間変化を議論すればよい。

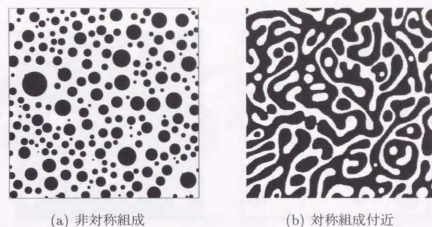


図 2.4: 相分離後期過程でのパターン形成

2.5.2 組成と相分離構造

相分離後期過程においては、界面エネルギーが系のダイナミクスを支配する。そのため、非対称組成においては、小数相がまるまって球状のドロップレット (droplet) 構造 (図 2.4(a)) を作り界面積を最小にしようとする。しかし、対称組成付近では、どちらの相がドロップレットを形成したらよいか系自体にもわからないため、双連結 (bicontinuous) な構造 (図 2.4(b)) が形成される。形成される相分離構造によって粗大化の機構はおおきくことなる。ドロップレット構造では衝突・融合 (collision-fusion) と蒸発・凝集 (evaporation-condensation) が、双連結構造では流体管の不安定性が、系の粗大化の主たる機構となる [14]。

2.5.3 ぬれ現象

すなわち、二つの相がどういうパターンを形成するかが系の粗大化の機構をきめる。しかし、実際には事態はより複雑である。なぜならば、第三の相 — 容器 — が現実の実験には必ず存在するからである。本実験のような顕微鏡観察では、二枚のガラス板のあいだに薄くはさんだ試料を用いるため、ガラスとの界面が系にとりわけ大きく影響する。

位相差顕微鏡でコントラストをもって見えるということは、二つの相の屈折率がことなるということであり、これはすなわち、ガラスとの van der Waals 相互作用のつよさがことなるということである。そのため、光散乱や画像解析で測定される二成分系では、相分離で生じたふたつの相のいずれかが必ず他方よりもガラスにぬれやすいことになる。

この場合のパターン形成は、ぬれやすい相とぬれにくい相のどちらが小数相になっているかで劇的に変化する [24, 25, 26, 27]。

ぬれにくい相が小数相の場合には、ぬれは、小数相のドロップレットを二枚のガラスの中央付

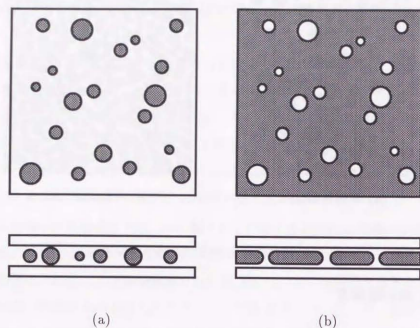


図 2.5: ドロプレット構造 (a) とぬれによる橋渡し構造 (b)

近に集中させ、系の二次元性を増大させる程度の効果しかもたない (図 2.5(a))。

一方、ぬれやすい相が少数相の場合には、少数相がガラスとの界面にぬれ層 (wetting layer) を形成し、さらに二枚のぬれ相がおたがいに橋渡し構造 (bridging structure) をつくる (図 2.5(b))。これは、ガラスが存在しない場合のドロプレット構造とはまったくことなる構造であるが、顕微鏡で観察すると橋渡し構造を上からみることによって、あたかもドロプレットが存在するようにみえる。しかし、この構造はむしろ双連結な構造にいたものであって、ドロプレット構造とは粗大化の機構がまったくことなる。

この機構はまだよく理解されているとはいえないし、系の次元性の影響をあまりに大きくうけている。そのような系をあつかうことは、それ自体の解明を研究目的にするならともかく、三次元の場合を含む一般的な議論をめざす本研究には適当ではない。そこで、以後は、ぬれにくい相がドロプレットをつくる場合と双連結構造とにもつばら着目し、ぬれやすい相が少数相となる場合はあつかわないことにする。

2.5.4 衝突・融合

まず、ドロプレット構造の方から見てゆく。

ドロプレットは Brown 運動によりランダムに動いているから、ある確率でたがいに衝突する (図 2.6(a))。Siggia[14] は、すべてのドロプレットが同じ半径 R の球であり、Brown 運動によ

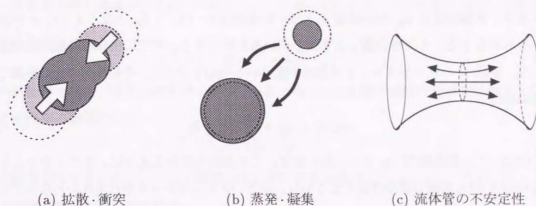


図 2.6: 相分離後期過程での粗大化の機構

りある球に距離 $2R + \delta$ ($\delta \ll R$) まで近づいた球は吸収されるという近似の下で拡散方程式の定常解 [28] を求め、

$$R^3 = \frac{24k_B T v}{5\pi\eta \ln(0.55R/\delta)} (t - t_0) \quad (2.10)$$

という関係をえた。ただし、 η はドロプレットが感じる粘性率 v はドロプレットの体積分率である。とくに、ドロプレット間の流体力学的相互作用が無視できるなら

$$R^3 = \frac{12k_B T v}{5\pi\eta} (t - t_0) \quad (2.11)$$

となる。

いずれにせよ ((2.10) 式の右辺分母の時間依存性もよわいと考えられるから) t_0 にくらべて十分な時間がたった後には、ドロプレットの平均半径は $R \sim t^{1/3}$ のように時間依存することになる。

ただし、本研究のように二枚のガラス板でサンドイッチされたプレバートをもちいる場合は、系を擬二次元系とみなす必要がある。(2.11) 式をみちびいたのと同様の議論により、厚さ d の擬二次元のドロプレット構造におけるドロプレットの平均半径 R の時間依存性を導出できる (付録 A)。比較対称に近い組成では R は

$$R = \left(\frac{2k_B T v d}{15\pi\eta\delta_a} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

のように時間の三分の一乗に、非常に非対称な組成では

$$R = \left(\frac{k_B T v d}{20\pi\eta B a^3} \right)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{4}} \quad (2.13)$$

のように時間の四分の一乗に比例すると予測される。ただし、 δ_a 、 B は定数である。

2.5.5 蒸発・凝集

いま系が、最終組成が ϕ_A の小数相 A と ϕ_B の多数相 B ($\phi_A > \phi_B$ となるように ϕ が定義されているものとする) とに相分離しようとしているものとする。すでに相分離過程が後期過程まですすみ、半径 R のドロップレットが形成されているものとする、その界面のすぐ外側での局所平衡組成は

$$\phi_D(R) = \phi_B + \frac{\alpha}{R} \quad (\alpha > 0) \quad (2.14)$$

のようになって、最終組成 ϕ_B よりも高くなる。この式からわかるように、ドロップレットの半径 R が小さいほど周囲の濃度は高くなるから、小さいドロップレットから大きいドロップレットへと物質の拡散流が発生する。そして、小さいドロップレットはより小さく、大きいドロップレットはより大きくなってゆく (図 2.6(b))。

これは、小さいドロップレットの表面から「蒸発」した物質が大きいドロップレットの表面で「凝集」する過程とも考えられるので、蒸発・凝集過程とよばれる。

Lifshitz と Slyozov [13] は、孤立したドロップレットとバフファの相互作用としてこの過程をとらえ (ドロップレット間の直接の相互作用の無視)

$$R^3 \approx 0.053 D_c \xi t \quad (2.15)$$

のような時間発展を導いた。ここに ξ は系の相間長であり、平均場理論では

$$\xi = b \sqrt{\frac{\frac{1}{\phi} + \frac{1}{1-\phi}}{12 \left(\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} \right) - 2\chi}} \quad (2.16)$$

のようにあたえられる。また、 ξ と界面張力 σ のあいだには

$$\sigma = \frac{A_\sigma k_B T}{\xi^2} \quad (2.17)$$

なる関係が成立する。ここに A_σ は定数で、 $A_\sigma \approx 0.2$ と見積もられている。

Lifshitz-Slyozov の理論は極端な平均場近似であり、ドロップレットの体積分率が 0 の極限でしか成り立たない。しかし、その後の研究 [15, 16, 9] から、体積分率有限の場合でもこの機構によつて系の特徴的な長さが時間の三分の一乗に比例して粗大化してゆくことが分かっている。

2.5.6 ドロップレット間の引力相互作用

最近になって田中 [18] が指摘したように、保存系の相分離後期過程において拡散が間に合わず局所平衡が達成されないと、ドロップレット間に引力相互作用がはたらき、流体系では粗大化が加速される。このことは、上記の機構による粗大化に影響をあたえたと考えられる。この効果は、より直観的には以下のように説明される。

半径 R のふたつのドロップレットが中心間距離 r にあるものとしよう。いま、ドロップレット内部の組成が局所平衡値からずれているものとする、ドロップレット表面をとおした物質交換がおこる。ところが、

$$t_1 = \frac{(r-2R)^2}{4D} \quad (2.18)$$

程度の時間がたつと、ふたつのドロップレットにはさまれた領域の組成は最終値に飽和してしまう。この状態の緩和には

$$t_2 = \frac{R^2}{D} \quad (2.19)$$

程度の時間がかかるから、 $t_2 - t_1$ の時間のあいだ、物質交換は主としてもう一方のドロップレットと反対側の表面でおこなわれる。

物質交換によって、ドロップレットの体積はある場合には減少し、ある場合には増加する。減少する場合には、上記の過渡時間のあいだ、ふたつのドロップレットは相手のドロップレットの反対側に運動量を放出し続けることになる。他方、増加する場合には、ふたつのドロップレットは相手のドロップレット方向の運動量を受け取るようになる。いずれにせよ、ふたつのドロップレットのあいだには引力相互作用がはたらくことになる。

この引力相互作用が作用する条件は $t_2 > t_1$ であたえられる。これはすなわち $r < 4R$ ということである。また、ふたつのドロップレットが接近するほど作用時間は長くなる。すなわち、この引力相互作用は、中心間距離が半径の四倍程度以内に接近したドロップレット間にはたらき、半径 R が大きいほど、また距離 r が近いほど重要になる。

2.5.7 形態緩和による見かけ上の引力相互作用

また、この過程以外にも、見かけ上の引力相互作用をあたえる機構がある。ふたつのドロップレットが融合してひとつの大きなドロップレットをつくる際には形態の大きな変動をともなう。その変形の領域内に第三のドロップレットがあれば、第二の融合が起こるわけである。この機構はドロップレットの融合を促進するから、やはり見かけ上の引力相互作用といえる。この機構は、相分離構造が存在すれば、ドロップレット内部の組成と平衡値との関係によらず作用する。

この機構がはたらくには、二つのドロップレットが融合してできる大きなドロップレットの領域内に第三のドロップレットが存在することが必要である。また、もちろん第一の衝突がまず起きなければならない。したがって、この引力相互作用もドロップレット間の距離が小さいほど重要である。

2.5.8 二つの機構の関係

ドロップレット構造をもつ系の粗大化では、衝突・融合と蒸発・凝集のふたつの粗大化過程が同時に進行する。いずれの過程も $R \sim t^{1/3}$ のような時間依存性を与えるため、そのどちらが支配的

になるかは数係数に依存する。

衝突・融合過程はドロップレット密度が高いほど当然はやくなる。これはひとつには、(2.10) 式の数係数が v に比例することからもしめされる。

そのもうひとつの理由は、ドロップレット間の引力相互作用である。

構造の粗大化とともに局所平衡組成は変化する。しかし、それにくらべて分子の拡散はおそいので、組成は局所平衡値に達することができない [33]。そのため、2.5.6 節で紹介した引力相互作用が作用する。また、2.5.7 節の見かけ上の引力相互作用もある。これらの引力相互作用がドロップレット間距離が小さいほど強くはたらくことも、衝突・融合過程がドロップレット密度が高いほど当然はやくなる傾向をさらに強めることになる。

一方、蒸発・凝集過程の速度は、ドロップレットの体積分率にはそれほど依存しない (Lifshitz-Slyozov 理論では (2.15) 式にみるようにまったく依存しない)。したがって、ドロップレットの体積分率 v が大きいときには衝突・過程が、小さいときには蒸発・凝集過程が支配的になる。

これは、おおざっぱに言えば、対称組成に近いほど衝突・融合過程が支配的となるということである。もしドロップレット間に相互作用が v が一定ならば、相分離速度は時間によらず一定であり、ふたつの機構の関係も組成だけでまきまて粗大化の進行にはよらない。しかし、粗大化が進行するとドロップレット間距離はおおきくなり、ドロップレット間の引力相互作用は減少する。そのため、組成一定でも、粗大化が進みドロップレットが疎になってくると、拡散・融合過程の減速がおこる。したがって、系の粗大化が進むにつれ、支配的な機構が衝突・融合から蒸発・凝集に移ってゆくことも考えられる。

2.5.9 流体管の不安定性

一方、双連結な相分離構造の場合には、流体管の不安定性が後期過程での系の粗大化の駆動力となる。流体管は界面張力のために細いところほど内圧が高くなるので、細いところから太いところへと流れが生じる (図 2.6(c))。そのため、細いところはより細く、太いところはより太くならず、構造が不安定化するのである。

Siggia [14] は、慣性項を無視した Navier-Stokes 方程式を解くことで三次元の流体管の特徴的な長さ L の時間変化を見積もり

$$L \approx B \frac{\sigma}{\eta} t \quad (2.20)$$

のように時間の一次に比例する速い粗大化を予測した。Siggia によれば

$$B \approx 0.1$$

であるが、その後の研究 [4] によって

$$B \approx 0.04$$

であることが分かっている。

ただし、ここでも系の二次性を考慮する必要がある。付録 B で導くように、

$$L^3 \approx \frac{2\sigma d^2}{3\eta} t \quad (2.21)$$

となり、擬二次元の双連結構造の特徴的な長さは、時間の三分の一乗に比例しておおきくなると予測される。

また、2.5.6 節および 2.5.7 節で紹介した引力相互作用は、系の次元性によらずここで有効であると考えられるので、実際の粗大化の速度は (2.20) 式や (2.21) 式で予想されるよりもすこし速くなるであろう。

2.5.10 Porod 則

以上は系の唯一の特徴的な長さ L についての議論であったが、構造因子 (あるいはそのスケール関数) の形について少しつけくわえておく。

通常の相分離後期過程において、構造因子を波数に対して両対数プロットした場合の高波数極限での傾き α

$$S(q, t) \sim q^{-\alpha} \quad (q \gg q_p) \quad (2.22)$$

は、系の次元 D のみできまる一定値

$$\alpha = D + 1 \quad (2.23)$$

をとる (Porod 則)。これは、通常の相分離構造のような滑らかな界面をもつランダムな構造で、構造の詳細によらず成り立つ関係であることが理論的にあきらかにされている [19, 20]。

2.6 クエンチと相分離ダイナミクス

さて、系を温度クエンチすることは、(2.4) 式で r を変化させ符号を逆転させることに相当する。これまでのほとんどの研究では、この温度変化自体は二成分混合系の相分離の初期条件を設定する手段としかとらえられてこなかった。温度クエンチは速ければ速いほどよい、というわけである (図 2.7(a))。

しかし、温度変化にともなう自由エネルギーの変化自体は、系の時間発展にどう影響するのであるか。本研究では、このような問題意識の下に、系をいちど不安定領域に温度クエンチして、相分離がある程度進行したところでもう一度クエンチを行なう二重クエンチ (図 2.7(b))、および温度を周期的に変動させ、二成分混合系が安定領域と不安定領域 (あるいは準安定領域) とに交互にはいるようにする周期的スピノーダル分解 (図 2.7(c)) の実験的研究をおこなった。

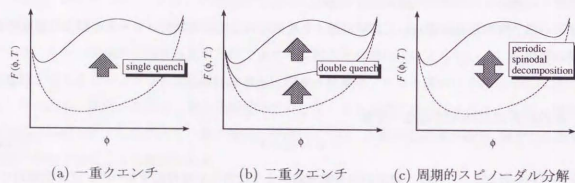


図 2.7: クエンチと自由エネルギーの変化

第 3 章

測定系と試料

3.1 デジタル画像解析法

本研究では相分離にともなう構造形成の研究手法としてデジタル画像解析法 (digital image analysis, DIA) [29] を採用した。顕微鏡 (OLYMPUS BH2-UMA) にビデオカメラ (SONY AVC-D7) をつけて構造を撮影し、その画像をビデオテープに保存しておいて、必要に応じてコンピュータにとりこんで解析する。(図 3.1(a))。得られる画像は、一辺のながさが 400 ピクセルで、1 ピクセルあたり 7 ビットの光強度情報をもつ。

本研究であつかうような試料の二成分系のばあい、ふたつの成分がいずれも透明であるため、通常の顕微鏡では構造をじゅうぶん鮮明にとらえることができない。そこで、試料の各部分を通った光の光路差をコントラストに変換する位相差顕微鏡 (phase contrast microscope, 図 3.1(b)) [30] を測定にもちいた。ふたつの成分は屈折率がことなるのでことなる明るさとなり、系の構造が観察できることになる。

位相差顕微鏡において、像空間の位置 \mathbf{r} (この位置での「正しい」強度を $R(\mathbf{r})$ とする) に対応する光の強度 $i(\mathbf{r})$ は

$$i(\mathbf{r}) = \left(R(\mathbf{r}) + 2A \sin \frac{\delta(\mathbf{r})}{2} \right) * s(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

であたえられる [30, 31]。ただし、 $\delta(\mathbf{r})$ は屈折率の違いによる位相差、 A は定数、 $s(\mathbf{r})$ は光学系の点像分布関数 (point spread function, PSD) である。また、「*」は、たたみこみ演算をあらわす。

もし、試料による透過光の吸収がよわく、かつ屈折率の位置による変化が小さいならば、この式は

$$i(\mathbf{r}) \simeq A\delta(\mathbf{r}) * s(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

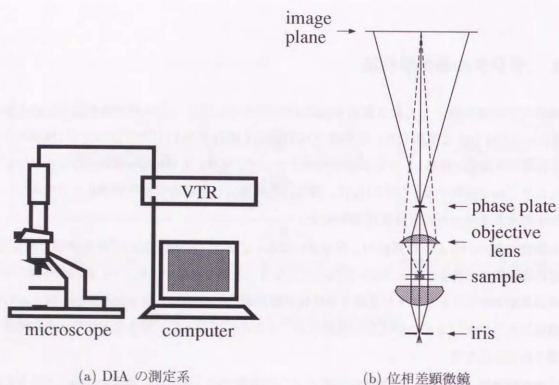


図 3.1: デジタル画像解析法 (DIA)

と近似できる。 $\delta(\mathbf{r})$ は屈折率 $n(\mathbf{r})$ に比例するから、結局

$$\hat{i}(\mathbf{r}) \propto n(\mathbf{r}) * s(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

とかけると、すなわち、光学系の限界による「ぼけ」の効果 $s(\mathbf{r})$ が無視できるならば、位相差顕微鏡で観察されるのは系の屈折率分布ということになる。

3.2 波数空間解析

これまでの物性研究においては、構造解析の手法としては主として散乱実験がもちいられてきた。原子-分子オーダーのちいさな構造をみるためには X 線や中性子線の散乱実験が、より大きな構造には光散乱の手法がもちいられる。二成分混合系の相分離構造の研究にはおもに光散乱法がもちいられてきた。

光散乱実験においては、屈折率の空間分布 $n(\mathbf{r})$ が測定される。波数 q での散乱強度 $I_L(q)$ は、屈折率分布関数の自己相関関数の Fourier 変換に比例する:

$$I_L(q) \propto \iint e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [(n(\mathbf{r}') - \bar{n})(n(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) - \bar{n})] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

