

対称的な性質を持つ壁の間に挟まれた 2 元混合系の相分離：バルク臨界点付近の Capillary transition

(京都大学理学研究科) 藪中 俊介、岡本 隆一、小貫 明

【はじめに】狭い空間に閉じ込められた流体の相挙動は、様々な系において調べられていて、その相挙動は、壁の形状、壁と分子の間の相互作用に大きく影響される事が分かっている。実際、壁と分子の相互作用により、多くの場合、気液系の液相や、二元混合系のうちの一成分が壁に選択的に吸着される。粒子溜めと平衡を保った状況では、壁に挟まれた流体では、外部の粒子溜めの化学ポテンシャルを変化させる（粒子溜めの中の壁の好まない成分の組成を増やす）事で、壁の好まない成分が壁の間に侵入する Capillary transition という一次相転移が起こる事が知られている。本研究では、Capillary transition 線付近での臨界流体の相分離を研究した。

【結果と考察】本研究では、臨界揺らぎによる繰り込みの効果を岡本、小貫によって最近提案された Local Functional theory を用いて取り込んで計算を行った。まず、平均組成を固定した上で 1 次元での平衡解を計算し、平均組成と化学ポテンシャルの関係を見ると、Capillary transition の臨界温度 T_c^{ca} 以下では Van der Waals loop が現れた。次に三次元計算で、Van der Waals loop の傾きが負である、スピノダル線の内側の領域に系を温度クエンチした。すると、初期には、壁に垂直な方向（横方向）に関して系はほぼ均一であるが、ある程度時間が経つと、横方向の揺らぎに関して、初期状態が不安定化し、相分離が起こり、壁の好まない成分の扁平なドメインが壁で挟まれた領域の中央に現れた。さらに、この相分離が流体効果によって加速されている事も確認した。

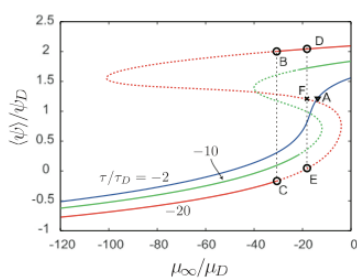


図 1：1 次元解から得られた、化学ポテンシャルと縦方向の組成の平均の関係。点線部分は、横方向の揺らぎに対し不安定である

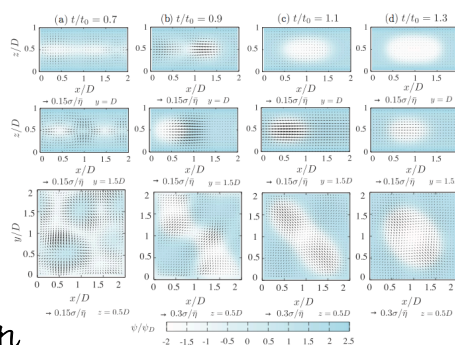


図 2：壁に挟まれた空間での相分離過程。色は組成場を表し、矢印が流れ場の大きさを示す。

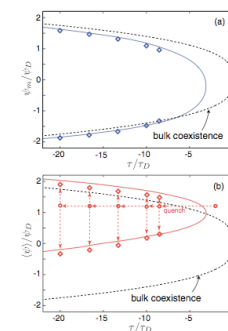


図 3：相分離状態の各ドメインでの、中央における組成、及び縦方向の平均の組成。一次元の平衡解から計算された共存線（赤、青の実線）の上に乗っている。

【参考文献】

- (1) R. Okamoto and A. Onuki, J. Chem. Phys. 136, 114704 (2012)
- (2) S. Yabunaka, R. Okamoto, and A. Onuki, Phys. Rev. E 87 032405 (2013).