数理解析研究所講究録
第1186巻 2001年 194-204



# 不規則外乱の影響を考慮した相転移現象のモデリング

山口大・工　石川 昌明 (Masaaki Ishikawa)
山口大・工　宮島 啓一 (Keiichi Miyajima)

## 1 緒言

一般に物質は与えられた温度，圧力，磁場等の環境のもとである平衡状態にあるがこれらの環境が変化するともとの平衡状態が不安定化して，物質のマクロ的状態が突然変化し，新しい平衡状態が形成されることがある．たとえば，温度変化に伴う水から氷あるいは水蒸気への変化や磁性体の常磁性体から強磁性体への変化，状態が電気抵抗ゼロ状態に変化する超伝導現象などがその例である．このような変化は一般に相転移と呼ばれる [1)-3)]．相転移現象は上述の例に限らず，化学，生体工学，流体工学等の工学の種々の分野で観測される非線形現象の一つであり，これまで活発な研究がなされている [4)]．

相転移現象は相分離と秩序・無秩序転移 (または規則・不規則転移とも呼ばれる) という 2 つの現象に分類することができる．相分離と秩序・無秩序転移はいずれも相転移により不安定化した相が時間と共に安定な相に変化していくという観点では同一の現象であるが，この両者の相違は原子間の相互作用力の特性から生じる．このことを図 1 のような簡単な正方格子モデルを用いて説明する．図 1 において白丸，黒丸は同数の異なる原子を表し，隣り合う原子は互いに入れ代われるものとする．この場合，原子間の相互作用力として次の 2 種類が考えられる．

(1) 斥力（異種原子間），引力 (同種原子間)
(2) 斥力（同種原子間），引力 (異種原子間)

このとき，系全体の相互作用力がもっとも小さくなる状態は (1) の場合は図 2 のように白丸, 黒丸が分離した，すなわち相分離した状態であり，(2) の場合には図 3 の A, B のような 2 つの秩序状態である．2 つの秩序状態は互いに 1 格子ずれていることに注意．

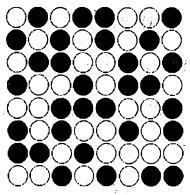


図 1: 無秩序状態

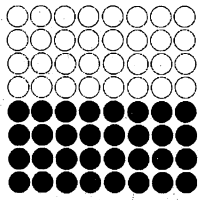
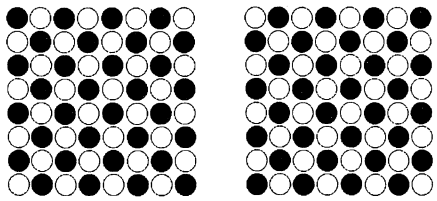


図 2: 相分離



秩序状態 A　　秩序状態 B

図 3: 2 種類の秩序状態

図 1 から図 2 の状態への変化を相分離，図 1 から図 3 への変化を秩序・無秩序転移という．

本論文では上記の 2 つの現象，すなわち相分離と秩序・無秩序転移のモデリングを行うが，その際，熱

揺らぎの影響を考慮した確率的モデリングを行い，熱揺らぎの相転移現象への影響をシミュレーションによる挙動解析を通して考察する．

## 2 相分離の確率的モデリング

臨界温度 $T_c$ より高い温度 $T_h$ で熱平衡状態にある2成分合金 (成分を A, B とする) を考え，A, B 間の相互作用は1節の (1) のように A, B 間で斥力，A, A 間および B, B 間で引力が作用するものとし，成分 A の時間 $t$, 位置 $x$ における濃度を $u(t,x)$ とする．今，この2成分合金が温度 $T_h$ から臨界温度 $T_c$ 以下の温度 $T_\ell$ に急冷されたとするともとの平衡状態が不安定化し，2成分が一様に混合した状態から異なった濃度 $u_a, u_b$ をもつ2つの相に空間的に分離し始め，相分離が進行する．図4に示されたスピノダル区間と呼ばれる区間に属する $u \in [u_{as}, u_{bs}]$ に対して，$\partial^2 W(u,T)/\partial u^2 > 0 (T > T_c)$, $\partial^2 W(u,T)/\partial u^2 < 0 (T < T_c)$ を満たす自由エネルギー $W(u,T)$ を考える．$W(u,T)$ の変曲点および極小点を各温度毎に図示したものはそれぞれスピノダル曲線 (図5の点線 S) および共存曲線 (図5の実線 C) と呼ばれ，スピノダル曲線の内側は不安定領域であり，この領域に急冷すると連続的に相分離が進行する．また，共存曲線の外側は安定な領域である．さらに，スピノダル曲線と共存曲線に囲まれた領域は準安定な領域であり，ある程度の大きさの揺らぎが生じて初めて相分離が生じる領域である．