位置 \mathbf{r} での屈折率 $n(\mathbf{r})$ の平均値 \bar{n} からのずれは、その値が小さいときには、組成 $\phi(\mathbf{r})$ の平均からのずれに比例するとしてよい:

$$n(\mathbf{r}) - \bar{n} \propto \phi(\mathbf{r}) - \bar{\phi}. \quad (3.5)$$

$I_L(q)$ は、したがって、構造因子 $S(q)$ — 密度の自己相関関数の Fourier 変換 — に比例することになる:

$$I_L(q) \propto S(q) \equiv \iint e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [(\phi(\mathbf{r}') - \bar{\phi})(\phi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) - \bar{\phi})] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}. \quad (3.6)$$

散乱実験では、このようにしてえられた構造因子から系に関する情報を読みとってゆく。

自己相関関数の Fourier 変換を計算することは Fourier 変換のパワースペクトルを求めるのとおなじなので、散乱関数 $I_L(q)$ は密度分布関数 (あるいは屈折率分布関数) の Fourier パワースペクトルであるといってもよい。ところが、 $n(\mathbf{r})$ と $s(\mathbf{r})$ の Fourier 変換をそれぞれ $\hat{n}(\mathbf{q})$ と $\hat{s}(\mathbf{q})$ とすると、位相差顕微鏡画像の Fourier パワースペクトルは式 3.3 により

$$I(\mathbf{q}) = |\hat{s}(\mathbf{q})\hat{n}(\mathbf{q})|^2 \quad (3.7)$$

となるから、 $\hat{s}(\mathbf{q})$ (光学的伝達関数 (optical transfer function) とよばれる) の q 依存性が無視できるならば、 $I(\mathbf{q}) \propto I_L(\mathbf{q})$ となって、画像の Fourier パワースペクトルを計算することは散乱実験を行なうこととまったく等価になる。

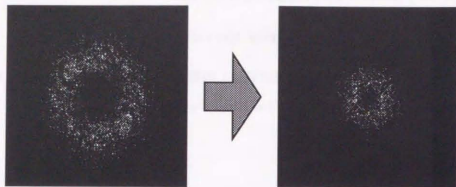


図 3.2: スピノダルリングの崩壊

図 3.2 にスピノダル分解にもなる位相差顕微鏡画像の Fourier パワースペクトルの変化の例をしめす。相分離構造は等方的であるから、系の特徴的な大きさに対応するスピノダルリング (spinodal ring) があらわれる。そして、系の粗大化とともにその半径が減少してゆく。これは、スピノダル分解の光散乱実験とまったく同様の観察結果である。

この例と同様、本研究であつかう相分離構造はすべて等方的であり、構造因子は q のおおきさ q のみに依存する:

$$S(q) = S(q). \quad (3.8)$$

したがって本研究では、 $S(q)$ の同径分布関数

$$\frac{1}{2\pi q dq} \int_{q \leq |q| < q+dq} S(q) dq \quad (3.9)$$

をもとめ、それを $S(q)$ とみなして解析をおこなう。

ただし、このようにして求めた $S(q)$ は、雑音を多くふくむ (図 3.3(a))。これは、もちいる画像が処理系の限界のためじゅうぶん大きくできないことによる。また、低波数に q とともに単調減少する時間によらない強い成分が存在する。これは、光散乱の散乱強度分布の場合の迷光による寄与に似ているが、この場合には光源からの光の強度傾斜や視野内のごみの影響である。

こういった効果を排除して有用な情報のみをえるために、 $S(q)$ に対してつぎのような処理をおこなった。

まず、各時間の構造因子から相分離開始前の構造因子を差し引く。この処理によって、画像のゆがみに起因する中心成分が消失する。つぎに $S(q)$ にある種の低域フィルターをほどこして雑音成分を除去する。この低域フィルターは、波数空間で

$$\exp \left[- \left(\frac{1}{\sigma q_{\max}} \right)^2 \right]$$

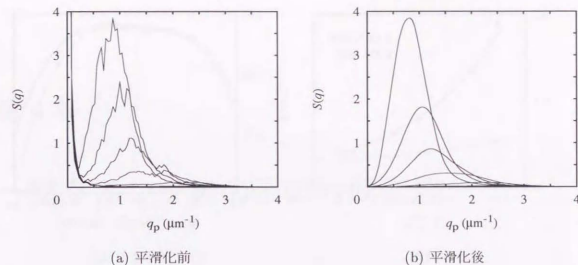


図 3.3: 構造因子の平滑化 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T = 130.0^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ s}, 4\text{ s}, 8\text{ s}, 16\text{ s}, 32\text{ s}, 64\text{ s}$)

のような Gauss 関数 (q_{\max} は画像の幅以上で最小の 2 の冪乗数の半分) を乗算するもので、関数のこまかい特徴を完全には消去しないですむ。本研究では $\sigma = 0.1 \sim 0.2$ で平滑化をおこなった。このような処理をほどこすと、たとえば図 3.3(a) の $S(q)$ は (b) のようになる。以下でしめす構造因子は、原則としてこのような処理をおこなったものである。

3.3 画像解析法の利点

このような波数空間解析において、DIA は光散乱でも測定がむずかしいような大きな構造の解析法と位置付けることができる。位相差顕微鏡で観察できる構造は大きさが $0.1 \mu\text{m}$ 程度以上のものであり、光散乱では低角になりすぎて測定が困難なのである。

また、散乱実験では波数空間の情報しかえられない。それに対して DIA では、たとえばドロップレットの数や半径といった実空間の情報も同時にえられる。そして、それを構造因子の解釈に役立てることができる。

実空間解析にはもとの画像を二値化した画像をもちいることが多い。本研究では、つぎのようにしてその処理をおこなった。

まず画像の強度分布の最適あてはめ二次曲面を最小二乗法で計算して原画像から差し引く。これによって、光源光の傾斜の効果が弱められる。つぎに、中央値フィルター (median filter) をかけてこまかい雑音成分を除去する。そして、判別分析法による自動閾値選択 [32] をもちいた二値化処理をおこなう。

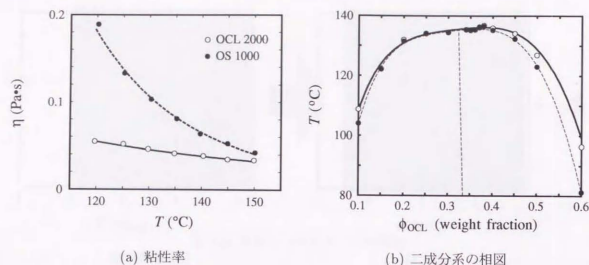


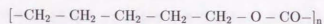
図 3.4: OCL 2000 / OS 1000 系

3.4 温度制御

顕微鏡上の試料は温度制御装置 (Linkam TH-600RMS を改造し、計算機制御を可能にしたもの) によって温度制御される。この制御装置は、 $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ の分解能をもち、最高で $1.5^\circ\text{C}/\text{s}$ の速度で試料の温度を変化させることができる。

3.5 試料

本研究全体を通じて、 ϵ -カプロラクトンオリゴマー (ϵ -caprolactone oligomer (OCL)):



とスチレンオリゴマー (styrene oligomer (OS)):



の二成分混合系を試料としてもいた。重量平均分子量 M_w と重量平均分子量-数平均分子量比 M_w/M_n は、OCL 試料でそれぞれ 2000、1.20、OS 試料で 1000、1.05 であった。また、この両者の粘性率の温度依存性を回転粘度系 (Rheology MR-300) で測定し、図 3.4(a) のような結果をえた。

この系の各組成でのバイノーダル温度およびスピノーダル温度を位相差顕微鏡での直接観察により測定し、図 3.4(b) のような上限臨界相溶点型の相図をえた。

第 4 章

一重クエンチ後の系の時間発展

クエンチの条件が二成分混合系の相分離挙動にあたる影響を画像解析法をもちいて調べるのが本研究の目的であった。しかし、本研究でもちいる測定・解析法の有効性を吟味し、本研究でもちいるオリゴマー二成分系にこれまでの相分離の理論が適応できることを確認するために、本題にはいる前に通常のスピノーダル分解の実験を行なっておくのが有用である。

4.1 対称組成付近での相分離

図 4.1 に対称組成付近での相分離における系の粗大化の例 (OCL 2000 / OS 1000 (32/68), $T = 131.0^\circ\text{C}$) を顕微鏡写真の時系列でしめす。各写真の左上に書いてあるのが温度クエンチからの経過時間 t である。

はじめはなら構造がなかったところに双連結相分離構造があらわれ、それが流体管の不安定性によって次第に粗大化してゆく様子がよくわかる。

つぎにこの過程を波数空間でみてる。系の構造因子 $S(q)$ (画像の二次元離散 Fourier 変換の同径分布関数) の時間変化を図 4.2(a) に三次元表示でしめす。構造の高い規則性を反映して最大強度をあたる基本波数の二倍・三倍にもピークがあらわれる。また、ピーク位置はほとんど時間変化しないことが分かる。

しかし、写真を見れば分かるように構造はあきらかに粗大化している。それを理解するために、粗大化のきわめて初期の過程のみの $S(q)$ の変化を、強度を対数表示せずにながめてみる (図 4.2(b))。すると、図 4.2(a) では基本波数の二倍のようにみえていたピーク波数ははじめの 3~4 秒間の基本波数であり、その後の構造の粗大化は、この波数のピーク強度が減少し、その半分の波数のピークの強度が増大することによっていることが分かる。

この様子を $t = 0\text{s} \sim 4\text{s}$ の時間範囲で二次元表示によりくわしく示したのが図 4.3 である。これらのグラフでは四倍ピークまで確認でき、さきほどのべた粗大化の離散的な機構ははっきり

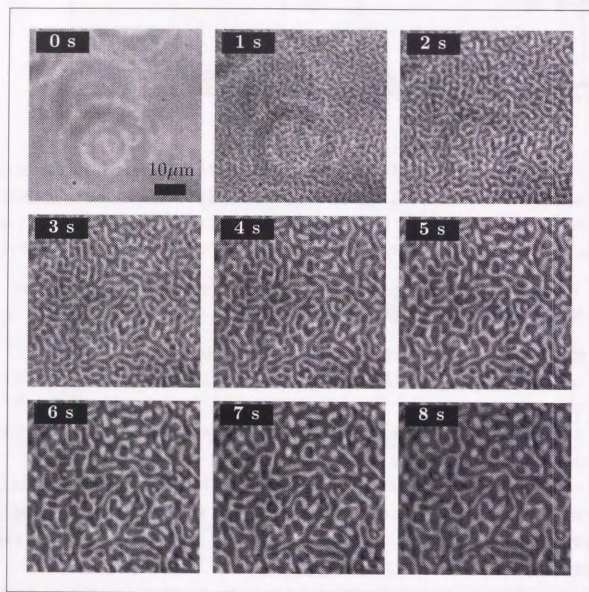


図 4.1: 対称組成付近での相分離 (OCL 2000 / OS 1000 (32/68), $T = 131.0^\circ\text{C}$)

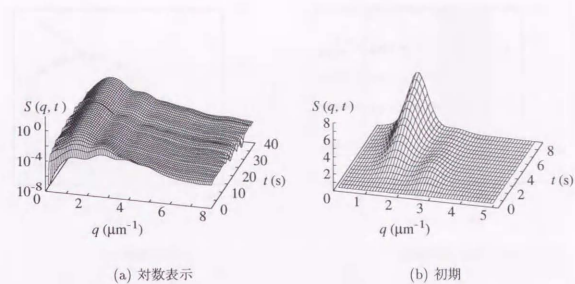


図 4.2: 構造因子の時間変化 (三次元表示)

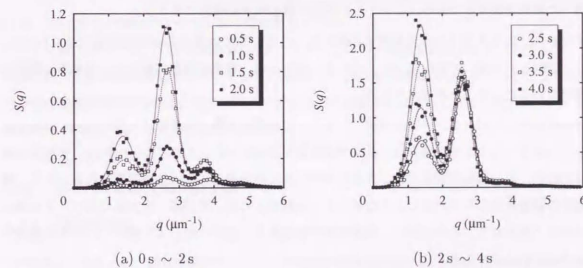


図 4.3: 構造因子の時間変化にみる粗大化の離散性 (データは平滑化していない。曲線は複数の Gauss 関数によるあてはめ曲線)

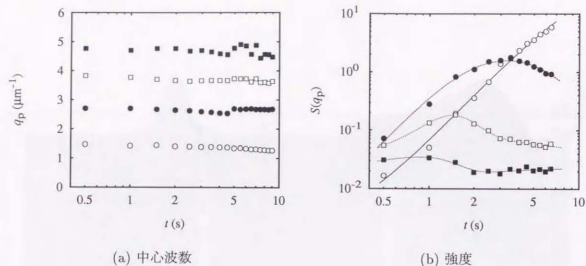


図 4.4: 構造因子の各ピークの時間変化 (○: 基本波数ピーク, ●: 二倍ピーク, □: 三倍ピーク, ■: 四倍ピーク)

と分かる。

このグラフを複数の Gauss 関数の和で近似することで、各ピークの中心波数と強度がえられる。基本ピーク・二倍ピーク・三倍ピーク・四倍ピークの中心波数と強度の時間変化をこのようにして調べた結果が図 4.4 である。ここからも過程の離散性が再確認できよう。

すなわち、ある大きさの双連結構造が粗大化してその倍の大きさの双連結構造がつくられる、という過程をくり返して系は粗大化していると考えられ、双連結構造の粗大化が基本的に離散的な過程であるということが推測される。

対称組成付近でのスピノーダル分解は、主として光散乱実験で非常によく調べられている。にもかかわらず、このような報告はこれまでなされてこなかった。これはひとつには、光散乱実験では比較的ひろい領域が観察され、大きなスケールでの構造の不均一性が平均されることで、構造因子の離散性がならされてしまうためと考えられる。また、系が擬二次元系であることも理由のひとつと思われる。そのために、構造形成の自由度が三次元の場合より減少し、秩序が増加すると考えられるのである。

しかし、2.5.9節で紹介した理論との比較をおこなうためには、系の唯一の特徴的な長さをしる必要がある。そのために、ピークがひとつになるだけの強い低域フィルターを通して $S(q)$ を平滑化し、時間に対して三次元表示すると図 4.5(a) のようになる。これが、通常の光散乱の実験データに対応すると考えられる。さらにそこからピーク波数の時間変化を抽出したのが図 4.5(b) である。

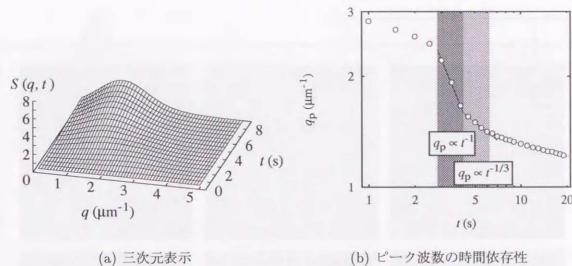


図 4.5: 構造因子の時間変化 (初期、つよく平滑化)

このグラフから、ピーク波数 q_p と時刻 t の間には、はじめのうちは $q_p \sim t^{-1}$ なる関係があり、それがある時点 $t = t_0$ (この例では $t_0 \approx 4.1$ s) で $q_p \sim t^{-1/3}$ のような関係に変化していることが分かる ($t < 3$ s のデータが直線から外れているのは、系の特徴的な長さが測定系の分解能以下になるためである)。

すなわち、 $t = t_0$ で三次元双連結構造から擬二次元双連結構造へと系が変化していると解釈すれば、2.5.9節での議論によって実験結果を説明できる。

さらに時間がたつと、双連結構造がこわれてドロップレット構造が形成される。ドロップレット構造の粗大化は双連結構造のものにくらべて遅いので、粗大化の減速がおきることになる。そのため、中心波数の時間依存性は、傾きマイナス三分の一の直線からはずれる。この例では、 $t \sim 6.3$ s 付近でこの現象がおこっている。

4.2 非対称組成での相分離

4.2.1 実空間画像

図 4.6 にしめすが、非対称組成でのスピノーダル分解後期過程における系の粗大化の様子 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T = 130.0^\circ\text{C}$) である。

また、これらの図からドロップレットの重心位置と半径とを抽出することができる。これは、実空間解析での基本的なデータである。そこから、ドロップレットを円で近似し、図 4.6 の後半の写真を再構成したのが図 4.7 である。両者を比較してみることで、画像解析によるパターンの特徴抽出がうまくおこなわれていることが分かる。

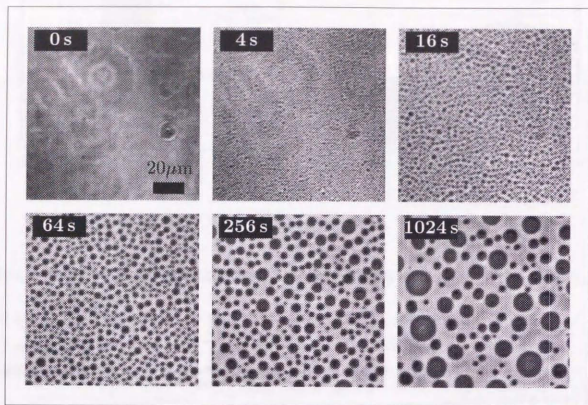


図 4.6: 非対称組成での相分離 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T = 130.0^\circ\text{C}$)

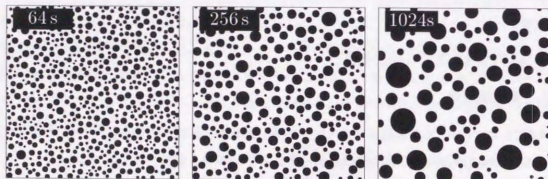
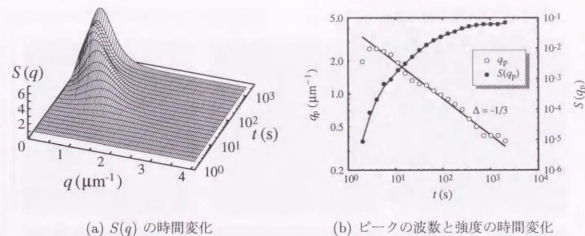


図 4.7: 非対称組成での相分離パターン (再構成画像)



(a) $S(q)$ の時間変化

(b) ピークの波数と強度の時間変化

図 4.8: 構造因子の時間変化 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T = 130.0^\circ\text{C}$)

さて、これらの画像から、非対称組成における相分離後期過程での系の時間発展の概略を知ることができる。

はじめはなら構造がなかったところにポリスチレンを多く含むドロップレットがあらわれ、その構造が時間とともに粗大化してゆく。ここに掲載したよりもっと細かい時間間隔で観察してやることにより、衝突・融合と蒸発・凝集の双方の過程が確認できる。ただし、衝突・融合が粗大化の支配的な機構となっており、蒸発・凝集過程は極度にまれにしか観察されない。

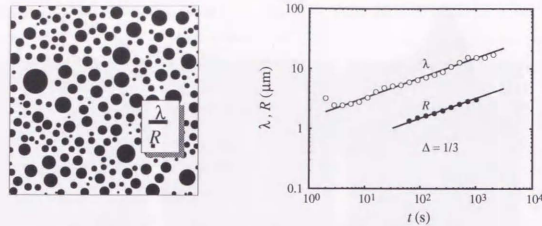
4.2.2 波数空間解析と系の特徴的な長さ

このときの構造因子 (図 4.6 に一部をしめたような原画像の二次元 Fourier パワースペクトルの同径分布関数) の時間変化は図 4.8(a) のようになる。そこからピークの波数および強度の時間変化を抽出したのが図 4.8(b) である。相分離が開始すると比較的高波数 ($\sim 3 \mu\text{m}^{-1}$) にブロードな単一のピークがあらわれ、系の粗大化とともに低波数側に移動しながら強度をましてゆく。また、ピーク波数 q_p の時間変化は三分の一乗則 ($q_p \propto t^{-1/3}$) にしたがう。

