

液薄膜の相分離現象におけるパターン解析

理学専攻・情報科学コース 佐藤里美

1 はじめに

相分離とは、一様な相が複数に分離する現象をいう。一般に相分離とは混合系の相分離のことを指し、物質の設計・開発するため長年注目されてきた [1]。

しかし一方で、混合系相分離とは異なる特殊なパターンを形成する相分離も存在する。この相分離は一成分からなる溶液における高さの相分離であり、基板からみた液面の高さが一定な相と、その一定な相より高く、また大きな曲率を示す相に分離するようなパターンが形成される。この相分離は溶液が撥水する様子によく似ており、液薄膜の撥水性はコーティング、塗料の塗り、接着剤など様々な分野への応用も期待できる。

本研究では、このような相分離についてシミュレーションで再現した。

2 相分離について

2.1 混合系の相分離

ふたつの溶液を混合して一様な溶液ができるならば、溶液の自由エネルギーは混合前より混合後の方が低くなっていなければならない。しかし図 1 に示すように、溶液の自由エネルギー関数 $g(\phi)$ が上に凸な部分 ($\partial^2 g / \partial^2 \phi < 0$) を持つ場合には、混合したことによってかえって自由エネルギーが増加することがある。このような場合には、混合後の均一溶液は安定でなく、溶液は濃度の異なるふたつの部分に分かれる。これを相分離という。相分離の結果、溶液は図 1 に示している濃度 ϕ_a の相と ϕ_b の相に分離する。

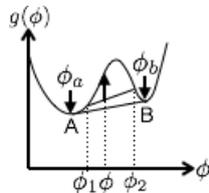


図 1: 濃度 ϕ_1 の溶液と濃度 ϕ_2 の溶液を混ぜ合わせ、濃度 ϕ の均一溶液を作ると自由エネルギーは矢印のように変化する。

2.2 本研究が対象とする相分離

本研究が対象とする相分離は、ひとつの成分からなる溶液における高さの相分離である。ここで、溶液の高さとはコーティングされた基板から液薄膜表面までの距離とする (図 2(a))。

この相分離における単位面積あたりの溶液の余剰分子間自由エネルギー ΔG は図 2(b) に示されている。関数 ΔG の形から、液薄膜は高さ $h = h_1$, $h = \infty$ の相に相分離をすることが分かる。しかしながら、実際には溶液の体積は保存しているため、溶液の高さが無限大になることはありえない。したがって $h = \infty$ となるはずの領域は一定な相の高さより高く、また曲率の大きい不安定な相となり、撥水によく似たパターンが

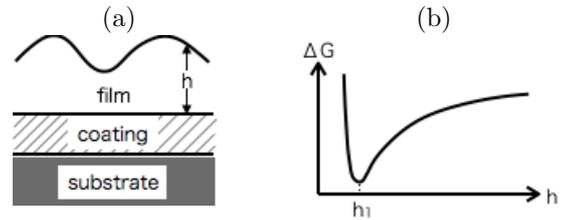


図 2: 模型図 (a) 基板上にある液薄膜, (b) 単位面積あたりの溶液の余剰分子間自由エネルギー ΔG 。

形成される。

3 液薄膜表面の時間発展モデル

本節では、本研究で用いている液薄膜の表面における時間発展モデルについて議論する。これは液薄膜の高さに依存する余剰分子間自由エネルギー $\Delta G(h)$ を考慮し、潤滑近似のもとで運動方程式を簡単化することによって得られる。液薄膜の高さに依存する流動性 $M(h) = h^3 / (3\mu)$ を用いると、保存系相分離のモデル方程式である Cahn-Hilliard 方程式は次のように書くことができる。

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{x}, t) = \vec{\nabla} \cdot \left\{ \frac{h^3}{3\mu} \vec{\nabla} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial h} - \gamma \nabla^2 h \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 γ は表面張力、 μ は粘性である。また上記では、すべての勾配は基板の平面上で取られている。また $\Delta G(h)$ に関しては次のように表される。

$$\Delta G = -\frac{A_c}{12\pi h^2} - \frac{A_s - A_c}{12\pi(h + \delta)^2} \quad (2)$$

ここで A_s と A_c はハマーカ一定数であり、ハマーカ一定数比 R により $A_c = RA_s$ と書ける。また δ はコーティングの厚さである。

パラメータを減らすため、方程式 (1) を次のように無次元化する。

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \vec{\nabla} \cdot \left[H^3 \vec{\nabla} \left\{ \frac{1}{3} \left(\frac{1-R}{(H+D)^3} + \frac{R}{H^3} \right) - \nabla^2 H \right\} \right] \quad (3)$$

このとき、液薄膜の高さ h , 基板に沿った座標 x , 時間 t , コーティングの厚さ δ はそれぞれ $H = (1/h_0)h$, $X = (|A_s|/2\pi\gamma h_0^4)^{1/2}x$, $T = (A_s^2/12\pi^2\mu\gamma h_0^5)t$, $D = (1/h_0)\delta$ とスケールされる。 h_0 は平均高さである。

4 シミュレーション結果

4.1 一次元

相分離中期・後期における液薄膜の様子を図 3 に示す。初期は熱力学的に不安定な状態になったことによる単なるゆらぎであるため割愛する。中期ではほぼ均一な高さを持つピークが密に連なるようになっている様子が観察できる。一方後期になると、ピーク同士が合体することで、高さが一定な低い領域と、曲