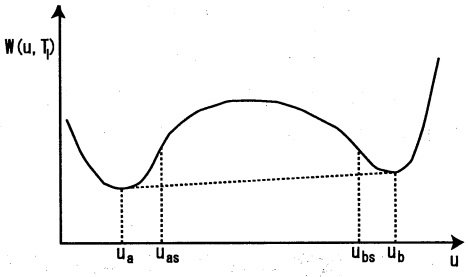



図 4: 自由エネルギー ($T < T_c$)

相分離現象をモデル化するため，界面 (2層の境界) の表面エネルギーを考慮して，Cahn-Hilliard が導入した次の Ginzburg-Landau 自由エネルギー $F(u)$ を

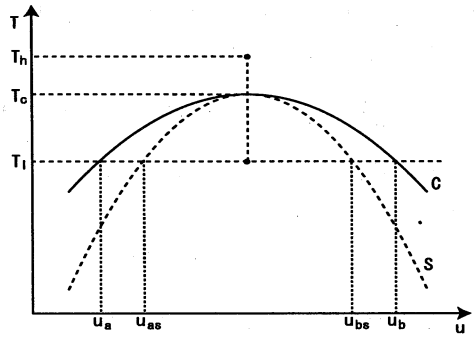



図 5: スピノダル曲線 S と共存曲線 C

考える．以後，記述の簡単のため，$W(u,T)$ を $W(u)$ と表現する．

$$F(u) = \int_G \left[ \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla u|^2 + W(u) \right] dx \qquad (1)$$

ここで，$G \subset R^3$, $\varepsilon$ は界面 (境界相) の厚さを表す正定数であり，$\nabla(\cdot) = [\partial(\cdot)/\partial x_1, \cdots, \partial(\cdot)/\partial x_n]$, $W(u)$ は次のような関数である．

$$W(u) = u^2(u-1)^2$$

濃度 $u(t,x)$ は保存量であるから，質量保存則より次式を得る．

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial t} + \nabla \cdot q(t,x) = 0 \quad (t,x) \in \Theta \times G \qquad (2)$$

ただし，$q$ は質量流束を表す．

閉じられた系では境界 ($\Gamma$ とする) を通しての物質の流出入はないことと式 (1) に関連した自然境界条件を考慮して，次の境界条件を得る．

$$\frac{\partial^3 u(t,x)}{\partial \nu^3} = 0 \quad (t,x) \in \Theta \times \Gamma \qquad (3)$$

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial \nu} = 0 \quad (t,x) \in \Theta \times \Gamma \qquad (4)$$

ここで，$\partial(\cdot)/\partial\nu$ は境界 $\Gamma$ における外向き法線方向微分を表す．

自由エネルギー $F(u)$ は時間と共に増加することはないので，次式を得る．

$$\frac{dF(u)}{dt} = \int_G \frac{\delta F(u)}{\delta u} \cdot \frac{\partial u(t,x)}{\partial t} dx \leq 0 \qquad (5)$$

式 (2), (5) および境界を通しての物質の流出入がないことから，次式が得られる．

$$\frac{dF(u)}{dt} = \int_G \nabla \frac{\delta F(u)}{\delta u} \cdot q(t,x)dx \leq 0 \qquad (6)$$

$q$ は $F$ に関して線形であると仮定し，式 (6) より次式を得る．

$$q(t,x) = -K\nabla \frac{\delta F(u)}{\delta u} \qquad (7)$$

ここでは簡単のため，$K$ は正定数とする．

結局，式 (1), (2) および (7) より，次式が導かれる．

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -K\Delta\left(\varepsilon^2 \Delta u - g(u)\right) \qquad (8)$$

ただし，$g(u)$ は次のような関数である．

$$g(u) = 2u(u-1)(2u-1) \qquad (9)$$

式 (8) は Cahn-Hilliard 方程式と呼ばれる．式 (8) は熱揺らぎの影響を考慮しない確定的な相分離のモデルである．従来，式 (8) の初期条件にのみ熱揺らぎを考慮して解析が行われていたが，相転移においては熱揺らぎが重要な役割を果たすので，本論文では初期値だけではなく，相分離過程においても熱揺らぎが関与するものとしてモデリングを行う．