ピーク波数 q_p から系の特徴的な長さ $\lambda \equiv 2\pi/q_p$ を求めることができる。また、系の特徴的な長さとしては、これ以外にもドロップレットの平均半径が考えられる。図 4.7 で画像の再構成によってしめたように、これは実測可能な値である。そこで、ある時刻での再構成画像にその時点での λ とドロップレットの数平均半径 R をそえて示したのが図 4.9(a) である。ここから、 λ はドロップレット間距離に対応する長さであることが分かる。

図 4.9(b) に示すように、この例では λ 、 R とともに時間の三分の一乗に比例して増大している。これは、2.5 節で紹介した理論と合致する結果である。

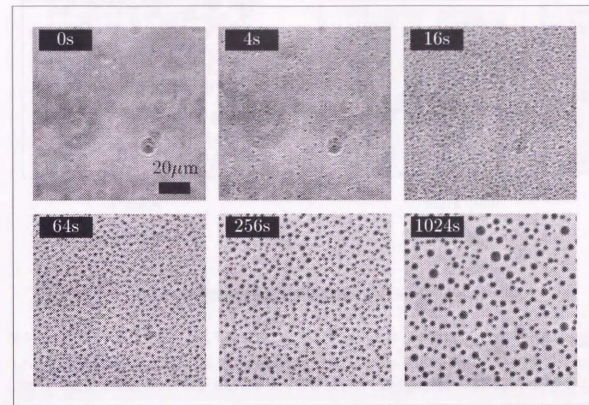
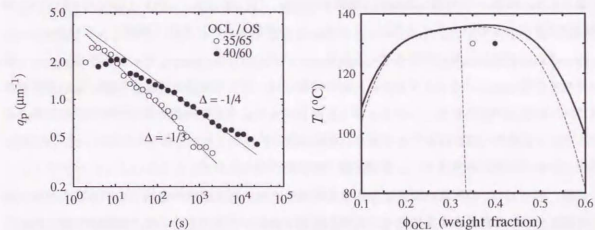
このプレパレートは、試料厚 d の調整用に直径 $7.1 \mu\text{m}$ のガラスビーズをもちいている。した

(a) $\lambda = 2\pi/q_p$ と数平均半径 R ($t = 362s$)(b) λ と R の時間変化図 4.9: 系の特徴的な長さ (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T = 130.0^\circ\text{C}$)

がつて、 $d \sim 8 \mu\text{m}$ とみなしてよいであろう。また、相図 (図 3.4(a)) より、この系は $T = 130^\circ\text{C}$ で、OCL の重量分率が 0.50 の海に 0.17 のドロップレットがういた構造をとる。この試料は臨界組成にそれほど近くないので、海の粘性率 η が $T = 130^\circ\text{C}$ での OCL と OS の粘性率にその重量比を掛けたものの和になると仮定してよいとすると、図 3.4(b) より $\eta = 0.075 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ なる値がえられる。また、ドロップレットの体積分率 ϕ は画像より直接もとめられ、 $t = 100 \sim 1000 \text{ s}$ では $\phi \sim 0.2$ であった。(2.12) 式で $\delta_a \sim 0.15 \mu\text{m}$ とすると、 $(R/\mu\text{m}) \sim 0.32(t/\text{s})^{1/3}$ となって図 4.9(b) の結果と数係数まで完全に一致させることができる。フィッティングパラメータ δ_a の値も不自然ではない。

しかし、これが成り立つのは、この例のように比較的対称組成に近い組成においてのみである。たとえば OCL 2000 / OS 1000 (40/60) のようなより非対称な組成 (図 4.11(b) を参照) で、おなじ温度で系を相分離させてみる。図 4.10 にみるように、さきほどの例よりも粗大化の速度がおそいことが分かる。さらにこの際、図 4.11(a) にしめすように、 λ (あるいは R) は t の四分の一乗に比例する。これは、(2.12) 式から (2.13) 式への移行をあらわしていると考えられる。

なお、ごく初期には q_p の値があてはめ直線より小さくなっている。これは、ドロップレットが小さいため表面の曲率が大きく、ドロップレット内の局所平衡組成が最終値よりも OS をかなり多く含むようになっていからと解釈できる。また、ドロップレットの大きさが界面の厚みにくらべてまだ十分に大きいとはいえないと考えれば、相分離初期の線形領域 (2.4 節でのべたように、ここでは q_p は一定である) から後期領域への移行期をあらわしているといってもよい。

図 4.10: かなり非対称な組成での相分離 (OCL 2000 / OS 1000 (40/60), $T = 130.0^\circ\text{C}$)

(a) 組成比による指数の変化

(b) 相図上の位置

図 4.11: 長さの時間変化の組成による違い

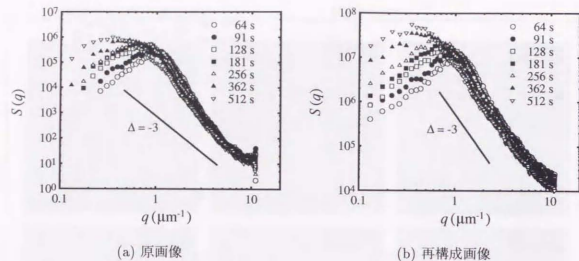


図 4.12: 原画像と再構成画像の構造因子

4.2.3 構造因子のかたち

ここまでの議論では、構造因子についてはそのピークに関する情報しか考慮してこなかった。以下で、その形について若干の議論をおこなう。

この実験の原画像から求めた構造因子は、図 4.8(a) のようになっていた。これを両対数表示すると図 4.12(a) のようになる。

Porod 則 (2.5.10 節) によれば、波数 q が大きいところでは $S(q) \propto q^{-\alpha}$ なる冪乗則 ((2.22) 式) が成り立ち、指数 α は時間によらず一定値 3 をとる。((2.23) 式)。しかし、このデータは、冪乗則は成り立つものの $\alpha > 3$ となる。しかも、 α は時間とともに変化 (減少) している。

Porod 則の前提は、系が屈折率のことなる二つの相に分かれており、その境界がなめらかで薄い界面で区切られていることである。いまの実験では、多くの光散乱実験と同様、この条件は満たされていると考えられる。しかし、図 4.6 にしめたような原画像を測定対称の二次元系とみなすと、この条件の成立はあやしくなる。小数相側のドロップレットを上からみたときの「厚み」は中心からの距離に依存するし、界面付近での回折の効果もある。

実際、図 4.13(a) の再構成画像に対応する原画像において、図中の直線上の明るさの分布を描くと図 4.13(b) の実線のようになる。その二値関数からのずれが、そのまま画像の理想二次元系からのずれをあらわしている。このように界面がはっきりしなくなっているために、 $S(q)$ に低波数成分が混入し、 q が大きいところでの指数の絶対値が理論値 3 よりも大きくなると考えられるわけである。

このことを確かめるためには、再構成画像の構造因子を計算してみればよい (これは、強度分

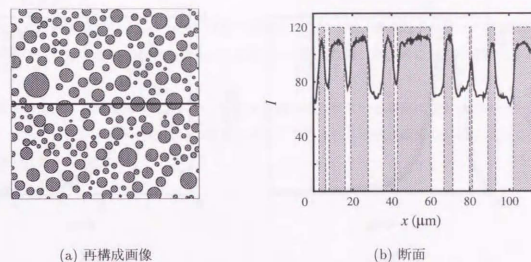


図 4.13: 原画像と再構成画像の断面

布を図 4.13(b) の点線と考えることに相当する)。その結果を図 4.12(b) にしめす。再構成画像からもとめた構造因子は、時間によらず高波数側で q のマイナス三乗に比例し Porod 則をみたす。

Porod 則が成り立たないことからやはり明らかなように、原画像からもとめた構造因子はスケール則 ((2.9) 式) をみたさない。それでは、再構成画像からの構造因子はどうだろうか。

再構成画像の構造因子 $S(q)$ のピーク波数を q_p とするとき、 $q_p^3 S(q)$ を q に対してプロットしてみる。すると、測定の初期と後期の二つの時間領域で、スケールリング則が成り立つことが分かる。その間の時間領域では構造因子のかたちは時間に依存する。

図 4.14(a) に初期のスケール関数を、(b) に後期のスケール関数をしめす。ふたつのスケール関数の間の移行は、ドロップレットの形状の変化に対応すると考えられる。系の時間発展の初期には、主要なドロップレットは球とみなせる。この時間領域のスケール関数が図 4.14(a) であると考えられる。一方、系の粗大化がすすんでドロップレットが大きくなると、ほとんどのドロップレットが上下のガラスのために押しつぶされはじめる。すると、それまで体積の三分の一乗に比例していたドロップレット半径が、体積の二分の一乗に比例するようになる。これは、ドロップレット半径の分布をひろげることになり、そのため、構造因子もよりなだらかなピークをもつようになると考えられる。この時間領域のスケール関数が (b) なのである。

画像処理の限界のため、撮影画像から直接えられた構造因子は本来のものとは若干ことなる可能性があるというのが以上の議論の結論である。かといって、本節のような再構成画像をもちいても、それは情報処理によって測定系の不都合を隠蔽しているにすぎない。また、実際に濃度が二値的でない場合には、この処理はかえって現実をゆがめることになる。さらに、画像の再構成は、画像処理技術による二値化や重心・径抽出のような処理が可能な鮮明な画像においてしか可能

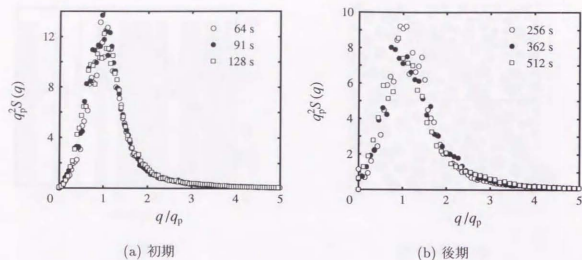


図 4.14: 再構成画像の構造因子のスケール関数

でない。

構造因子のピークの位置や強度は画像解析法で簡単にもとめることができるのに対して、スケールリング則やPorod 則の成立のようなことを確かめるのに画像解析法をもちいるには注意が必要だということである。このような限界をもわきまえた上で、実空間情報をえられるという特徴をいかして、デジタル画像解析法を活用する必要がある。

4.3 一重クエンチの研究のまとめ

スチレンと ϵ -カプロラク톤のオリゴマーの二成分系をもちいて通常のスピノーダル分解の実験をおこない、後期過程での系の粗大化の様子をデジタル画像解析法で解析した。これは、多重クエンチの実験のための予備実験と位置づけられる。しかし、ここでもこれまで知られていないいくつかの事実があきらかになった。

対称組成付近では、構造因子に高次ピークを生じるような高い秩序をもつ双連結構造が観察された。そして、系の粗大化は、ピークの中心波数は一定で、低波数側のピークの強度の比率が高くなることで実現されることが分かった。これは、系の粗大化が基本的に離散的な過程であることを示していると思われる。これまでの実験ではこのような事実は観察されていなかった。本実験では、画像の面積が比較的小さく、系が擬二次元系であるため構造の自由度が三次元の場合より小さくなるために、このような現象が見られたと思われる。

また、平均的なピーク波数は、初期には、これまでの理論的・実験的知見のとおり時間の一乗に比例して減少した。そして、系が擬二次元系とみなせるようになると、粗大化の指数はマイナ

ス三分の一に変化した。

さらに、非対称組成でのスピノーダル分解の実験もおこなった。構造因子のピーク波数は構造の配置の秩序に対応することがしめされ、その粗大化の速度は擬二次元系に対する理論とよく一致した。

構造因子の形は、理論で知られており、光散乱で確かめられている事実と反し、スケールしなかった。これは、デジタル画像解析法の限界のためと予想され、再構成画像の解析によってそれが確かめられた。

第5章

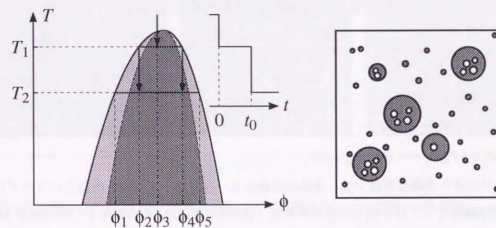
二重クエンチ

5.1 二重クエンチ後の系の時間発展

つぎに本研究では、もっとも単純な多重クエンチである二重クエンチ [33, 34] の実験をおこなった。

いま、図 5.1(a) のような相図をもつ系を考える。組成 ϕ_3 で相溶している系の温度を T_1 まで下げて不安定領域にクエンチする (時刻 0) と、スピノーダル分解によって組成が ϕ_2 と ϕ_4 の二つの相に相分離する。この場合だと組成 ϕ_4 の相が小数相となつて、組成 ϕ_2 の相の海のなかでドロプレットを形成する。

その相分離構造がある程度粗大化したところで (時刻 t_0)、系の温度を T_2 まで下げる。する



(a) 二重クエンチ

(b) 二重クエンチ後の構造

図 5.1: 二重クエンチ

と、二つの相の両方が不安定領域に温度クエンチされることになり、ふたつの相とも ϕ_1 と ϕ_5 の組成の二相にスピノーダル分解する。その際、一回目のクエンチでできたドロップレット (組成 ϕ_4) は組成 ϕ_5 の海のなかに組成 ϕ_1 のドロップレットがうかんだ構造に、海 (組成 ϕ_2) は逆に組成 ϕ_1 の海のなかに組成 ϕ_5 のドロップレットがうかんだ構造に変化する (5.1(b))。

このような二重クエンチでできた局所相分離構造は拡散によって最終的には消滅すると考えられるが、それまでに独特の時間発展をしますと期待される。

OCL 2000 / OS 1000 (30/70) 系の二重クエンチ ($T: \rightarrow 132^\circ\text{C} \rightarrow 130^\circ\text{C}$, $t_0 = 2048\text{ s}$) によるパターン形成の様子は図 5.2 のようになる。

系を一回目に温度クエンチすると、はじめはなんら構造がなかった ($t = 0\text{ s}$) ところに OCL を多く含むドロップレットがあらわれ ($t = 8\text{ s}$) 粗大化してゆく ($t = 2048\text{ s}$)。

OCL-OS 系では、OCL のほうがガラスにぬれやすいので、ここでの相分離構造の粗大化はぬれの影響をつよくける (2.5.3 節参照)。ドロップレットの体積が保存していないように見えるのはそのためである。

そこで二回目の温度クエンチをしてやると、ドロップレットの中が不安定になって相分離する ($t = 2064\text{ s}$)。この際、ドロップレットの外側もいちは相分離する。しかし、それによって生じた OCL を多く含むドロップレットはすみやかにガラスにぬれて見えなくなってしまう。

ドロップレット内部の相分離構造は粗大化をはじめるが、同時に周囲から消滅をはじめる ($t = 2304\text{ s}$)。ついには一次ドロップレットの中心付近にしか二次ドロップレットがのこらなくなり ($t = 3072\text{ s}$)、さいごには二次ドロップレットは完全に消滅してしまう ($t = 6114\text{ s}$)。

5.2 二重クエンチ後の系の構造発展の DIA による研究

二重クエンチにより形成されるパターンは、一回目のクエンチによって形成された大きなドロップレット構造 (一次構造) の中により小さなドロップレット構造 (二次構造) が形成された形をもつ。このような系の構造因子を光散乱法などで測定したとしても、それは一次構造に対応するつよいピークをもち、二次構造に対応するより小さなピークをそこから分離するのは可能であるにしても [35] むずかしい (図 5.3 の上段)。

ところがデジタル画像解析法では、全体の画像から一次ドロップレット内部というサブシステムのみを部分画像として切り出して解析できる (図 5.3 の下段)。その画像を二次元離散 Fourier 変換してそのパワースペクトルを求めれば、一次ドロップレットのピークの影響をまったく受けずに、二次構造のピークのみを測定できる。しかも、像全体の構造因子を取得するのももちろん可能であるから、DIA では一次構造と二次構造とを独立に解析できるわけである。DIA は、このような階層構造をもつ系の構造解析にきわめて適した方法であるといえる。

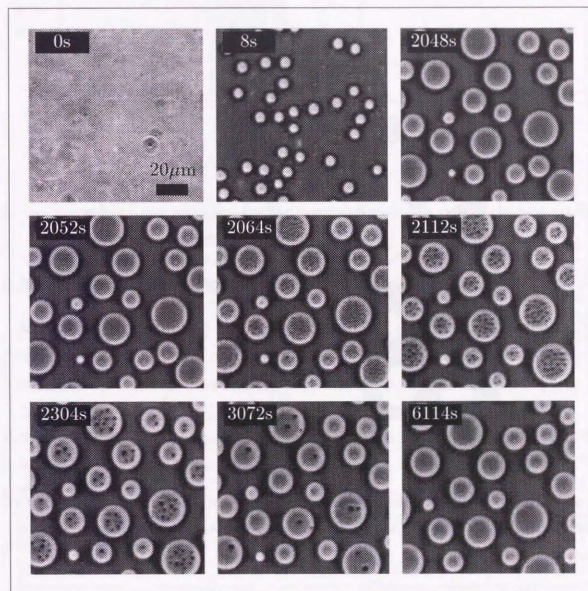


図 5.2: 二重クエンチ (OCL 2000 / OS 1000 (30/70), $T: \rightarrow 132^\circ\text{C} \rightarrow 130^\circ\text{C}$, $t_0 = 2048\text{ s}$)

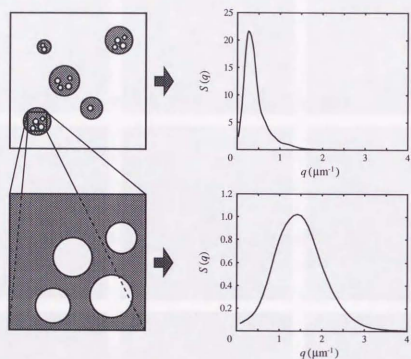


図 5.3: 二重クエンチ後の系の構造発展の DIA による研究 (図中の構造因子は OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}$, $t_0 = 1800\text{ s}$, $t - t_0 = 256\text{ s}$ での実際の画像データから求めた。)

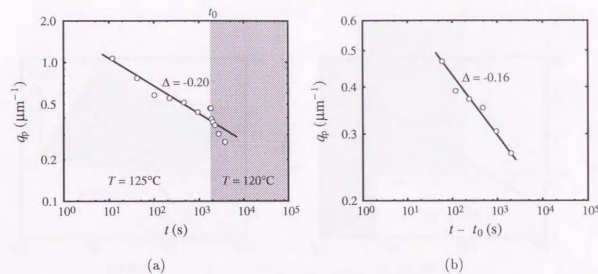


図 5.4: 一次構造に対応する構造因子のピーク波数の時間変化 (OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}$, $t_0 = 2048\text{ s}$)

5.3 一次構造の時間発展

構造因子の一次構造に対応するピーク波数の時間変化を図 5.4(a) にしめす。二回目のクエンチの時刻 $t_0 (= 2048\text{ s})$ までは、 q_p は t の冪乗に比例して減少している。そして、二回目のクエンチにもなつて、構造の粗大化が加速されているのが分かる。

これと同じグラフを、時間の起点を t_0 にしてかきなおしてみると図 5.4(b) のようになる。二回目のクエンチ以後は、ピーク波数が $t - t_0$ の冪乗に比例することが分かる。これは、より深く系を温度クエンチすることで構造の粗大化が加速され、しばらくすると、それまでの粗大化の進行が無視できるようになることをしめしていると考えられる。