率が大きく、またピークの高さが不揃いな領域のふたつの相に分離している。

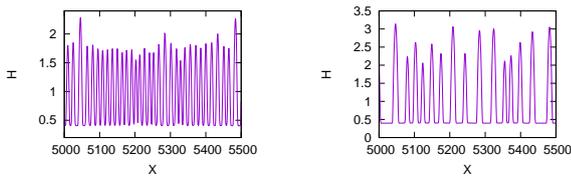


図 3: 一次元における相分離過程のスナップショット．左は中期 ($T = 400$)，右は後期 ($T = 5 \times 10^4$)．

結果をより定量的に評価するために、図 4 に示すようなピークの高さ分布、間隔分布、幅分布を用いる．中期と後期を比べてみると、三つのどの分布においても中期はばらつきや平均が小さく、後期は大きい値を示している．また特に中期においては、ある値が際だって高くなる傾向にある．したがって、中期ではピークの高さや間隔がほぼ均一になっているのに対して、後期では高さが様々なピークが比較的ランダムな間隔で存在していると評価できる．

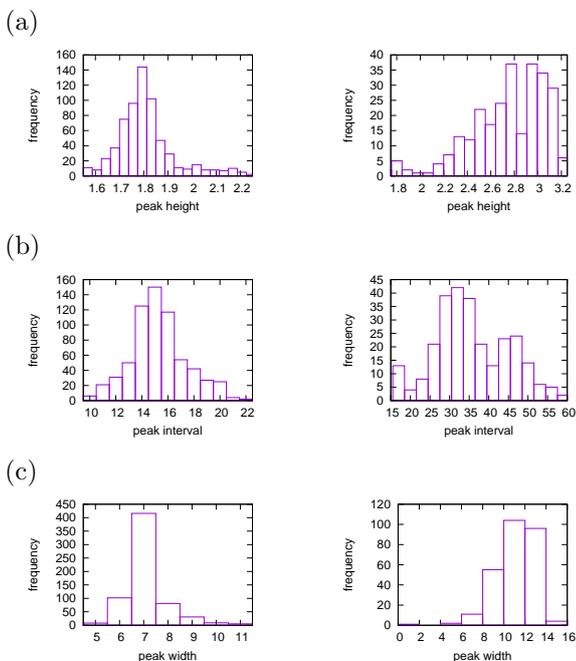


図 4: (a) 高さ分布，(b) 間隔分布，(c) 幅分布．左は中期 ($T = 400$)，右は後期 ($T = 5 \times 10^4$)．

またピーク数について、中期ではほとんど変化がみられない．これは溶液が準安定状態になるためであると考えられる．この要因として、初期から中期にかけて、全体の溶液が平衡高さ $h = h_1$ となるように移動していくことで安定になりやすくなったことが挙げられる．また初期と後期において、「減少メカニズムの違いにより、初期は $-1/4$ のべき乗で、後期は $-1/3$ のべき乗で減少する」とされている [2]．これは図 5 の結果と一致する．

4.2 二次元

図 6 はドメイン数の時間変化を示している．ここで、ドメインとは高さが $H > 1$ の領域のことである．

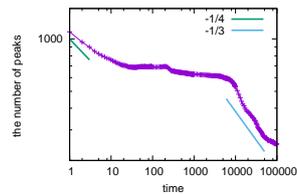


図 5: 一次元におけるピーク数の時間変化

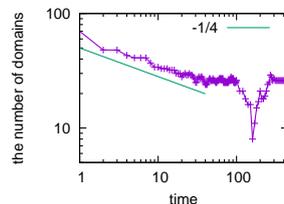


図 6: 二次元におけるドメイン数の時間変化

図 6 より、初期から中期への過渡期にドメイン数が急激に変化していることが分かる．この原因として、構造の転換が挙げられる．図 7 に示すように、液薄膜の構造は高さの高い領域が優勢である状態から、高さの低い領域が優勢である状態に変化している．したがって、初めはなだらかに広がっていた高さの高い領域が、次第に丘のような相になるために合体していき、その結果領域が分裂していったことでドメイン数が増加したと考えられる．

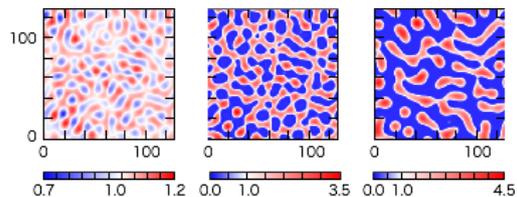


図 7: 過渡期におけるスナップショット．左から $T = 130$ ， $T = 190$ ， $T = 240$ ．

5 まとめ

相分離を起こす溶液において、液薄膜が撥水のような特別な挙動をする場合についてシミュレーションを行った．

その結果、中期は各ピークの高さや間隔がほぼ等しく、後期は様々な大きさのピークが比較的ランダムに存在していることが明らかとなった．また一次元においてはピークの個数が初期と後期に冪的に減少するが、二次元においては初期にしかその特徴が見られないという結果になった．

今後の課題としては、二次元のシミュレーションについて後期までのデータを取ることで、また系をより大きくすることが挙げられる．

参考文献

- [1] ソフトマター物理学入門，土井正男，岩波書店，2010
- [2] Rajesh Khanna, Narendra Kumar Agnihotri, Manish Vashishtha, Ashutosh Sharma, Prabhat K. Jaiswal, and Sanjay Puri, Phys. Rev. E **82**, 011601, (2010)