まず，$(\Omega, \mathcal{F}, P)$ を完備な確率空間，$\mathcal{F}_t$ を $\mathcal{F}$ の部分 $\sigma-$ 代数族の増大列，$\{w(t,x); t \in \Theta, x \in G\}$ を $\mathcal{F}_t$-Brownian sheet[5), 6)] とする．すなわち，$w(t,x)$ は連続な $\mathcal{F}_t$-適合な平均値 0，次のような共分散をもつガウス過程

$$E\{w(s,x)w(t,y)\} = (s \wedge t)(x \wedge y),$$

であり，任意の $0 \leq t \leq r \leq s$，$x, y \in G$ に対して $w(s,x) - w(r,x) - w(s,y) + w(r,y)$ と $\mathcal{F}_t$ は独立である．

本論文では熱揺らぎの不規則性を空間・時間ホワイトノイズ $\partial^2 w(t,x)/\partial t \partial x$ としてモデル化し，次の確率 Cahn-Hilliard 方程式を考える．

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial t} = -K\Delta\left(\varepsilon^2 \Delta u(t,x) + g(u(t,x))\right)$$

$$+\frac{b}{2}\nabla \frac{\partial^2 w(t,x)}{\partial t \partial x} = 0 \qquad (t,x) \in \Theta \times G \qquad (10)$$

初期条件

$$u(0,x) = u_0(x) \qquad x \in G \qquad (11)$$

境界条件

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial \nu} = \frac{\partial^3 u(t,x)}{\partial \nu^3} = 0 \qquad (t,x) \in \Theta \times \Gamma \qquad (12)$$

ここで，式 (10) の右辺第 3 項の微分作用素は揺動散逸定理[2)] より，必然的に現れることと空間・時間ホワイトノイズ $\partial^2 w(t,x)/\partial t \partial x$ は次のように超関数の意味で定義されており，ほとんど至るところ確率 1 で $t, x$ について微分可能であることに注意．

$$\iint_{\Theta \times G} \phi(t,x) \frac{\partial^2 w(t,x)}{\partial t \partial x} dtdx$$

$$= \iint_{\Theta \times G} \frac{\partial^2 \phi(t,x)}{\partial t \partial x} w(t,x) dtdx$$

ただし，$\phi(t,x)$ は $\Theta \times G$ にコンパクトな台をもつ任意のなめらかな関数である．次に式 (10)–(12) の解の定義を与える．まず，次の関数空間を考える．

$$V = \left\{\phi | \phi \in C^4(G),\ \frac{\partial \phi(x)}{\partial \nu} = \frac{\partial^3 \phi(x)}{\partial \nu^3} = 0 \ \ x \in \Gamma\right\}$$

【定義】次の条件を満たす $u$ を式 (10)–(12) の解という．

(i) $u = \{u(t,x), (t,x) \in \Theta \times G\}$ は $\mathcal{F}_t$ 適合

(ii) 任意の $\phi \in V$ に対して，次式を満足する．

$$(u(t), \phi) = (u_0, \phi) - \varepsilon^2 K \int_0^t (u(s), \Delta^2 \phi) ds$$

$$+K \int_0^t (g(u(s)), \Delta \phi) ds$$

$$-\frac{b}{2} \int_0^t \int_G \nabla \phi(x) w(ds, dx)$$

(注意)：空間次元が 1 次元の場合には $\Theta \times G$ 上の一意連続解が確率 1 で存在するが多次元の場合には超関数解の存在しか保証できないことに注意．詳細は，文献 5) – 8) を参照．

## 3 秩序・無秩序転移の確率的モデリング

本節では図 1 の正方格子モデルにおいて同種の原子間では斥力，異種間では引力という相互作用が作用する場合を考える．全体の相互作用エネルギーが最も小さくなる原子の配置には 1 節で述べたように

図 2 の 2 つの場合がある．高温状態では熱エネルギーが相互作用エネルギーより大きいため原子の配置は図 1 のような無秩序な状態になっている．このような状態から急冷すると相互作用エネルギーが熱エネルギーより大きくなり，図 2 のどちらかの秩序状態に向かって状態が変化していくことになる．このように無秩序状態から秩序が形成される現象を秩序・無秩序転移という．本節ではこのような秩序・無秩序転移を熱雑音などの不規則な要因を考慮してモデル化を行う．