一次ドロップレットの数平均半径の時間変化 (図 5.5)、視野中の一次ドロップレット数の時間変化 (図 5.6) についても同様のことがいえる。

5.4 一次ドロップレット内部の構造変化

つぎに、ある一次ドロップレットの内部に正方形の部分画像をとり、それを解析することで二次構造の時間発展をしらべる。

局所構造因子 (部分画像の二次元 Fourier パワースペクトルの同径分布関数) の時間変化は図 5.7(a) のようになる。そこから、ピークの波数および強度の時間変化を抽出したのが図 5.7(b) である。

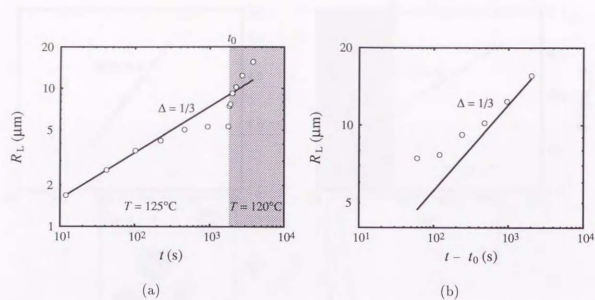


図 5.5: 一次ドロップレットの数平均半径の時間変化 (OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}, t_0 = 2048\text{ s}$)

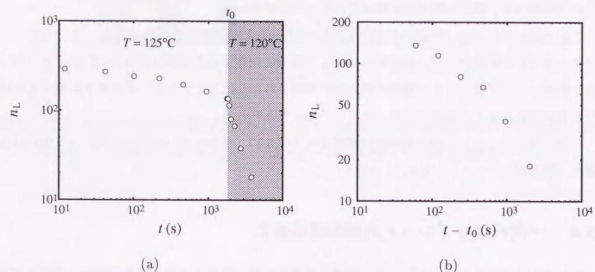


図 5.6: 視野中の一次ドロップレット数の時間変化 (OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}, t_0 = 2048\text{ s}$)

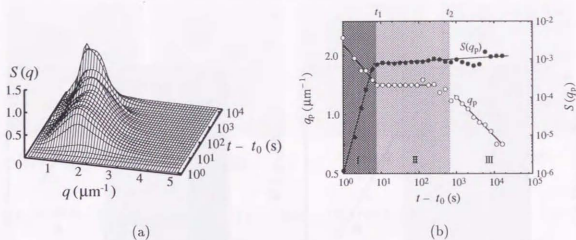


図 5.7: 一次ドロップレットの内部構造の時間発展 (OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}, t_0 = 2048\text{ s}$)

ここから、一次ドロップレット内部の構造の時間発展は三つの時間領域にはっきりと分けられることがわかる。二回目のクエンチ（時刻 t_0 ）から時刻 t_1 までの領域 I では、通常のスピノダル分解と同様に、ピークの波数は低下し、強度は増大する。時刻 t_1 から時刻 t_2 までの領域 II にはいると、波数はまったく変化しなくなり、強度の増加も非常におそくなる。時刻 t_2 以降の領域 III になると、強度の傾向はかわらないが、波数はふたたび減少しはじめる。この領域は二次構造が消滅するまでつづく。また、各領域での波数および強度の変化は時間に対する冪乗則にしたがう。

二つの特徴的な時間 t_1 と t_2 のうち、 t_1 が何をあらわすかは比較的わかりやすい。はじめのうちは、ドロップレットが密に存在するため、系の粗大化の支配的な機構は衝突・融合である。この機構により、構造因子のピーク波数は時間に対する冪乗則にしたがって減少し、強度は増加する。しかし、衝突・融合がくり返されるうちにドロップレットは次第に疎になってゆく。そして、時刻 t_1 付近で粗大化の支配的な機構が衝突・融合から蒸発・凝集に変化すると考えられるわけである（2.5.8節参照）。蒸発・凝集は衝突・融合にくらべてはるかにおそい過程なので、系の粗大化があたかも停止したかのように見えることになる。

それでは、 t_2 はどんな時間なのであろうか。

部分画像中の二次ドロップレットの総体積 V の時間変化は図 5.8(a) のようになる。時刻 t_2 まで（時間領域 I・II） V は一定であり、それ以後になって（領域 III）減少をはじめめる。それと同時に視野内の二次ドロップレットの数 n_2 も減少の度合をつよめ（図 5.8(b)）、しかしながら、二次ドロップレットの平均半径はさしたる増加をしめさない（図 5.9）。

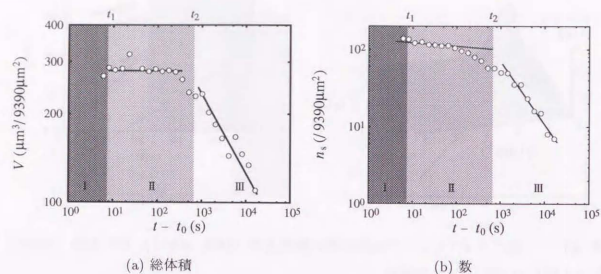


図 5.8: 視野内にある小さなドロプレットの総体積および数の時間変化 (OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}$)

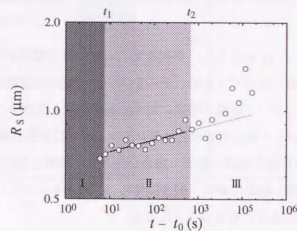


図 5.9: 視野内にある小さなドロプレットの平均半径の時間変化 (OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}$)

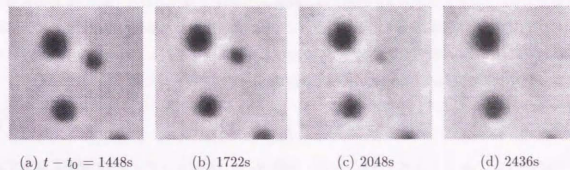


図 5.10: 蒸発・凝集過程による粗大化 (OCL 2000 / OS 1000 (31/69), $T: \rightarrow 130^\circ\text{C} \rightarrow 125^\circ\text{C}$)

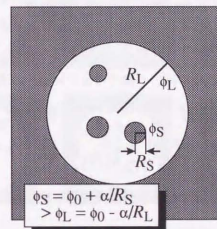


図 5.11: 一次ドロップ内部での蒸発・凝集過程

この特徴的な時間 t_2 の意味は、二重クエンチ後の系の構造の複合性が Lifshitz-Slyozov 過程に及ぼす影響を考察することによって理解できる。

$t > t_1$ なる時間領域では Lifshitz-Slyozov 過程による蒸発・凝集が系の粗大化の支配的な機構であると考えられることはすでに述べた。実際の蒸発・凝集の例を図 5.10 にしめす。いちばん小さなドロプレットが蒸発してゆくのがはっきりと分かる。しかし、一次ドロプレット内部の系では、ドロプレットの大きさのばらつき以外に蒸発・凝集過程を加速する要因が考えられる。それは、一次ドロプレットの表面の存在である。

Lifshitz-Slyozov 過程による粗大化の原因は、曲率半径のちいさな界面ほど周囲の組成が最終組成からずれていることであつた。ところが、一次ドロプレット内の系では、一次ドロプレットの表面が負の曲率半径を持つ界面をつくっている (図 5.11)。

いま、組成 ϕ_0 と ϕ_1 の二相にわかれる温度になるように、系に二度目の温度クエンチを加える

ことを考える。一次ドロップレット内部では、組成 ϕ_1 の相が小数相となって組成 ϕ_0 の相の海の中でドロップレットを形成するものとしよう。この際、曲率をもった界面の存在のために、海の組成は厳密には ϕ_0 にはならない。 $\phi_1 > \phi_0$ となるように組成を定義しておけば、半径 R_L の一次ドロップレットの表面のすぐ内側の局所平衡組成 ϕ_L は

$$\phi_L = \phi_0 - \frac{\alpha}{R_L} \quad (\alpha > 0) \quad (5.1)$$

のようになって、 ϕ_0 より小さくなる。一方、半径 R_S の二次ドロップレットの周囲の局所平衡組成 ϕ_S は

$$\phi_S = \phi_0 + \frac{\alpha}{R_S} \quad (5.2)$$

のように ϕ_0 より大きい。したがって、濃度勾配による拡散流が生じ、二次ドロップレットから一次ドロップレットの外側へと、二次ドロップレット内部により多くふくまれる物質が吸い出されてゆく。そして、最終的には二次ドロップレットはすべて蒸発してしまう。

しかし、この機構はたらくためには、一次ドロップレットの表面のすぐ内側の低い濃度がドロップレットののところまで拡散によって伝わらなければならない。 t_2 はこのための時間であると考えられ、

$$t_2 \sim R_L^2 / D_c \quad (5.3)$$

のように見積もられる。ただし、 D_c は分子の協同拡散係数であり、平均場理論では

$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (5.4)$$

であたえられる。

時刻 t_2 までは一次ドロップレット内部は閉鎖系とみなせ、それ以後外部との物質交換が重要となってくる。

(5.4) 式に (2.16) 式をもちい、 $N_A = 106$, $N_B = 18.5$, $b = 0.153 \text{ nm}$, $T = 125^\circ\text{C}$ を代入する。さらに、一次ドロップレット内部の組成を、相図 (図 3.4(b)) から $\phi = 0.54$ とみつもる。一次ドロップレット内は臨界点から遠くはなれており、粘性率 η はこの温度での各成分の粘性率 (図 3.4(a)) を組成比で足し合わせたものとしてよい。すると、 $\eta = 0.090 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる。以上から、協同拡散係数は $D_c = 5.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ とみつもれる。これを $R_L = 60 \mu\text{m}$ とともに (5.3) 式にもちいると $t_2 = 630 \text{ s}$ なる結果がえられる。これは、図 5.7 ~ 5.9 の実験結果とよく一致する。

結局、一次ドロップレット内部の構造変化のあらまは以下のものであると考えられる (図 5.12)。

二度目の温度ジャンプによって不安定領域にクエンチされた一次ドロップレット内部は、スピノーダル分解によって相分離を開始する。相分離が後期過程にはいると、(クエンチの条件にもよ

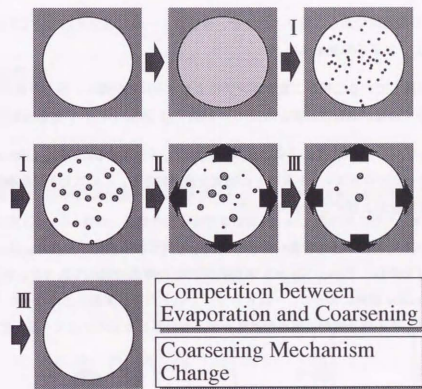


図 5.12: 一次ドロップレット内部構造の粗大化の三段階

るが) はじめのうちはドロップレットが密に存在するために衝突・融合過程を支配的な機構とする粗大化が進行する(時間領域 I)。しかし、その過程によりドロップレットの密度は次第に疎になる。そして、時刻 t_1 付近で支配的な粗大化の機構が Lifshitz-Slyozov 過程による蒸発・凝集に変化し、粗大化の速度は劇的に鈍化する(時間領域 II)。さらに時刻 t_2 付近で、一次ドロップレットの表面のすぐ内側の組成の影響が系全体におよび、二次ドロップレットの総体積の減少が重要になる(時間領域 III)。この過程は二次ドロップレットがすべて消滅するまでつづく。

5.5 二重クエンチの研究のまとめ

多重クエンチの素過程である二重クエンチを、オリゴマーの二成分系においてデジタル画像解析法により測定し、以下の知見をえた。

1. すでに相分離している二相が二重クエンチによりさらに相分離し、生じた高次構造が発展・消滅してゆく過程が観察された。
2. 一次ドロップレット内部では、「負の曲率をもつ面」の存在するために、Lifshitz-Slyozov 過程によって一次ドロップレット外部との物質交換がおきる。このことが二次構造の構造発展に重大な影響をおよぼすことが分かった。
3. 一次ドロップレットの内部構造の発展は、三つの時間領域に分けられた。はじめの二つの領域を分けるのは、ドロップレット構造の粗大化の機構の変化であった。第三の領域は、Lifshitz-Slyozov 過程によって、一次ドロップレット内部が閉鎖系とみなせなくなる領域と考えられた。その開始時刻は簡単な拡散モデルで計算したものとよく一致した。

第 6 章

周期的スピノードル分解

6.1 動的な相

二成分混合系の温度 T を中心温度 T_0 、振幅 T_1 、周期 p で

$$T = T_0 + T_1 \sin \frac{2\pi t}{p} \quad (6.1)$$

のように振動させ、系が安定状態と不安定状態(あるいは準安定状態)を交互にとるようにすることを考える(図 6.1(a))。系は、周期的に不安定領域におかれ、周期的スピノードル分解(periodic spinodal decomposition, PSD)のもとにおかれているといえる。このとき、 T_1 と p に依存する「相転移温度」 $T_c^*(T_1, p)$ が存在し、そこである種の「相転移」が起こると考えられる。

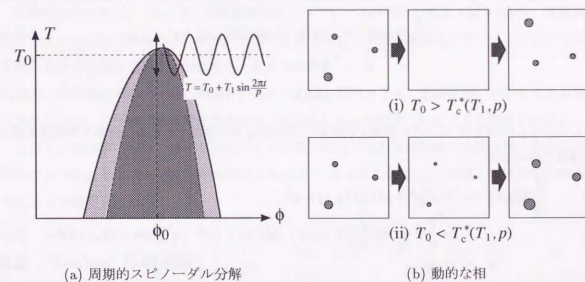


図 6.1: 周期的スピノードル分解

$T_0 > T_c^*(T_1, p)$ のときには、低温期に形成された相分離構造が高温期に消滅してしまうため、次の低温期に系は相分離を最初からやり直さなければならない(図 6.1(b)-(i))。すなわち、系は周期状態にあることになる。一方、 $T_0 < T_c^*(T_1, p)$ になると低温期に形成された構造が高温期に生き残るようになり、次の低温期にはそこを出発点としてさらなる粗大化が可能になる(図 6.1(b)-(ii))。この場合、周期をかさねることに粗大化するわけで、粗大化状態にあるといえる。系がこれらふたつの「相」のどちらにあるかは、低温期の相分離の速度と、高温期の拡散による均一化の速度の兼ねあいである。

通常の相転移では、ひとつの熱平衡状態からつぎの熱平衡状態への移行のダイナミクスこそ系の動的な性質が支配するものの、ある系がどんな相にあるかは系の自由エネルギーという静的な性質が決定する。それに対して、周期的スピノード分解においては、系が周期状態と粗大化状態のいずれの「相」にあるかということ自体が、拡散のような系の動的な性質の影響をつよくける。この意味で、周期的スピノード分解における「周期相」と「粗大化相」は、通常の相の概念を拡張した「動的な相」であるということができる。ふたつの相が平衡状態で定義されるのにたいして、動的な相は周期的な外場変調による定常状態という非平衡状態で定義される。

6.2 小貫の理論

周期的スピノード分解における「動的な相」の間の相転移をはじめて理論的に予測・研究したのは小貫 [36, 37, 38, 39, 40] であった。

Langer[7] によれば、固体の二成分混合系(合金など)のスピノード分解の初期から中期にかけて、構造因子 $S(q, \tau)$ (q, τ はそれぞれ無次元化された波数と時間)の時間変化は微分方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} S(q, \tau) = -q^2[q^2 + a(\tau)]S(q, \tau) + q^2 \quad (6.2)$$

$$q = k/k_c \quad (6.3)$$

$$\tau = 2Lk_c^2 t \quad (6.4)$$

にしたがう。川崎ら [8] は、この理論を流体の二成分混合系に適用するため、流体力学的相互作用の項をつけくわえ、

$$\frac{\partial}{\partial t} S(q, \tau) = -q^2[q^2 + a(\tau)]S(q, \tau) + q^2 + \frac{3}{\pi} q^2 \int_0^1 Q\left(\frac{q}{m}\right)[S(m, \tau) - S(q, \tau) + (m^2 - q^2)S(m, \tau)S(q, \tau)] dm \quad (6.5)$$

$$q = k/k_c \quad (6.6)$$

$$\tau = \frac{k_B T}{6\pi\eta} k_c^3 t \quad (6.7)$$

なる方程式をえた。

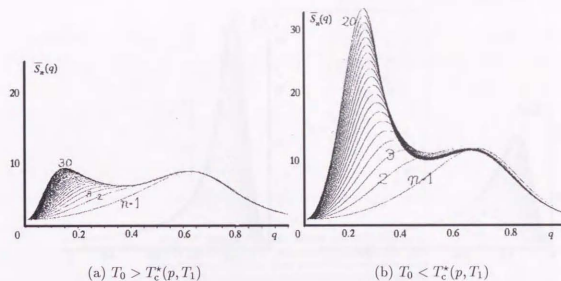


図 6.2: 固体系の PSD における周期平均構造因子の時間発展

小貫は、これらの結果をもちい、固体系および流体系の臨界組成での周期的スピノード分解における周期平均構造因子

$$\bar{S}_n(q) \equiv \frac{1}{p} \int_{np}^{(n+1)p} S(q, t) dt \quad (6.8)$$

の時間発展を研究した。

小貫の計算機実験の条件では、固体系・流体系とも動的相転移点 $T_c^*(T_1, p)$ のすぐ上の温度で濃度ゆらぎの異常な増大がみられた(図 6.2(a), 6.3(a))。

固体系においては、 $T_0 < T_c^*$ で構造因子に二つのピークがあらわれた(図 6.2(b))。高波数側のピークは一回めの周期からあらわれ、周期を経てもピーク波数が変化しない。これは、各周期であらわれては消える構造に対応すると考えられた。

一方、低波数側のピークは二周期目からあらわれ、周期とともに低波数側に移動しながら強度をましてゆく。これは、高温期を生き残り、粗大化してゆく構造に対応すると考えられた。

しかし、流体系においては、すくなくとも小貫が行なった計算機実験の条件では、粗大化相においても $S_n(q)$ にふたつのピークはあらわれなかった(図 6.3(b))。これは、流体力学的相互作用によって説明された。

6.3 Joshua らの実験

Joshua ら [41, 42] は、イソブチル酸と水の低分子二成分混合系で周期的スピノード分解を行ない、光散乱法で測定した。低分子系は相分離速度が速いため、温度変動の周期 p を短くしなけ

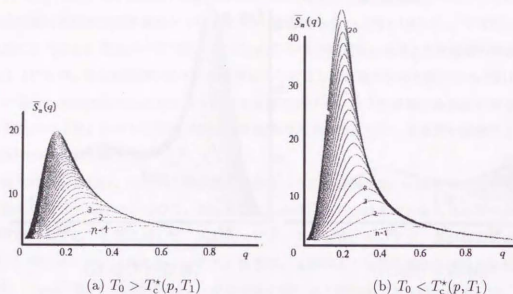


図 6.3: 流体系の PSD における周期平均構造因子の時間発展

ればならない。この実験は、 $p = 1.0\text{ s}$ で行なわれた。実際には、この周期で温度を変動させるのは難しいため、圧力を断熱的に振動させて実効的に温度をふったのと同じ効果をもたらすようにした。

これら実験では、小貫が予言した「動的な相」の間の「相転移」が実際に観測された。また、周期状態では、外見上は試料には何の変化もみられないにもかかわらず、(周期平均) 構造因子からはゆらぎの非常に大きな増大が認められた (図 6.4)。

6.4 周期的スピノーダル分解に関する未解決問題

6.4.1 PSD の素過程の観測

低分子系の通常のスピノーダル分解の相分離速度は非常に速い。それに比べて PSD で $T_0 < T_c^*$ にしたときの系の粗大化の速度ははるかに遅くすることが可能である。実際、小貫 [39] も PSD 実験の利点のひとつとして、系の粗大化の速度をちいさくできる点をあげているし、Joshua らの実験 [41] でも通常ではせいぜい数分でおわってしまうスピノーダルリングの崩壊に数時間を要している。

しかし、これは、各周期の平均的な構造の粗大化がおそいということであって、その素過程までがゆっくりしているわけではない。実際、拡散係数がおおきい系では、温度変動の周期 p を小さくしてやらないと、低温期に粗大化が進行しすぎて興味ある結果がえられない。Joshua らの実験でも $p = 1.0\text{ s}$ であり、各周期内部での系の構造変化はとらえられず、周期平均構造因子の時間

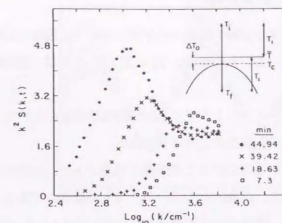


FIG. 1. Weighted angular distribution of scattering at various times for $\sigma > \sigma^*$ (disordered-phase regime). The quench period is 1.0 sec. Inset shows the coexistence curve in the temperature-composition plane and defines quench parameters.

図 6.4: 周期状態における構造因子の変化 (Joshua らの光散乱実験)

発展のみが問題とされている。すなわち、PSD の素過程は、これまで実験的にまったく取りあつかわれてこなかった。

また、これまでの実験では、 p が小さいため温度をふってやるのが難しく、実際には断熱的に圧力を振動させて、実効的に温度を変動したのと同じ効果をもたらすことが行なわれてきた。しかし、実際にこれが温度変動とまったく同じ効果をもたらすという保証はない。

6.4.2 動的な相図

小貫は、理論的な取りあつかいを簡単にするために二成分の臨界溶液 ($\phi = \phi_c$) にはしを限っている。Joshua らの実験も低分子二成分臨界溶液で行なわれた。しかし、動的相転移温度 $T_c^*(T_1, p)$ は、もちろん組成 ϕ にも依存するはずである。

非臨界二成分系では、低温期の相分離の機構として、スピノーダル分解だけでなく核形成成長まで考慮しなければならない。 $T_c^*(T_1, p)$ とバイノーダル温度 T_{BL} 、スピノーダル温度 T_{SL} の関係がどのようになっているのかも興味深い。

ϕ , T_1 , p などに対する T_c^* の依存性をしらべると、これまでの相図の概念を拡張した「動的な相図」がえられると考えられる。このような試みはこれまで行なわれてこなかった。

6.4.3 相分離後期過程による PSD

小貫の理論は、スピノーダル分解の初期から中期にかけての過程の反復による周期的スピノーダル分解を取りあつかっている。その場合、 $T_0 < T_c^*(T_1, p)$ では、組成ゆらぎの増大という形で粗大化が進行する。

しかし、界面が系のダイナミクスを支配する相分離後期過程においても、周期的スピノーダル分解による動的な相の間の相転移はおこるはずである。

しかしながら、相分離後期過程は非常に非線形な現象であり、線形理論の補正という形ではもはやあつかえない。そのため、理論的あつかいがとても困難なのである。通常のスピノーダル分解の後期過程についてすら、満足のいく理論がえられているとはいいがたい。相分離後期過程による周期的スピノーダル分解については、これまで理論的研究はまったくなされてこなかった。またそれがゆえに、実験的研究も、相分離の初期から中期の過程をもちいた周期的スピノーダル分解に対象を限りがちであった。

6.5 オリゴマー系での PSD 実験

こういった残された課題を研究するには、低分子二成分混合系のかわりに、高分子やオリゴマーの系のような分子量の大きな系をもちいるのが適当であると考えられる。

高分子やオリゴマーの系の特徴として、低分子の系にくらべてダイナミクスの時間的・空間的尺度が大きいことがあげられる。

ダイナミクスがおそいことにより p を大きくできるので、圧力変動ではなく実際に系の温度をふってやることができるようになる。また、PSD の素過程をとらえることも可能になる。

さらに、相分離構造が大きいいため、DIA (3.1節参照) によって実空間と波数空間の双方で解析を行なうことができる。

このような理由で、本研究では OCL 2000 / OS 1000 のオリゴマー二成分系で、相分離後期過程の反復による PSD の実験的研究を行なった。

6.6 温度の計算機制御

前述のように (3.4節参照)、本研究では市販の温度制御装置を改造して温度の計算機制御を行なっている。PSD の実験に必要な温度の正弦的変動が可能であることが確かめるため、試料のかわりに熱電対を二枚のカバーガラスにはさんだプレバートにホットステージにおいて温度を振動させた (図 6.5)。

当然ながら、温度変動の周期 p が小さくなると、制御可能な振幅 T_1 の最大値も小さくなる。

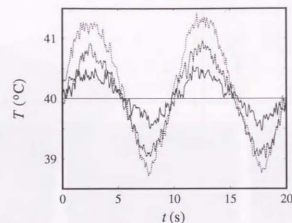


図 6.5: 温度の計算機制御

$p = 20$ s のときには $T_1 < 3^\circ\text{C}$ で、 $p = 10$ s のときには $T_1 < 2^\circ\text{C}$ で、設定どおりの温度制御が可能であった。

6.7 PSD の素過程

対称組成付近での周期的スピノーダル分解 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65) $T_0 = 135.9^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10$ s) の素過程を図 6.6 にしめす。系は初めは相溶していながら構造がみられないが、高温期 (0 ~ 5 s) が終了し低温期にはいると、系はスピノーダル分解によって相分離を開始する。この例は対称組成なので、双連結な相分離構造があらわれる (9 s)。

相分離構造は粗大化を開始するが (10 s)、すぐに系は高温期にはいると相分離構造は拡散によって消失してゆく (11 ~ 14 s)。

つぎにこの過程を波数空間で見えてみる。系の構造因子 (図 6.6 の写真の二次元離散 Fourier パワースペクトル) $S(q, t)$ の時間変化は図 6.7(a) のようになる。低温期がやってくると、ある程度の時間おくれをともなつて $S(q, t)$ にピークがあらわれ、高温期に消えてゆく様子がわかる。

構造因子のピークの波数および強度の時間依存性をとりだしたのが図 6.7(b) である。図中に点線でしめした正弦波は温度振動の位相をあらわす。

温度が低温期にはいると系が不安定領域にクエンチされると、若干の時間おくれをともなつてピーク波数の低下と強度の上昇が見られる。そして、系の温度が上昇し系が安定状態にはいると、系はすみやかにもとの状態に復帰する。このような過程を周期ごとにくり返しながら、中心温度によって、系は大局的に粗大化したり、せずに周期状態にはいたりすることになる。

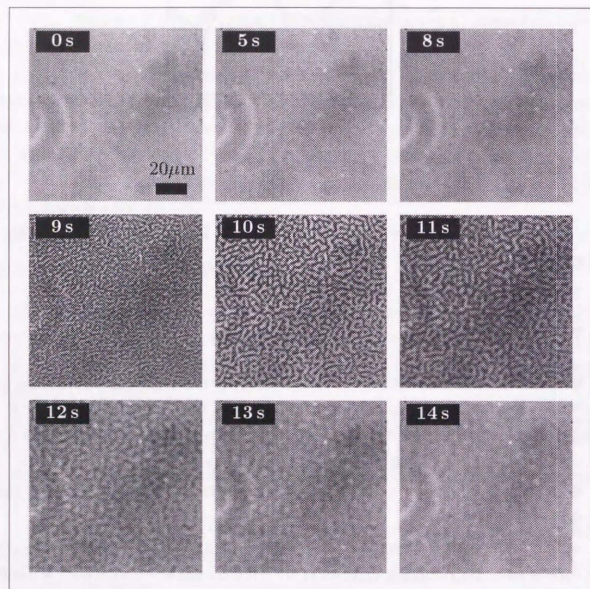


図 6.6: 周期的スピノーダル分解の素過程 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.9^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$. $t = 0$ で温度振動の位相が 0 となっている。)

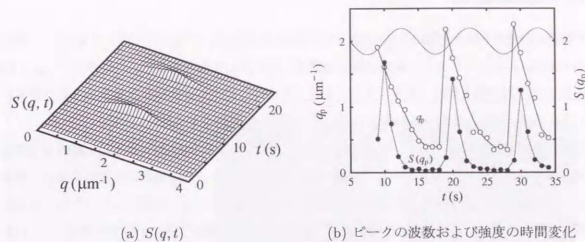


図 6.7: PSD における構造因子の時間変化 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.9^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$)

6.8 粗大化領域における系の時間発展

6.8.1 周期代表構造因子

つぎに、 $T_0 < T_c^*(T_1, p)$ の粗大化領域において、系がどのように粗大化してゆくかをしらべる。

これまでの理論的・実験的研究では、PSD における構造発展を記述するために (6.8) 式で定義される周期平均構造因子 $\bar{S}_n(q)$ をもちいてきた。実際、 p が小さい場合に光散乱で観測される散乱強度は、これに比例する。

しかし、本研究のように p がおおきく、PSD の素過程がとらえられている場合には、平均操作を実際に行う必要があるため $\bar{S}_n(q)$ を求めるには膨大なデータ量と手間がかかる。そのため、本研究では、 $\bar{S}_n(q)$ のかわりに周期代表構造因子

$$S_n(q) \equiv S(q, (n-1)p + t_m) \quad (6.9)$$

をもちいた。ただし、各周期の位相 $2\pi t_m/p$ で $S(q, t)$ が周期内での最大値をとるものとする。 $T_0 < T_c^*(T_1, p)$ での構造発展の本質をとらえるという視点では、 $\bar{S}_n(q)$ と $S_n(q)$ のどちらをもちいても大差はない。

具体的には、もっともコントラストが高い画像をあたえる位相を選び、各周期のその位相での画像をその周期を代表する画像とする（以下ではこれらの画像のみを掲載する）。そして、その Fourier パワースペクトルを $S_n(q)$ とみなす。

6.8.2 対称組成付近

対称組成付近の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$) での PSD にともなうパターン形成の様子は図 6.8 のようになる。ここに示したのは、 $t_m = 9\text{ s}$ なる位相での周期代表画像であり、見やすくするために二酸化処理をおこなってある。各図中の白いところが OCL を多く含む相に、黒いところが OS を多く含む相に対応している。

最初に系が不安定状態にクエンチされると ($n = 1$)、対称組成の相分離後期過程に特有な双連結な相分離構造が形成される。しかし、周期が進んでくると、その双連結構造が変調を受け、場所によって組成比がことなってくる。そして最終的には、OS を多く含む相の比率がたかい双連結構造の「海」に OCL を多く含む相の比率がたかい双連結構造の「島」が浮いた構造 ($n = 128$) が形成される。これは、通常の相分離ではみられない構造である。

このような「島」構造が形成されたのちのある周期 ($n = 17$) での PSD の素過程は図 6.9 のようになる。

高温期にはいと、前回の周期に形成された構造は消えてゆく。しかし、「島」構造は濃度の変調として残り、完全には消失しない。そして、次の低温期には前回とほぼ同じところに「島」があらわれる。

このような特異な構造の形成の機構は以下のものであると考えられる。まず、高温期に濃度勾配が消えきらないため、低温期に生じるふたつの相の体積比が場所によってことなるようになる。さらに低温期には流体管の不安定性がこの不均一性を拡大する。このようなことがくりかえされて、ついには上記の「島」構造が形成される。

以後は、この「島」構造が、あたかもドロプレットであるかのように粗大化してゆく。

その途中のある時間領域 ($160\text{ s} < t < 180\text{ s}$) での構造変化を波数空間でみると図 6.10 のようになる。

構造因子には、ふたつのピークが存在する。高波数側のピークは毎周期あらわれては消える小さな双連結構造に、低波数側のピークは「島」構造に対応すると考えられる。これらふたつのピークの中心波数と強度の時間変化は、それぞれ図 6.11 の (a)、(b) のようになる。昇温期には構造が消失するためピーク強度は減少する。一方、消失しつつも構造は粗大化をつけるため、中心波数は低下をつける。低温期にはいと、ある時間おくれ ($\sim 3\text{ s}$) のち、急激な構造形成がおきる (この急激さは後にしめす非対称組成の場合と比較して着目に値する。双連結構造の粗大化の速さがここにあらわれているのであろう)。そして、ピーク波数は低下し、強度は上昇する。この傾向は、いずれのピークにも妥当するが、大きな「島」構造に対応するピークの方が温度変動に鈍感である。これは、構造の大きさそのものに起因するのであろう。

つぎに、粗大化の全過程を波数空間で見てみる。

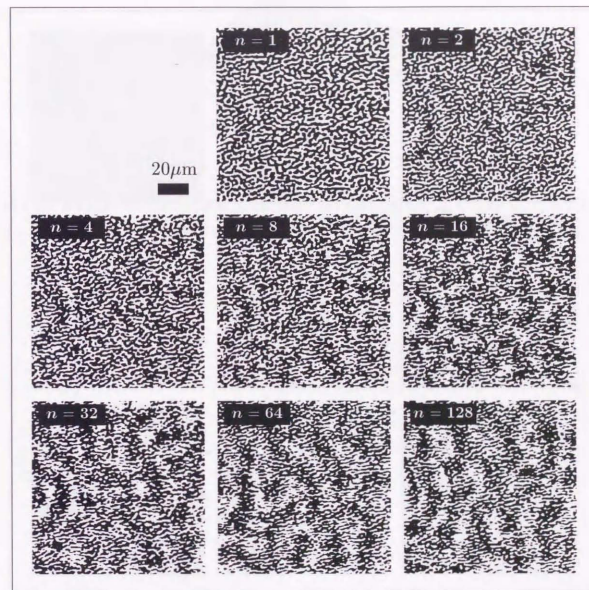


図 6.8: 対称組成付近 ($T_0 < T_c^*$) での PSD (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$, $t_m = 9\text{ s}$)

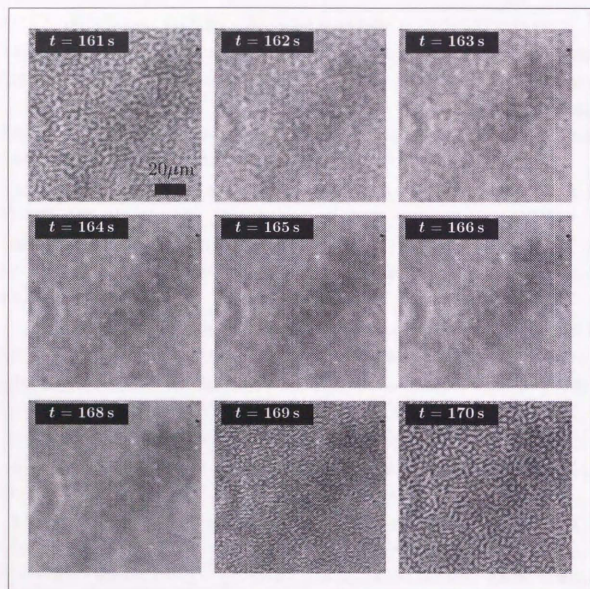


図 6.9: 対称組成付近 ($T_0 < T_c^*$) での PSD (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$) の素過程 (第 17 周期)。 $t = 160\text{ s}$ で温度振動の位相が 0 になっている。

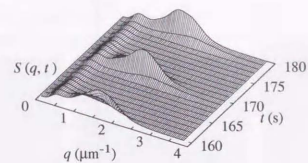


図 6.10: 対称組成付近の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$) における構造因子の第 17 周期から第 18 周期にかけての時間発展

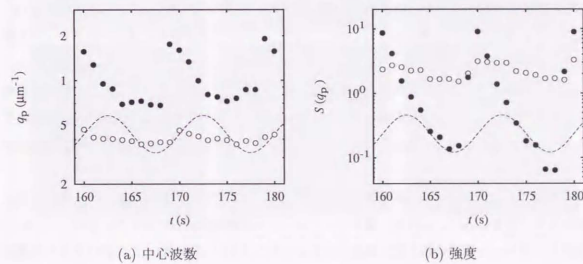


図 6.11: 対称組成付近の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$) における構造因子ピークの第 17 周期から第 18 周期にかけての時間発展 (点線は温度変化の位相をあらわす)

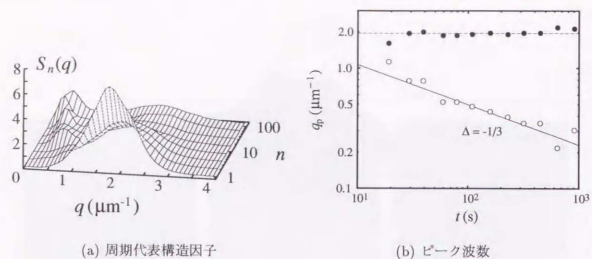


図 6.12: 対称組成付近の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (35/65), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$) での周期代表構造因子の時間発展

図 6.8 の画像から周期代表構造因子 $S_n(q)$ をもとめ、その n 依存性を三次元表示すると図 6.12(a) のようになる。そこから、ピーク波数 q_p の時間依存性 (横軸は n ではなく撮影時刻 t であってある) を抽出したのが図 6.12(b) である。

はじめは双連結構造のたかい規則性に対応したつよいピークが $q = 2\mu\text{m}^{-1}$ 付近にあらわれる。周期が進み双連結構造が変調をうけてくるにつれて、このピークの強度は減少するがピークの波数はうごかない。

一方、 n が進んでくると、これより低波数側にあたらしいピークがたつてくる。そして、次第に低波数側に移動しながら強度をましてゆく。ある時点で、最初からある高波数側のピークよりもこちらの方が強度がつよくなる。先述のように、このピークは上記のおおきな「島」構造に対応すると考えられる。

興味深いことに、このより大きな構造に対応するピーク波数は、時間の三分の一乗に反比例して減少する (図 6.12(b))。これは、通常のスピノーダル分解後期過程における、密度がたかい二次元ドロップレット構造の粗大化の場合とおなじである (2.5.4 節参照)。この例のような双連結構造の変調としてのドロップレット構造の粗大化の指数が、通常のドロップレット構造の場合と等しいことは、その粗大化の機構自体にも共通点があることを示唆している。

6.8.3 非対称組成

組成が非対称な場合 (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) の系の時間発展の様子を周期代表画像 ($t_m = 15\text{ s}$) でしめたのが図 6.13 である。

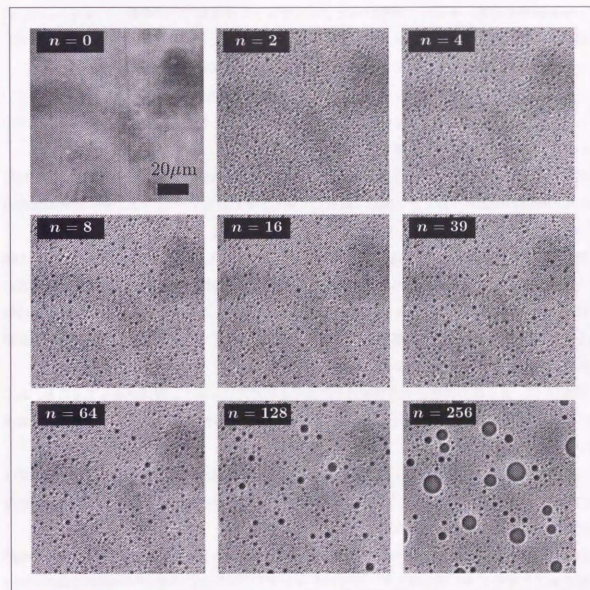


図 6.13: 非対称組成 ($T_0 < T_0^*$) での PSD (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$, $t_m = 15\text{ s}$)