2 節で導入した濃度 $u(t,x)$ では図 1，図 2 の秩序・無秩序状態を識別することはできないため (図 1, 2 の状態はすべて同じ成分比である)，次のような変数 $u(t,x)$ を導入する．

$$u(t,x) = \begin{cases} 1 & (\text{図 2 の秩序状態 } A \text{ のとき}) \\ \frac{1}{2} & (\text{図 1 の無秩序状態のとき}) \\ 0 & (\text{図 2 の秩序状態 } B \text{ のとき}) \end{cases} \tag{13}$$

変数 $u(t,x)$ は白原子または黒原子が図 2 の $A$ のような配置を取る確率と考えられるので，式 (13) を一般化して秩序の程度に応じて

$$0 \le u(t,x) \le 1 \tag{14}$$

の値をとるものとする．

式 (13) によって定義される変数 $u(t,x)$ を用いて，2 節と同じ次の Ginzburg-Landau 自由エネルギーを考える．

$$F(u) = \int_G \left[ \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla u|^2 + W(u) \right] dx \tag{15}$$

変数 $u(t,x)$ は原子の配置を表す関数であり，1 節の濃度のように保存量ではないので，質量保存則 (2) は満たさず，自由エネルギーに関する条件 (5) のみ，すなわち次式を満たすだけである．

$$\frac{dF(u)}{dt} = \int_G \frac{\delta F(u)}{\delta u} \frac{\partial u}{\partial t} dx \le 0 \tag{16}$$

式 (16) が成立するためには $K > 0$ として

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -K \frac{\delta F(u)}{\delta u} \tag{17}$$

が成立すればよい．

ここで，$u$ の境界条件を次のように与えることにする．

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial \nu} = 0 \quad (t,x) \in \Theta \times \Gamma \tag{18}$$

したがって，式 (15), (17), (18) より次式を得る．

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial t} = K \left( \varepsilon^2 \Delta u(t,x) - g(u(t,x)) \right) \tag{19}$$

式 (19) は Ginzburg-Landau 方程式と呼ばれ，秩序・無秩序転移を記述する基本式である．

ただし，$g(u)$ は式 (9) と同じく次のように定義される．

$$g(u) = 2u(u-1)(2u-1)$$

実際の秩序・無秩序転移においては熱雑音の影響により，不規則なゆらぎが生じるため，式 (19) のような確定モデルでは厳密なモデル化が行えない．そこで，本論文では実際に即したモデル化を行うため熱雑音の影響を 1 節と同じように空間・時間ホワイトノイズでモデル化し，確定モデル (19) の代わりに次の確率モデルを導入する．

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial t} = K \left( \varepsilon^2 \Delta u(t,x) - g(u(t,x)) \right) + \frac{b}{2} \frac{\partial^2 w(t,x)}{\partial t \partial x} \quad (t,x) \in \Theta \times G \tag{20}$$

初期時刻 $t = 0$ における秩序変数の値を $u_0(x)$ として，結局，熱雑音を考慮した秩序・無秩序転移の確率モデルは次のように与えられる．

$$\frac{\partial u(t,x)}{\partial t} = K \left( \varepsilon^2 \Delta u(t,x) - g(u(t,x)) \right) + \frac{b}{2} \frac{\partial^2 w(t,x)}{\partial t \partial x} \quad (t,x) \in \Theta \times G \tag{21}$$

$$\text{初期条件} \quad u(0,x) = u_0(x) \qquad x \in G \tag{22}$$

$$\text{境界条件} \quad \frac{\partial u(t,x)}{\partial \nu} = 0 \quad (t,x) \in \Theta \times \Gamma \tag{23}$$

次に式 (21)–(23) の解の定義を与える．まず，次の関数空間を考える．

$$\widetilde{V} = \left\{ \phi | \phi \in C^2(G), \ \frac{\partial \phi(x)}{\partial \nu} = 0 \ \ x \in \Gamma \right\}$$

【定義】次の条件を満たす $u$ を式 (21)–(23) の解という．

(i) $u = \{u(t,x), (t,x) \in \Theta \times G\}$ は $\mathcal{F}_t$ 適合

(ii) 任意の $\phi \in \widetilde{V}$ に対して，次式を満足する．

$$(u(t), \phi) = (u_0, \phi) - \varepsilon^2 K \int_0^t (u(s), \Delta\phi) ds$$

$$-K\int_0^t (g(u(s)),\phi)ds$$
$$+\frac{b}{2}\int_0^t\int_G \phi(x)w(ds,dx)$$

一意解の存在については2節の注意を参照.