初期には、低温期で形成されたドロップレットのほとんどが高温期に消滅してしまうため、毎周期おなじように小さいドロップレットがあらわれる。ドロップレットのおおきさも通常のスピノーダル分解程度の分布をもつにすぎない($n=2$)。しかし、そのうちに、低温期にたまたま他のドロップレットよりも衝突の回数が多かったといった確率的な理由で高温期を生きのびるドロップレットがでてくる。そして、そういったドロップレットは周期ごとに成長してゆく。一方、各周期ごとにあらわれては消えるドロップレットもあるから、大きさが明白にことなる二種類のドロップレットから系は構成されるようになる($n=64, 128, 256$)。

そのような後期のある周期($n=251$)での周期内の構造変化は図 6.14 のようになる。小さいドロップレットは高温期に消えて低温期にふたたびあらわれるが、大きいドロップレットはそのあいだ一貫して存在するのが確認できる。

図 6.13 には、コントラスト最大の条件からえらんだ周期代表画像のみを掲載したが、実際にはその間の時間の画像も一秒ごとに撮影・解析してある。それをもちて、6.8.2 節の対称組成付近での素過程の解析と比較すべく、構造因子 $S(q, t)$ を計算した。

図 6.15 にその最初の 240 秒分を時間に対する三次元表示でしめす。図 6.7 の対称組成付近の場合と同様、低温期に構造があらわれ、高温期にきえてゆく。初期の低温期には各周期であらわれては消える小さなドロップレットに対応するひとつのピークしか見られない。しかし、時間の経過とともに、より低波数側に周期をこえて成長するおおきなドロップレットに対応するピークが次第にあらわれてくるのが分かる。

図 6.16 に、より後の周期までの構造因子の変化を断片的にしめす。周期が進んでくると、ふたつのピークの高さが拮抗し (b)、ついには低波数側のピークの強度の方がもともからある高波数側のピークを圧倒する (c)。

ふたつのピークの中心波数および強度の時間変化をそれぞれ図 6.17、図 6.18 にしめす。低温期には中心波数の低下と強度の上昇がおこり、高温期にそれが復帰してゆくという変化が、温度変化からある時間おくれをともなって繰り返される。

図 6.17 の (a) から (b) の変化をみると、小さいドロップレットに対応するピーク波数の平均的な値があまり変化しないのに対して、大きいドロップレットに対応するピーク波数は振動しながらも明かに減少している。これは、おおきなドロップレットの粗大化を反映している。(b) から (c) への移行するころになると、小さなドロップレットに対応する高波数側のピーク波数も若干の減少をみせる。これは、大きなドロップレットの粗大化にもなって「海」の組成が変化し、低温期にあらたに形成される小さなドロップレットの密度が減少するためと考えられる。

大きなドロップレットに対応するピーク波数についてはもうひとつ着目すべき点がある。それは、温度変動にともなうその振動の振幅が、周期が進むにつれ減少することである。 $t=5000$ s 頃(図 6.17(c))には、それはほとんど時間変動しなくなっている。これは、大きなドロップレット

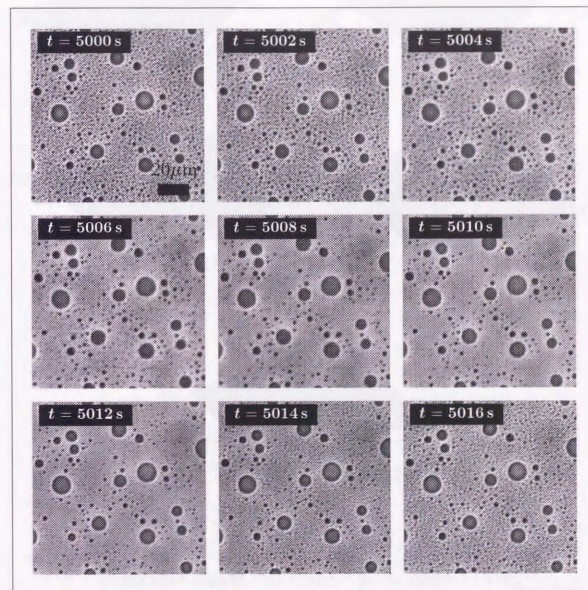


図 6.14: 非対称組成 ($T_0 < T_m^*$) での PSD の周期内変化 (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20$ s, $t_m = 15$ s)

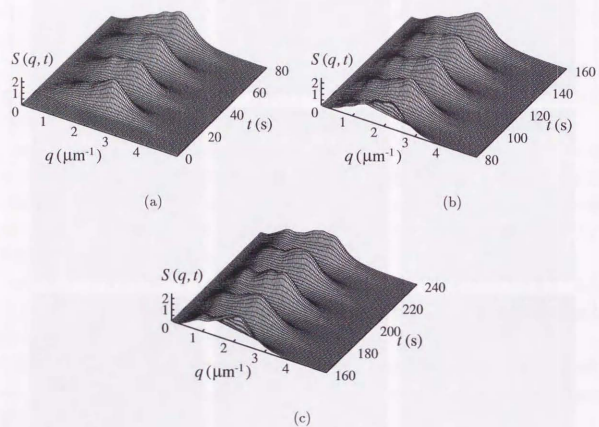


図 6.15: 非対称組成の粗大化領域における構造因子の時間変化 (1)

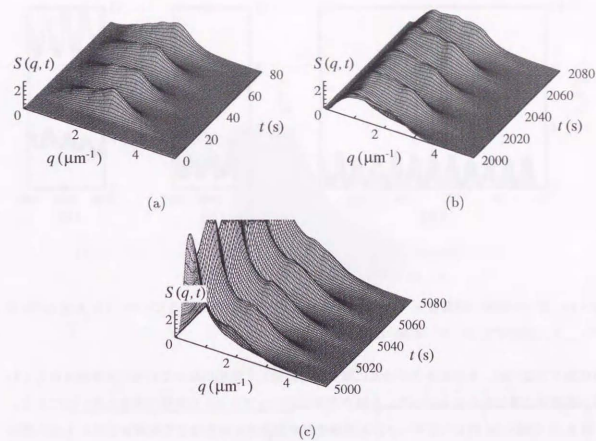


図 6.16: 非対称組成の粗大化領域における構造因子の時間変化 (2)

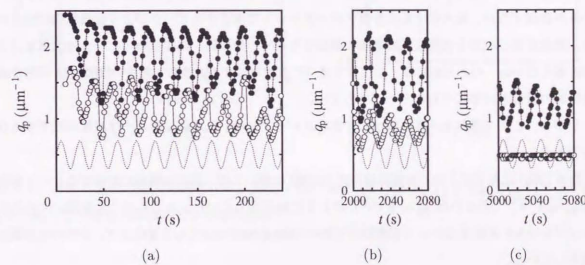


図 6.17: ピーク波数の時間変化 (●: 小さなドロップレットに対応するピーク ○: 大きなドロップレットに対応するピーク 点線: 温度変動の位相)

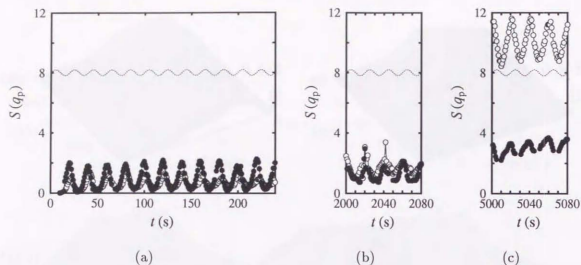


図 6.18: ピーク強度の時間変化 (●: 小さなドロップレットに対応するピーク ○: 大きなドロップレットに対応するピーク 点線: 温度変動の位相)

が成長するにつれ、その大きさのゆえに温度変化に対して鈍感になっていることをあらわしている。温度が上昇したからといって、もはや大きなドロップレットの密度は変化しないのである。

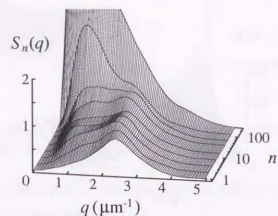
図 6.15 や図 6.16 のようなデータから周期代表構造因子をぬき出して周期 n にたいして三次元表示したのが図 6.19(a) である。図 6.19(b)・(c) は、そこからふたつのピークの中心波数および強度の変化を抽出し、時刻にたいしてプロットしたものである。

はじめは毎周期あらわれては消える小さなドロップレットに対応する波数 $2 \mu\text{m}$ 付近のピークのみが存在するが、粗大化する大きなドロップレットに対応するピークがより低波数側にあらわれ、強度をましながら次第に低波数側に移動してゆく。その間、高波数側のピークは位置をほとんど変えない。このあらすじは、ここまで述べてきたとおりであるし、あるいは図 6.12 の対称組成付近の場合とおなじであるといってもよい。

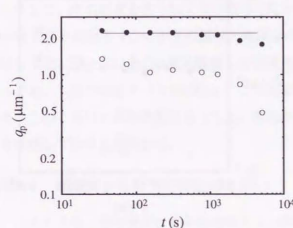
しかし、ここで着目すべきなのは、大きなドロップレットに対応するピーク波数が低下する仕方である。

図 6.12(b) に見るように、対称組成付近の PSD においては、大きな構造に対応するピーク波数は $q_p \propto t^{-1/3}$ (あるいは $q_p \propto n^{-1/3}$) のように粗大化していた。ところがこの場合、大きなドロップレットに対応するピーク波数ははじめの 1000 秒程度はほとんど変化せず、そのうち急速に低下している。

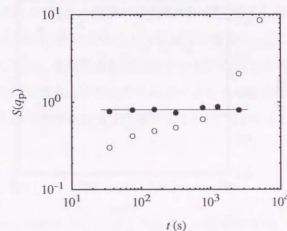
おなじ試料で中心温度のみをわずかに上昇させたとき ($T_0 = 135.6^\circ\text{C}$) の周期代表構造因子の時間変化は図 6.20 のようになる (このときの周期代表画像の一部は付録 C の図 3.1 に収録してある)。全体的な傾向は $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$ のときと変わらないが、大きな構造に対応するピーク波数が



(a) 周期代表構造因子

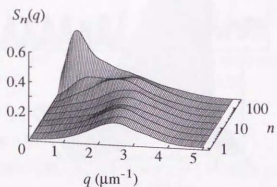


(b) ピーク波数

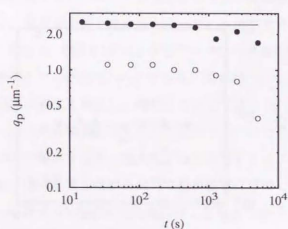


(c) ピーク強度

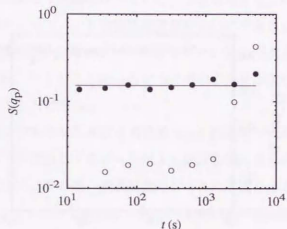
図 6.19: 非対称組成の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20$ s) での周期代表構造因子の時間発展



(a) 周期代表構造因子

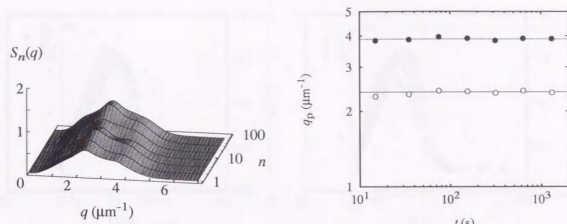


(b) ピーク波数



(c) ピーク強度

図 6.20: 非対称組成の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.6^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) での周期代表構造因子の時間発展



(a) 周期代表構造因子

(b) ピーク波数

図 6.21: 非対称組成の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 137.1^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) での周期代表構造因子の時間発展

時間変化しない期間が長くなっているのがわかる。

そして、中心温度をさらに上昇させる ($T_0 = 137.1^\circ\text{C}$) と、周期代表構造因子の時間変化は図 6.21 のようになる (このときの周期代表画像の一部は付録 C の図 3.2 に収録してある)。ここではもはや、ピークの中心波数も強度も時間変化しない。系は周期状態にはいつているのである。

なお、ここで注意すべきなのは、ここでも周期代表構造因子がふたつのピークをもつことである。このことは、周期状態にあっても、高温側に相分離構造が完全に消失するわけではないことを示唆していると思われる。

6.8.4 組成による粗大化挙動のちがいは

このような、対称組成と非対称組成とでの粗大化挙動のちがいは以下のように説明できる。

非対称組成では、高温期を生き延びて成長する大きなドロップレットがある確率で生成される。このドロップレットは、 T_0 がかなり低い限り非常にまばらに発生するため、たがいに相互作用することができない。そのため、こうした大きなドロップレットは、自分の周囲に低温期ごとに非常に密に発生する小さなドロップレットとの相互作用 (衝突・融合や蒸発・凝集) によって成長する。こうして、大きなドロップレットはその大きさを増してゆくのだが、たがいに相互作用できないために数は減少しない。大きなドロップレットどうしの衝突といったごくまれな現象の分はあらたな大きいドロップレットの形成がうめあわせてしまう。

したがって、はじめのうちは大きなドロップレットは大きくはなるが疎にはならない。そのため、対応するピークの強度は増加するが、中心波数はあまり変化しない。

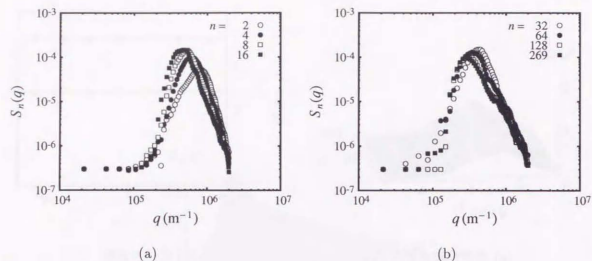


図 6.22: 対称組成付近の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (32.5/67.5), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 0.5^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) での周期代表構造因子の時間変化

しかし、時間がたつと、大きなドロップレットが互いに十分ちかくに存在するようになって相互作用し始める。そのため、対応するピーク波数が低下し始めるのである。

一方、対称組成付近では、おおきな「島」構造は一次双連結構造の変調として実現しており、たがいに一次構造をおとして連絡しあっている。そのため、このようなことが起こらない。

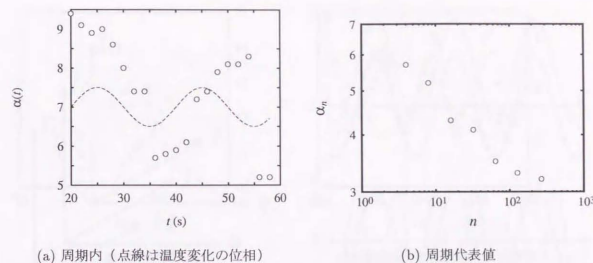
すなわち、ここで紹介した対称組成付近の例では PSD の「スピノーダル分解的挙動」が、非対称組成の例では「核形成成長的挙動」が、それぞれ観察されていると考えられる。もちろん非対称組成でも、中心温度 T_0 を下げてゆけば次第に中心波数一定の時間領域がせまくなり、いつかはスピノーダル分解的挙動が見られるようになると予想される。

6.8.5 構造因子のかたちの変化

ここまでは、粗大化領域における構造因子の変化について、そのピークの波数および強度にのみ着目してきた。それでは、 $S(q, t)$ あるいは $S_n(q)$ のかたちは、粗大化にともなうどう変化しているのだろうか。

図 6.22 にしめすのは、対称組成付近の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (32.5/67.5), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 0.5^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) での周期代表構造因子 ($t_m = 20\text{ s}$) の時間変化の様子である。この例は、 $S_n(q)$ がひとつのピークしかもたないという意味でも興味深い。それは、 T_1 が小さく、流体力学的相互作用の影響が重要になるためと考えられる。

通常の相分離後期過程の場合、構造因子 $S(q, t)$ は (2.9) 式のようなスケール則をみたす。一方、この実験では、この関係が成り立っていないことはあきらかである。



(a) 周期内 (点線は温度変化の位相)

(b) 周期代表値

図 6.23: 対称組成付近の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (32.5/67.5), $T_0 = 135.8^\circ\text{C}$, $T_1 = 0.5^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) でのパラメータ α の時間変化

とはいえ、ここまで扱ってきた二つのピークをもつ構造因子などを考えると、 $S_n(q)$ がスケールしないのはむしろ当然といえる。周期的スピノーダル分解の粗大化領域では、毎周期きえる小さな構造と周期をこえて粗大化する大きな構造とが存在し、その両者が特徴的な長さをもつ。系には特徴的な長さがふたつあるわけで、唯一の特徴的な長さの存在を前提としてなされたスケリングの議論は成立しないのである。

それでは、ピークから遠くはなれた高波数領域ではどうであろうか。

通常の相分離後期過程において、この図のように構造因子を波数に対して両対数プロットした場合の高波数極限での傾き α

$$S(q, t) \sim q^{-\alpha} \quad (q \gg q_p)$$

は、Porod 則 ((2.23) 式) から一定値をとる。(2.23) 式の D は Fourier 変換がおこなわれる次元だから、本研究のような擬二次元系でも $D = 2$ としてよい。すなわち、Porod 則があたえる指数は 3 である。

しかし、ここでは α 自体が変化している。その変化の様子を時間に対してプロットしたのが図 6.23(a)、周期代表構造因子 $S_n(q)$ に対応する値 α_n を n に対してプロットしたのが図 6.23(b) である。

図 6.23(a) から分かるように、温度が高くなると、ある時間おくれをとらなると α は大きくなる傾向がある。 α は表面の粗さをあらわす指標と考えられるので、これは、昇温時にふたつの相の界面が不安定になることをしめしていると考えられる。この効果は、粗大化が進み界面が減少

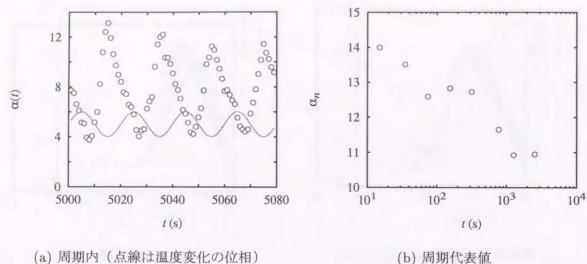


図 6.24: 非対称組成の粗大化領域 (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$, $T_1 = 0.5^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) でのパラメータ α の時間変化

してくほど構造因子に影響しなくなるから、 n が大きくなるほど α_n が減少するのはもともとである。

事実、 α_n の値は n が大きくなると Porod 則が予言する値 3 に漸近しているようにも見える。しかし、通常のスピノーダル分解の解析の際に 4.2.3 節で論じたように、デジタル画像解析法で構造因子のかたちを調べるのは困難である。したがって、これだけのデータから α の絶対的な値について議論することはできない。

パラメータ α に関する同様な解析を非対象組成での PSD(OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$, $T_1 = 0.5^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$) に対しておこなった結果が図 6.24 である。ここでは、温度の低下時に $\alpha(t)$ が増大しているのがわかる。温度の低下時には、小さなドロップレット構造に起因するピークが高波数領域に形成される。そのピークの裾野がかぶってくるために温度低下時に $\alpha(t)$ の値が増加するのであろう。周期がすすんでくると、大きな構造のピークが大きくなって小さいピークの影響が低下する。そのため、 α_n はこの場合にも n とともに減少すると考えられる。これは、図 6.24(b) にしめす実験結果と合致する。

6.9 動的な相図

6.9.1 動的な相のあいだの相転移

6.4.2 節でのべたように、種々の条件を変えて粗大化相と周期相との「相転移」温度 $T_*(T_1, p)$ を測定することで、これまでの相図の概念を拡張した「動的な相図」をかくことができる。

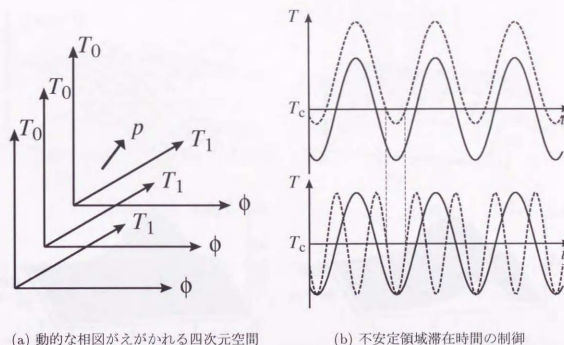


図 6.25: 周期的スピノーダル分解における動的な相図

圧力は 1 気圧に保つとすると、通常の二成分系の相図での独立変数は組成 ϕ と温度 T である。したがって、相図は二次元の $\phi - T$ 空間にえがかれることになる。

一方、周期的スピノーダル分解の動的な相図の場合、組成 ϕ 、中心温度 T_0 、温度振動の振幅 T_1 、周期 p の四つが独立変数としてあげられる。すなわち、「動的な相図」は、 $\phi - T_0 - T_1 - p$ 空間という四次元空間にえがかれることになる (図 6.25(a))。これらの変数を変えてやることにより系の状態は様々に変化する。たとえば、一周期あたりの不安定領域滞在時間をみじくする方法には、中心温度を上げてやる方法と、周期をみじくする方法とがある (図 6.25(b))。

しかし、これらすべての変数を変化させ、四次元空間に相図をかくのは莫大な労力がかかる。そこで、本研究ではこのような研究の手始めとして、 ϕ と T_0 のみを変化させ、他の変数は一定にして ($T_1 = 1.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$)、相図をかくことを試みた。

そのためには、各組成 ϕ で相転移温度 $T_*(1.0^\circ\text{C}, 10\text{ s})$ をもとめる必要がある。この作業は実際には、実空間でパターンの時間発展を観察することによって行なった。しかし、ここでは、ある非対称な組成 (OCL 2000 / OS 1000 (40/60)) について、 T_0 を変化させたときの $S_n(q)$ の n 依存性の変化の様子を見てみる。

図 6.26 の (a), (b), (c) にそれぞれ $T_1 = 136.5^\circ\text{C}$, 135.5°C , 134.5°C での $S_n(q)$ の挙動をしめす。これらのグラフにはひとつしかピークがないようにみえる。これは、おおきな構造に対応す

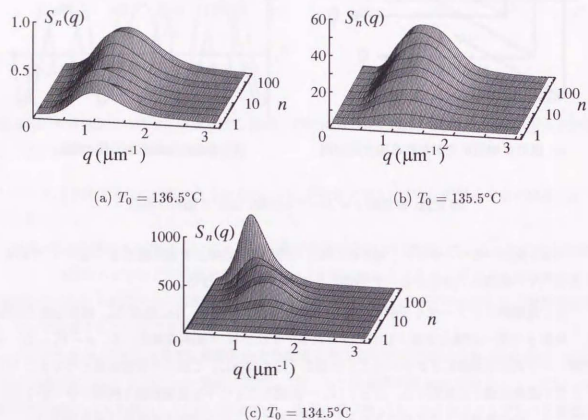


図 6.26: T_0 の変化による $S_n(q)$ の挙動の変化 (OCL 2000 / OS 1000 (40/60), $T_1 = 1.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$)

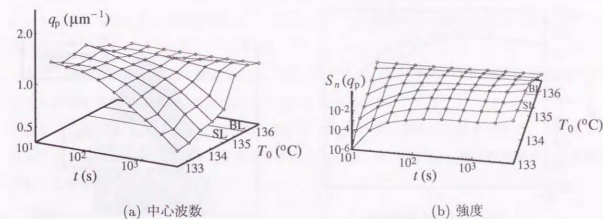


図 6.27: 周期代表構造因子のピーク位置・強度の中心温度依存性 (OCL 2000 / OS 1000 (40/60), $T_1 = 1.0^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ s}$). 図中にしめした BL はバイノーダル温度 SL はスピノーダル温度。

るピークにくらべて小さい構造に対応するピークがあまり小さく、分離が不可能なためである。したがって、ここでは大きなドロップレットに対応するピークだけが見えていると考えてよい。

$T_0 = 136.5^\circ\text{C}$ (図 6.26(a)) では、初期にピーク強度が増加するものの、すぐに飽和する。そして、あとは $S_n(q)$ のかたちは変化しない。ここでは、系は周期状態にあることになる。

一方、 $T_0 = 134.5^\circ\text{C}$ (図 6.26(c)) になると、 $S_n(q)$ のピークは、 n の増加とともに中心波数を減少させながら強度をましてゆく。ここでは、系は粗大化領域にあるわけである。

両者の中間の $T_0 = 135.5^\circ\text{C}$ (図 6.26(b)) では、 $S_n(q)$ のピークの強度は増加しているものの、中心波数が動いているように見えない。6.8.4 節で議論したように、非対称組成の PSD では、初期には粗大化構造に対応するピークの波数も時間変化しない。ここでは、この平坦な領域が観察されていると思われる。この平坦部は、動的相転移温度 $T_c^*(T_1, p)$ に近いほど長いので、 $T_0 = 134.4^\circ\text{C}$ ではほとんど見えないこの時間領域がここでは測定時間の全体をおおいつくしているわけである。すなわち、ここは相転移点に非常にちかい粗大化領域と考えられる。

以上のような測定から、周期代表構造因子の粗大化構造に対応するピークの波数 q_p および強度 $S_n(q_p)$ の時間変化 (実際には n 依存性) を抽出し、中心温度 T_0 に対して三次元表示したのが図 6.27 である。

高温では q_p , $S_n(q_p)$ も時間変化しない。しかし、 T_0 が下がってくると、時間とともに q_p は低下し $S_n(q_p)$ は上昇するようになる。その境界が相転移点 $T_c^*(T_1, p)$ である。図から分かるように、 $T_c^*(T_1, p)$ はバイノーダル温度 (図中 BL) とスピノーダル温度 (図中 SL) の間にある。

$T_c^*(T_1, p)$ から少しひくいだけの温度では、 t (あるいは n) が小さいところで q_p が平坦になっている。しかし、さらに温度を下げてゆくと、この平坦な時間領域は次第にせまくなってゆく。こ

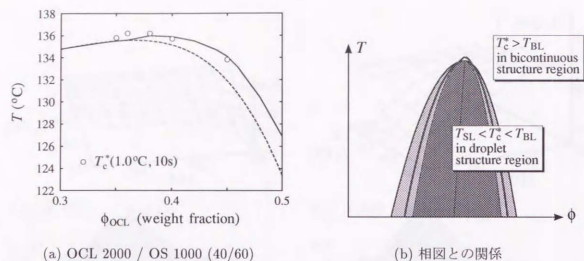


図 6.28: 動的な相図

ここではまだ見えていないが、この領域がなくなる T_0 が PSD の「スピノーダル温度」とであると考えられる。

6.9.2 動的な相図

さまざまな組成に対して $T_c^*(1.0^\circ\text{C}, 10\text{s})$ を測定することで得られた動的な相図を図 6.28(a) にしめす。測定した組成が OS が小数相となる領域にかざられているのは、OCL の方がガラスによりぬれやすい物質だからである。OCL を多く含むドロップレットが生じるとぬれ相の形成が起き、構造形成が非常に複雑になる。2.5.3 節でものべたように、このような系をしらべることは、PSD による構造形成をはじめて調べる本研究には適当でない。

この相図から分かるように、非対称組成では動的な相転移温度はバイノーダル温度 T_{BL} とスピノーダル温度 T_{SL} のあいだにある (図 6.27 の例でもそうであった)。一方、対称組成付近では、この温度はバイノーダル温度より高くなる。実空間の画像と比較検討してみると、具体的には相分離構造の形態がこの両者をへだてている。ドロップレット構造では $T_{SL} < T_c^*(T_1, p) < T_{BL}$ であり、双連結構造では $T_c^*(T_1, p) > T_{BL}$ となるのである (図 6.28(b))。

6.9.3 昇温時の引力相互作用

動的な相図のこのような挙動を理解するには、2.5.6 節で紹介した引力相互作用を考慮する必要がある。系の温度が変化すると、ドロップレット (あるいは双連結構造) の内外の局所平衡組成が変化する。拡散が間に合わなければドロップレット間に引力相互作用がはたらくことになる。この相互作用は、昇温時にも降温時にも作用する。しかし、高温時には、ドロップレットの内外が

いずれも不安定になって相分離するため、ドロップレット外部の組成勾配はあたらしいドロップレットの密度勾配によって吸収される。したがって、この機構による相互作用ははたらくことになる。

さて、動的な相図の解釈に重要なのは、2.5.6 節でものべたように、この相互作用はドロップレットが密に存在するほどつよはたらくということである。

また、これ以外に、2.5.7 節で紹介した見かけ上の引力相互作用も考慮すべきで、これまたドロップレット密度が高いほどつよく作用する。こちらは、ドロップレットの数が増加する降温時にむしろ有効であろう。

6.9.4 動的な相図の解釈

さて、ドロップレット間相互作用に関する以上の考察をふまえて、6.9.2 節でしめた動的な相図の挙動を解釈することを試みよう。

組成が非対称な場合に、動的な相転移温度がバイノーダル温度よりひくいのは理解しやすい。系が準安定領域と安定領域とを行き来している場合、低温期には核形成成長により系は粗大化する。エネルギー障壁を乗り越えることが必要のため、これは非常に遅い過程である。一方、高温期には通常の拡散過程で構造が消失していく。速度のこの非対称性のため、系は周期状態となると考えられるからである。

$T_c^*(T_1, p) > T_{SL}$ となるのも、やはり構造の発展と消失の速度の非対称性から理解される。

もし、PSD が相分離の初期過程によるものであったなら、相分離構造の低温時の発展と高温時の消失のいずれもが分子の拡散という同一の機構によって時間反転の対称性をともなうので、 $T_c^*(T_1, p)$ は T_{SL} と一致しなければならない。相分離中期過程に達する PSD では、非線形効果によりこの対称性がくずれ、両者が一致しなくなるというのが小貫による研究の成果のひとつであった。

本研究であつかった後期過程による PSD では、もちろん両者は一致する必要がない。低温期の構造形成は界面のダイナミクスが、高温期のその消失は分子の拡散が支配し、まったく機構がことなるからである。

非対称組成で PSD 下にある系を考えよう。周期 p のあいだで、系が安定領域・準安定領域・不安定領域にある時間をそれぞれ t_s , t_m , t_u とすれば

$$t_s = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_{BL}}{T_1} \right) p \quad (6.10)$$

$$t_m = \frac{1}{\pi} \left(\sin^{-1} \frac{T_0 - T_{SL}}{T_1} + \sin^{-1} \frac{T_0 - T_{BL}}{T_1} \right) p \quad (6.11)$$

$$t_u = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_{SL}}{T_1} \right) p. \quad (6.12)$$

一周期の中で系が安定領域にある時間 t_H と、不安定領域にはいつから安定領域にぬげるまでの時間 t_L は、これらの値をもちいて

$$t_H = t_s \quad (6.13)$$

$$t_L = t_u + \frac{1}{2} t_m \quad (6.14)$$

とあわせる。 t_L のあいだに形成された構造が t_H のあいだに消滅するかどうか、系がどちらの動的な相に属するかを決定する。

相分離の後期過程しか考えないものとするれば、低温期がおわったときのドロップレットの平均的な半径 R は、(2.10) 式より

$$R \sim at_L^{\frac{1}{3}} \quad (6.15)$$

$$a = \left(\frac{12k_B T v}{5\pi\eta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.16)$$

のようにあたえられる。したがって、ドロップレットが高温期に拡散により消滅するには

$$t_r \sim \frac{R^2}{D_c} \sim \frac{a^2}{D_c} t_L^{\frac{2}{3}} \quad (6.17)$$

程度の時間がかかることになる。

さて、系が周期状態にある条件は

$$t_r < t_H \quad (6.18)$$

とかける。この条件に (6.13)、(6.14)、(6.17) の各式を代入することで

$$\frac{D_c p^{\frac{1}{3}}}{a^2} > \left(t_u + \frac{1}{2} t_m \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6.19)$$

なる安定条件がえられる。(6.10)、(6.11)、(6.12) の各式をもちいると、この条件は

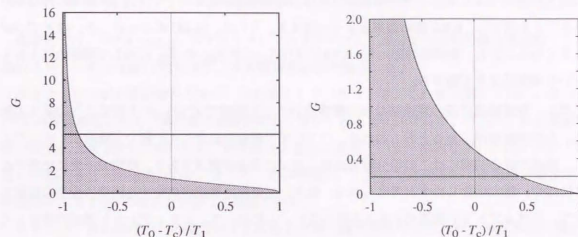
$$\frac{D_c p^{\frac{1}{3}}}{a^2} > \frac{\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin^{-1} \frac{T_0 - T_{BL}}{T_1} + \sin^{-1} \frac{T_0 - T_{SL}}{T_1} \right) \right]^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_{BL}}{T_1}} \quad (6.20)$$

とあわせる。

この条件の評価はむずかしいので、とりあえず $T_{BL} = T_{SL} = T_c$ として

$$\frac{D_c p^{\frac{1}{3}}}{a^2} > G \left(\frac{T_0 - T_c}{T_1} \right) \quad (6.21)$$

$$G \left(\frac{T_0 - T_c}{T_1} \right) \equiv \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_c}{T_1} \right)^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_c}{T_1}} \quad (6.22)$$



(a) 非対称組成

(b) 対称組成付近

図 6.29: 系の安定条件 (実線でしめした G の値は、 $t = 10$ s のときのもの)

なる条件を吟味してみる。

G の関数形は図 6.29(a) のようになる。図中で灰色にぬりつぶしてある領域が「不安定」領域であり、ここで系の周期を越えた粗大化がおこる。当然ながら、 G の値によらず、系は $T_0 \geq T_c + T_1$ では周期状態に、 $T_0 \leq T_c - T_1$ では粗大化状態になる。

一方、(5.4) 式と (6.16) 式より

$$\frac{D_c}{a^2} = \frac{1}{6\zeta} \left(\frac{25k_B T_0}{144\pi\eta v^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.23)$$

となる。例として、図 6.13 の写真の場合をもちい、 $\phi = 0.365$ 、 $T_0 = 135.2^\circ\text{C}$ 、 $v = 0.3$ とする。また、図 3.4(a) より $\eta = 0.081$ Pa s とみつめる。さらに、図 4.5(b) にしめした対称組成付近のスピノーダル分解におけるピーク波数の時間依存性で $q_p \propto t^{-1}$ となる領域の定数項を (2.20) 式と比較することにより、 $2\pi\eta/B\sigma = 6.65 \times 10^6 \text{ m}^{-1}\text{s}$ となり、ここから $\sigma = 1.91 \times 10^{-6} \text{ Nm}^{-1}$ という値がえられる。これと (2.17) 式から、相間長 ξ は 24.1 nm とみつめることができる。以上の値を (6.23) 式に代入して (6.22) 式と比較すると、系の安定条件は $G > 2.4(p\zeta)^{1/3}$ ということになる。ただし、(6.16) 式の評価の際には $T = T_0$ とした。

本研究では $p \sim 10$ s で実験を行なっていることを考えると ($p = 10$ s のときには、 $G > 5.2$ が安定条件)、図 6.29 から分かるように、これは $T_c^* < T_c$ であることをあらわす。 T_c と実際の T_{BL} や T_{SL} との関係が複雑であるためはつきりとはいえない。しかし、 $T_{SL} < T_c^*(T_1, p) < T_{BL}$ なる実験結果をこれは比較的よく説明する。

ただし、以上の議論以外にも 6.9.3 節で検討したドロップレット間の引力相互作用を考慮する必要がある。その存在は動的な相転移温度を引き上げているであろう。組成が対称に近いほどこれ

らの相互作用が小さくなると考えられることは、対称組成に近いほど $T_c^*(T_1, p)$ が上に押し上げられることを意味し、6.9.2 節の結果とよく一致する。さらに、(6.23) 式で v が小さいほど D_c/a^2 が大きくなることも、組成が対称にちかいほど $T_c^*(T_1, p)$ が T_{BL} や T_{SL} に対して相対的に上昇するという実験結果を支持する。

ただし、対称組成付近の双連結な相分離構造が生じる領域で $T_c^*(T_1, p)$ となることの最大の理由は、その形態自体にあるとおもわれる。(2.20) 式で理論を紹介し 4.1 節で実験的にしめたように、構造形成の初期にはこの相分離構造は三次元の双連結構造であり、時間の一乗に比例する非常にはやい粗大化をしめすと考えられる。他方、高温期に構造が消失する機構は分子の拡散であって、ドロップレット構造のときとかわらない。したがって、ドロップレット構造の場合とくらべ、動的相転移温度が高くなる傾向があるとおもわれるのである。

対称組成付近で三次元双連結構造が形成されている場合、(6.19) 式に対応する安定条件を (2.20) 式をもちいてもとめると

$$\left(\frac{\eta}{B\sigma}\right)^2 D_c t_s > \left(t_u + \frac{1}{2}t_m\right)^2 \quad (6.24)$$

となる。非対称組成の場合と同様に、(6.10)、(6.11)、(6.12) の各式をもちいと、この条件は

$$\left(\frac{\eta}{B\sigma}\right)^2 \frac{D_c}{p} > \frac{\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin^{-1} \frac{T_0 - T_{BL}}{T_1} + \sin^{-1} \frac{T_0 - T_{SL}}{T_1}\right)\right]^2}{\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_{BL}}{T_1}} \quad (6.25)$$

とあらわされる。ここでやはり $T_{BL} = T_{SL} = T_c$ (対称組成付近では T_{SL} は T_{BL} に非常にちかいです) のので、この仮定はそれほど不自然ではない) とおけば、この条件は

$$\left(\frac{\eta}{B\sigma}\right)^2 \frac{D_c}{p} > G \left(\frac{T_0 - T_c}{T_1}\right) \quad (6.26)$$

$$G \left(\frac{T_0 - T_c}{T_1}\right) \equiv \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_c}{T_1}\right)^2}{\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{T_0 - T_c}{T_1}} \quad (6.27)$$

と書ける。この場合の G の関数形は図 6.29(b) のようになる。先ほどとおなじ数値をもちい、さらに $D_c \sim 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ とすると、 $pG > 1 \text{ s}$ が安定条件となる。本研究では $p \sim 10 \text{ s}$ で実験をおこなっているから ($p = 10 \text{ s}$ のときには、 $G > 0.1$ が安定条件)、これはすなわち T がスピノーダル線にすこしかかっただけで系が粗大化領域にはいることをあらわしている) と解釈できる。

このように、動的な相図の挙動は半定量的な議論からも理解される。(6.20) 式と (6.25) 式の左辺の p 依存性のちがいが目につく。温度変動の周期を長くすることで、動的な相図の静的な相図からのずれを大きくすることができると予想される。さまざまな周期での周期的スピノーダル分解の実験を系統的に行なうことにより、以上のような議論の正当性が検証できるであろう。

6.10 周期的スピノーダル分解の研究のまとめ

本研究では、スチレンと ϵ -カプロラク톤のオリゴマー二成分系での相分離後期過程による周期的スピノーダル分解 (PSD) をデジタル画像解析法で測定した。

ダイナミクスがおそいオリゴマー二成分系をもちいることで、これまで測定されていなかった PSD の素過程をとらえ、実空間と波数空間とで解析することに成功した。さらに、相分離後期過程の反復による PSD においても、周期領域と粗大化領域という「動的な相」のあいだの「相転移」がおこることが確認された。そして、その機構が、これまで研究されてきた相分離初期・中期過程による PSD の場合と比較して議論された。