# 4 シミュレーション

まず，濃度 $u(t,x)$ が 0 を対称点とするように次のような変換を用いた後，相分離，秩序・無秩序転移のシミュレーションを行う.

$$v(t,x) = 2u(t,x) - 1 \tag{24}$$

空間領域 $G$ が 1 次元領域 $G=(0,1)$ と 2 次元領域 $G=(0,1)\times(0,1)$ の 2 つの場合について，シミュレーションを行うがシミュレーション結果の各図において 1 次元では縦軸は変換された変数 $v(t,x)$ の値，横軸は位置 $x$ を表し，2 次元では縦軸，横軸とも位置を表す.

## 4.1 相分離のシミュレーション

本節では提案した確率 Cahn-Hilliard 方程式を用いて，不規則外乱の相分離過程への影響を考察する.

空間 1 次元の場合，初期値 $u_0$ を平均値 0，分散 0.02 の正規乱数で与え，$\varepsilon^2 = 0.0025$ として，不規則外乱のある場合 ($b=0.2$) とない場合を比較したのが図 6 である．図 6 の最上段が初期値，左側が外乱なし，右側が外乱ありの場合である. また，図 6 より外乱の存在する方が相分離が早く進行していく様子が分かる.

次に空間 2 次元の場合，初期値 $u_0$ を平均値 0，分散 0.02 の 2 次元正規乱数で与え，$\varepsilon^2 = 0.0025$ として，不規則外乱のある場合 (強度 $b=0.2$) とない場合を比較したのが図 7 である．図 7 の右端の白から黒へのグラデーションは変数 $v(t,x)$ の値を表している．すなわち，数値 0 に対応するグレーの領域は図 1 のような無秩序状態にある領域を示し，数値 1 , $-1$ に対応する領域はそれぞれ A 成分が多い領域，B 成分が多い領域を表す．この場合も，不規則外乱が存在する右側の白黒ドメインの輪郭が左側より早く，明確になっていることと同時刻で形成されている白黒ドメインが右側の方が大きいことより，1 次元の場合と同じく外乱は相分離を促進する働きがあると思われる.

最後に空間 2 次元の場合において，初期値の平均が 0.25 の場合のシミュレーション結果を図 8 に示しておく．初期値の平均が 0 でない場合には平均が 0 の図 6 とは異なったドメインが形成されていることが分かる．すなわち，最初，小さな丸いドメインが形成され，小さなドメインは大きなドメインに吸収され，消滅し，大きな丸いドメインが成長していく様子が分かる．これはギブス・トムソン効果により，小さな丸いドメインの周囲の濃度が大きな丸いドメインの周囲の濃度より大きくなるため，小さな領域から大きな領域への拡散流が生じるためである.

## 4.2 秩序・無秩序転移のシミュレーション

確率 Ginzburg-Landau 方程式 (21) – (23) に対して 4.1 節と同じく $G=(0,1)$ と $G=(0,1)\times(0,1)$ の 2 つの場合についてシミュレーションを行う．まず，$G=(0,1)$ のときの秩序・無秩序転移のシミュレーション結果が図 9 である．図 9 の右側が雑音なし，右側が雑音ありの場合である．図 9 より雑音の存在する右側の方が早く秩序化が進行していることが分かる.

次に $G=(0,1)\times(0,1)$ において，2 階偏微分作用素の係数 $\varepsilon$ を 0.01 としてシミュレーションを行った結果をそれぞれ図 10 に示した．図 10 の右端の白から黒へのグラデーションは変数 $v(t,x)$ の値を表している．すなわち，数値 0 に対応するグレーの領域は図 1 のような無秩序状態にある領域を示し，数値 1, $-1$ に対応する領域はそれぞれ図 3 の秩序状態 $A$, $B$ にある領域を表す.

図 10 より，時間の経過と共に無秩序状態から秩序 (構造) が形成されていく過程が分かる．また，同じ時間で比較すると熱雑音が存在する右側の方が白黒ドメインの輪郭がはっきりしており，雑音が存在する方が秩序化が早いことが分かる．すなわち，熱雑音が秩序化を促進する働きをしていることになる.