とりわけ、対称組成からの組成のずれに応じた相分離の機構やクラスター相互作用の違いが、PSD 後の系の時間発展におおきく影響することがしめされた。

本研究では PSD の「動的な相図」を実験的に作成することにはじめて成功し、その挙動が議論された。動的な相図の「バイノーダル線」は、非対称組成では通常のバイノーダル線とスピノーダル線の間にあり、対称組成付近ではバイノーダル線よりも高温になる。その境界は、相分離構造のドロップレット型と双連結型との境界と一致する。この事実、相分離パターンによる粗大化の速度のちがいと、昇温時のクラスター間の引力相互作用によって説明された。

第7章

本研究のまとめ

本研究では「自由エネルギーの変化自体は系の時間発展にどう影響するのか」との新しい問題意識のもとに、相分離の過程の途中で系の温度を変化させる多重クエンチのもとでの系の時間発展に関する研究をおこなった。試料には、 ϵ -カプロラクトンとスチレンのオリゴマー二成分系をもちい、解析はデジタル画像解析法によった。

まず、多重クエンチの素過程というべき二重クエンチの実験をおこなった。いちど温度クエンチしてあるていど構造が粗大化した系でもういちど温度クエンチをおこなうと、ふたつの相の双方が不安定になり、相分離構造の中にさらに微細な相分離構造が形成される。とりわけ、一回目のクエンチでできた大きなドロップレットのなかの構造変化をくわしく研究し、粗大化と蒸発-凝縮過程の競合にともなって、その過程が三つの時間領域に分けられることをみいだした。

もうひとつのクエンチ様式として、周期的温度変動下での相分離（周期的スピノーダル分解、PSD）の実験をおこなった。温度を $T = T_0 + T_1 \sin(2\pi t/p)$ のように変化させ、系が安定状態と不安定状態とを交互にとるようにするというものである。このとき、 $T_0 > T_c^*(T_1, p)$ では系は周期状態にあり、 $T_0 < T_c^*(T_1, p)$ で大局的な粗大化が進行するような、動的な意味でのあたらしい「相」の間の「相転移温度」 $T_c^*(T_1, p)$ の存在が予想される。

本研究では、相分離後期過程の反復による PSD でこのような「動的な相のあいだの相転移」をはじめて確認した。そして、この「動的な相」の「相図」を作成することに成功した。さらに、オリゴマー二成分系のダイナミクスのおそさを利用して、PSD の素過程をとらえた。その過程は、波数空間ばかりでなく実空間の情報もえられるデジタル画像解析法の利点をいかして詳細に研究された。

研究の結果、PSD の粗大化領域におけるパターン形成は、試料の組成におおきく依存することがわかった。その知見にもとづいて、動的な相図の挙動が議論された。

第8章

謝辞

まず、本研究のすべての面にわたり、懇切丁寧に御指導下さった田中肇助教授に感謝いたします。

田中研究室の山本潤助手には、とりわけ温度制御系の作製の際にいろいろお教えねがいました。また、同修士課程一年の仲西洋平君は試料の粘性を測定してくださいました。画像解析系を共同利用していた修士課程二年の舛田紀子さんには、研究の最終局面で無理をいって時間をゆずっていただきました。本研究に直接協力くださったこれらの方々に感謝します。

高木堅志郎教授および高木研究室の酒井啓司助手からは、輪講の際をはじめとさまざまな機会に貴重な意見を頂戴いたしました。

田中研究室で博士課程を昨年おえられた三浦俊明さん、および高木研究室でやはり博士課程を昨年修了された松岡辰郎さんには、データの解析法や計算機の利用法について、いろいろ教えていただきました。

田中研究室の博士課程二年の曾根原剛志君、修士課程二年の若尾泰通君、修士課程一年の安川正洋君、高木研究室博士課程一年の服部浩一郎君、修士課程一年の椎原英明君、高木研究室で修士課程を一昨年におえられた菊池啓記君とは、研究に関して、またまったく関係のない話題で、有益な会話をたのしむことができました。

そのほか、さまざまな面で協力くださった、大野正弘助教授、李孝雄助手、技術官の小久保旭さん、委託研究員の徳井孝昭さんおよび川名真君、昨年まで技術官をなさっていた酒井春江さんに感謝の意をあらわしておきたいと思います。

付録 A

二次元のドロップレット構造の粗大化

本研究のように二枚のガラス板ではさんだ薄いプレバカートをもちいる場合、系を三次元系とはみなせないことがある。ガラスにぬれにくい相が小教相となってドロップレットを形成する場合、ドロップレットは二枚のガラスから等距離の面付近にあつまり、かなり理想的な二次元系を構成するものと期待される。ただし、この場合、ドロップレットはやはり球であるから、その半径は体積の三分の一乗に比例する。この意味で、こうした系は本当の二次元系ではなく、擬二次元系ともいうべきものである。以下では、このような擬二次元のドロップレット構造の粗大化の過程を、Siggia[14]による三次元の場合の議論にしたがって論ずる。

二枚のガラス板からの等距離面に二次元の座標系をとる。すべてのドロップレットは、この面上に中心をもつ球であるものとする。いま、原点に半径 a_1 のドロップレットが存在するものとしよう。それ以外のドロップレットは、すべて半径 a_2 をもち、密度 $n(r)$ (r は原点からの距離) で分布しているものとする。

いま、とりあえず原点のドロップレットは動かないものとし、他のドロップレットが Brown 運動 (拡散係数 D_2) により衝突してくる効果のみを考える。距離 $a_1 + a_2$ まで接近してきたドロップレットは衝突して吸収されてしまうから

$$n(a_1 + a_2) = 0. \quad (1.1)$$

一方、原点からある程度の距離 (b とする) 離れば、ドロップレット密度は平均値にあるとしてよいであろう:

$$n(b) = n_2. \quad (1.2)$$

境界条件 (1.1), (1.2) のもとで二次元の拡散方程式をとけば、ドロップレット分布 $n(r)$ がもとめられる。特に、定常状態を仮定してよければ

$$\frac{d}{dr} \left[r \frac{dn(r)}{dr} \right] = 0 \quad (1.3)$$

となって、

$$n(r) = \frac{n_2 \ln r}{r \ln \frac{b}{a_1+a_2}} - \frac{n_2 \ln(a_1+a_2)}{\ln \frac{b}{a_1+a_2}} \quad (1.4)$$

なる分布がえられる。

よって、単位時間あたりに原点のドロップレットが経験する衝突の回数 I は、

$$I = 2\pi(a_1+a_2)D_2 \left[\frac{dn(r)}{dr} \right]_{r=a_1+a_2} = \frac{2\pi D_2 n_2}{\ln \frac{b}{a_1+a_2}} \quad (1.5)$$

となる。原点のドロップレットが拡散係数 D_1 で Brown 運動することまで考慮すると、この式は

$$I = \frac{2\pi(D_1+D_2)n_1n_2}{\ln \frac{b}{a_1+a_2}} \quad (1.6)$$

とすべきである。ただし、 n_1 は、半径 a_1 のドロップレットの密度である。さらに、 $a_1 = a_2 = a$ 、 $D_1 = D_2 = D$ とすれば

$$I = \frac{4\pi D n^2}{\ln \frac{b}{2a}} \quad (1.7)$$

なる結果がえられる。

さて、いま考えているように、粘度 η があまり違わない二つの流体のうち一方がドロップレットを形成している場合には

$$D = \frac{k_B T}{5\pi\eta a} \quad (1.8)$$

なる関係が成立し、

$$f \equiv Da = \frac{k_B T}{5\pi\eta} \quad (1.9)$$

は a によらない定数となる。よって、(1.7) 式は最終的に

$$I = \frac{4\pi f n^2}{a \ln \frac{b}{2a}} \quad (1.10)$$

とかける。

さて、 $n(r)$ は微分方程式

$$\frac{dn}{dt} = -I \quad (1.11)$$

にしたがう。ここで、小数相の体積分率を v とすると

$$\frac{4\pi}{3} a^3 n = v d \quad (1.12)$$

なる関係があることに注意し、(1.10) 式をもちいれれば、 a の時間発展を記述する微分方程式

$$\frac{da}{dt} = \frac{f v d}{a^3 \ln \frac{b}{2a}} \quad (1.13)$$

がえられる。

この方程式はそのままでは解けないので、ドロップレット密度がたかい極限とひくい極限とで近似的な挙動をしらべることにする。

ドロップレットがじゅうぶん密に存在しているときには

$$b \simeq 2a + \delta_a \quad (\delta_a \ll a) \quad (1.14)$$

と近似できて、式(1.13)は

$$\frac{da}{dt} = \frac{2fvd}{\delta_a a^2} \quad (1.15)$$

となり、

$$a = \left(\frac{2fvd}{3\delta_a} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{2k_B T v d}{15\pi\eta\delta_a} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (1.16)$$

のように解がもとまる。

一方、ドロップレットがじゅうぶん疎なときには、 $b \gg a$ より

$$\ln \frac{b}{2a} \sim B \quad (\text{一定}) \quad (1.17)$$

と近似でき、式(1.13)は

$$\frac{da}{dt} = \frac{fvd}{Ba^3} \quad (1.18)$$

となって、

$$a = \left(\frac{fvd}{4B} \right)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{k_B T v d}{20\pi\eta B} \right)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{4}} \quad (1.19)$$

なる関係がえられる。

結局、擬二次元のドロップレット構造では、組成が比較的対称にちかくドロップレットが密に存在するときには系は $a \sim t^{1/3}$ のように粗大化し、組成がより非対称になると冪の指数が減少して最終的には $1/4$ にちかづくこと予想される。

付録 B

二次元の双連結構造の粗大化

相分離後期過程で双連結な構造がみられる場合、管のふとさ a が試料の厚さ d にくらべて小さければ系を三次元系とみなすことができる。しかし、 $a > d$ になると擬二次元系としての取りあつかいが必要になる。ここでは、Siggia[14] による三次元流体管に関する議論にならって、このような場合の系の特徴的な長さの時間依存性を議論する。

擬二次元双連結構造は、実際には、ガラスにぬれやすい相が海となり、ぬれにくい相がその中で平たく押しつぶされた三次元流体管をつくる構造であると考えられる。管は界面張力を最小にしようとするから、その断面は長半径 a の楕円であると考えてよい。

さらに、その短半径を b とすると、断面の周囲長 L は、

$$L = \int_0^{2\pi} \sqrt{a^2 \cos^2 \theta + b^2 \sin^2 \theta} d\theta = 4aE\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2.1)$$

であたえられる。ただし、 $E(k)$ は第二種完全楕円積分

$$E(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta \quad (2.2)$$

であり、

$$E'(k) = E(\sqrt{1 - k^2}) \quad (2.3)$$

$$E''(k) = \frac{k}{1 - k^2} E(k) \quad (2.4)$$

$$E(k) = \frac{\pi}{2} \left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 k^2 - \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right) \frac{k^4}{3} - \dots - \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \frac{k^{2n}}{2n-1} - \dots \right] \quad (2.5)$$

のような性質をもつ。

ここで管はじゅうぶんに平たい

$$r \equiv \frac{b}{a} \ll 1 \quad (2.6)$$

とすると、

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial a} &= 4E'(r) - 4rE''(r) = 4E(\sqrt{1-r^2}) + \frac{4r^2}{1-r^2}E(r) \\ &= 4E(1) + 2(\pi - E'(1))r^2 + O(r^4) \\ &= 4 + \pi r^2 + O(r^4)\end{aligned}\quad (2.7)$$

となる。

一方、流体管の断面積 A は

$$A = \pi ab \quad (2.8)$$

であたえられる。

さて、管の表面張力（ふたつの相のあいだの界面張力） σ を管内の圧力 p がささえていることから、力学的なつりあいの条件

$$p \frac{\partial A}{\partial a} = \sigma \frac{\partial L}{\partial a} \quad (2.9)$$

が成立しなければならない。

この式に式 2.7, 2.8 を代入して、 p について解くと、

$$p = \frac{\sigma}{\pi b} \left[4 + \pi r^2 + O(r^4) \right] \simeq \sigma \left[\frac{4}{\pi b} + \frac{b}{a^2} \right] \quad (2.10)$$

なる関係がえられる。

したがって、 z 軸方向に垂直におかれた二枚のガラス板の間で x 軸方向にむかっている流体管に、いま波長 l 程度の長軸半径ののゆらぎが生じたものとする、それによって

$$\frac{dp}{dx} \sim \frac{\sigma b}{a^2 l} \quad (2.11)$$

程度の圧力勾配が発生する。その結果生じる流れの流速は

$$v(z) = -\frac{a^2 - z^2}{4\eta} \frac{dp}{dx} = -\frac{\sigma b(a^2 - z^2)}{4\eta a^2 l} \quad (2.12)$$

とみつもられる。ただし、Poiseuille 流を仮定し、流体管が薄いため短軸の長さ方向のみが流速に影響するとした。

よって、管を単位時間に通過する体積は

$$Q = -2a \int_{-b}^b v(z) dz = \frac{2\sigma b^4}{3\eta a l} \quad (2.13)$$

となる。ここで、

$$Q/A \sim a/t \quad (2.14)$$

$$l \sim b \quad (2.15)$$

のようにみつもれるから、系の特徴的な長さ a は

$$a^3 \sim \frac{2\sigma b^2}{3\eta} t \quad (2.16)$$

のように時間の三分の一乗に比例して大きくなってゆくことがわかる。

付録 C

本文中に掲載しなかったデータ

本文に掲載しなかったデータを以下に載せておく。各データに対応する記述は本文中にある。



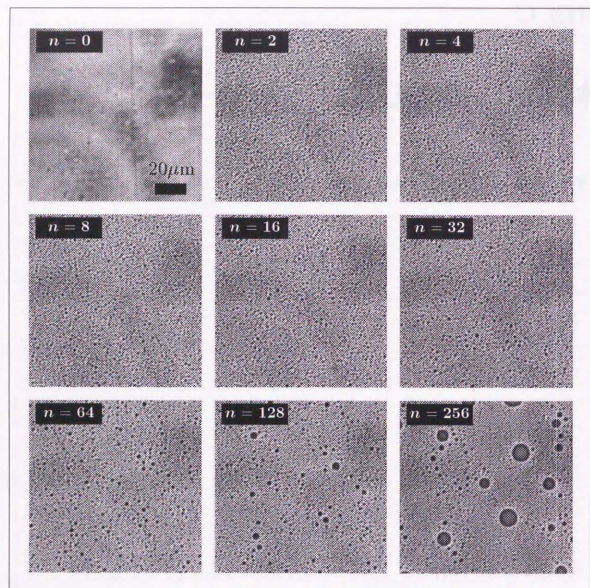


図 3.1: 非対称組成 ($T_0 < T_c^*$) での PSD (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 135.6^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$, $t_m = 15\text{ s}$)

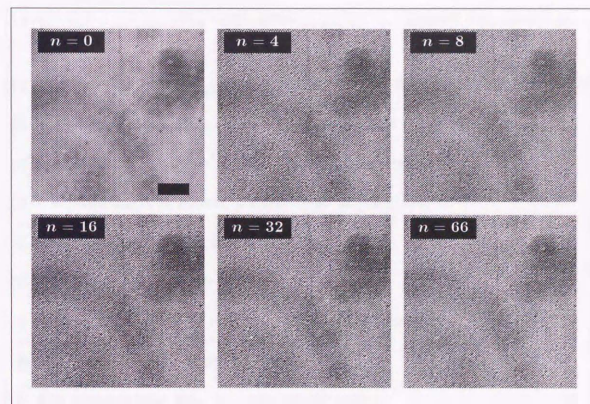


図 3.2: 非対称組成 ($T_0 < T_c^*$) での PSD (OCL 2000 / OS 1000 (36.5/63.5), $T_0 = 137.1^\circ\text{C}$, $T_1 = 2.0^\circ\text{C}$, $p = 20\text{ s}$, $t_m = 15\text{ s}$)

参考文献

- [1] 土井 正男、小貫 明、『高分子物理-相転移ダイナミクス』(岩波講座 現代の物理学 19)、岩波書店 (1992).
- [2] W. グブハルト、U. クライ、好村 滋洋 訳、『相転移と臨界現象』(物理学叢書 62)、吉岡書店
- [3] B. J. Cherayil and K. F. Freed, *Macromolecules* **21**, 3204 (1988).
- [4] F. S. Bates and P. Wiltzius, *J. Chem. Phys.* **91**, 3259 (1989).
- [5] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [6] H. E. Cook, *Acta Met.* **18**, 297 (1970).
- [7] J. S. Langer, *Ann. Phys. (N. Y.)* **65**, 53 (1971).
- [8] K. Kawasaki and T. Ohta, *Prog. Theor. Phys.* **59**, 362 (1978).
- [9] D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **34**, 7845 (1986).
- [10] Y. Oono and S. Puri, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 836 (1987).
- [11] Y. Oono and S. Puri, *Phys. Rev. A* **38**, 434 (1988).
- [12] A. Shinozaki and Y. Oono, *Phys. Rev. E* **48**, 2622 (1993).
- [13] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [14] E. D. Siggia, *Phys. Rev. A* **20**, 595 (1979).
- [15] J. A. Marqusee and J. Ross, *J. Chem. Phys.* **80**, 536 (1984).
- [16] J. A. Marqusee, *J. Chem. Phys.* **81**, 976 (1984).
- [17] J. L. Lebowitz, J. Marro and M. H. Karlos, *Acta. Met.* **30**, 297 (1982).

- [18] H. Tanaka, Phys. Rev. Lett, to be published.
- [19] H. Tomita, Prog. Theor. Phys. **72**, 656 (1984).
- [20] H. Tomita, Prog. Theor. Phys. **75**, 482 (1986).
- [21] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).
- [22] H. Tanaka, Macromolecules **25**, 6377 (1992).
- [23] H. Tanaka, Phys. Rev. Lett, to be published.
- [24] P. D. de Gennes, Rev. Mod. Phys. **57**, 827 (1985).
- [25] A. J. Liu, D. J. Durian, E. Herbolzheimer, and S. A. Safran, Phys. Rev. Lett. **65**, 1897 (1990).
- [26] P. Wiltzius and A. Cumming, Phys. Rev. Lett. **66**, 3000 (1991).
- [27] H. Tanaka, Phys. Rev. Lett **70**, 53 (1993).
- [28] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press (1975).
- [29] 林 隆史、東京大学学位論文 (1992).
- [30] 小松 啓、応用物理 **60**, 1030 (1991).
- [31] 宝谷 紘一・木下 一彦 編、『限界を越える生物顕微鏡 — 見えないものを見る』(日本分光学会 測定法シリーズ 21)、学会出版センター (1991).
- [32] “SPIDER マニュアル”、協同システム開発 (1982).
- [33] H. Tanaka, Phys. Rev. E **47**, 2946 (1993).
- [34] M. Okada, K. D. Kwak, and T. Nose, Polym. J. **24**, 215 (1992).
- [35] 陣内 浩司・橋本 竹治、高分子学会予稿集 **41-4**, 1468 (1992).
- [36] A. Onuki, Prog. Theor. Phys. **66**, 1230 (1981).
- [37] A. Onuki, Prog. Theor. Phys. **67**, 768 (1982).
- [38] A. Onuki, Prog. Theor. Phys. **67**, 787 (1982).
- [39] A. Onuki, Phys. Rev. Lett. **48**, 753 (1982).

- [40] A. Onuki, Prog. Theor. Phys. **67**, 1740 (1982).
- [41] M. Joshua, J. V. Maher, and M. L. Goldburg, Phys. Rev. Lett. **51**, 196 (1983).
- [42] M. Joshua, M. L. Goldburg, and A. Onuki, Phys. Rev. Lett. **54**, 1175 (1985).