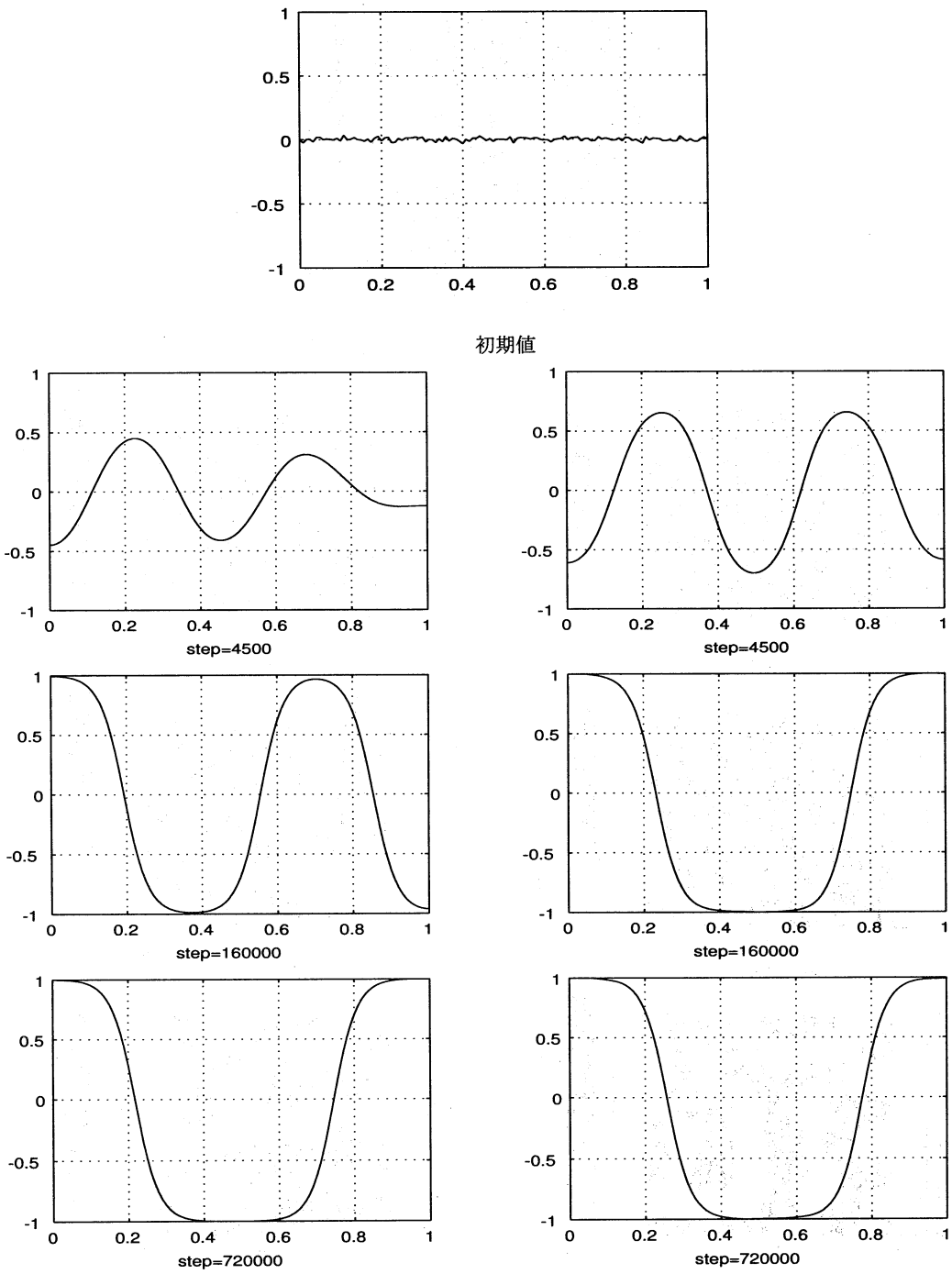
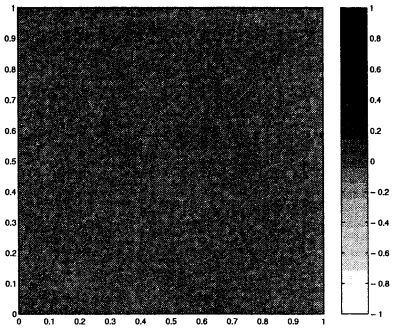
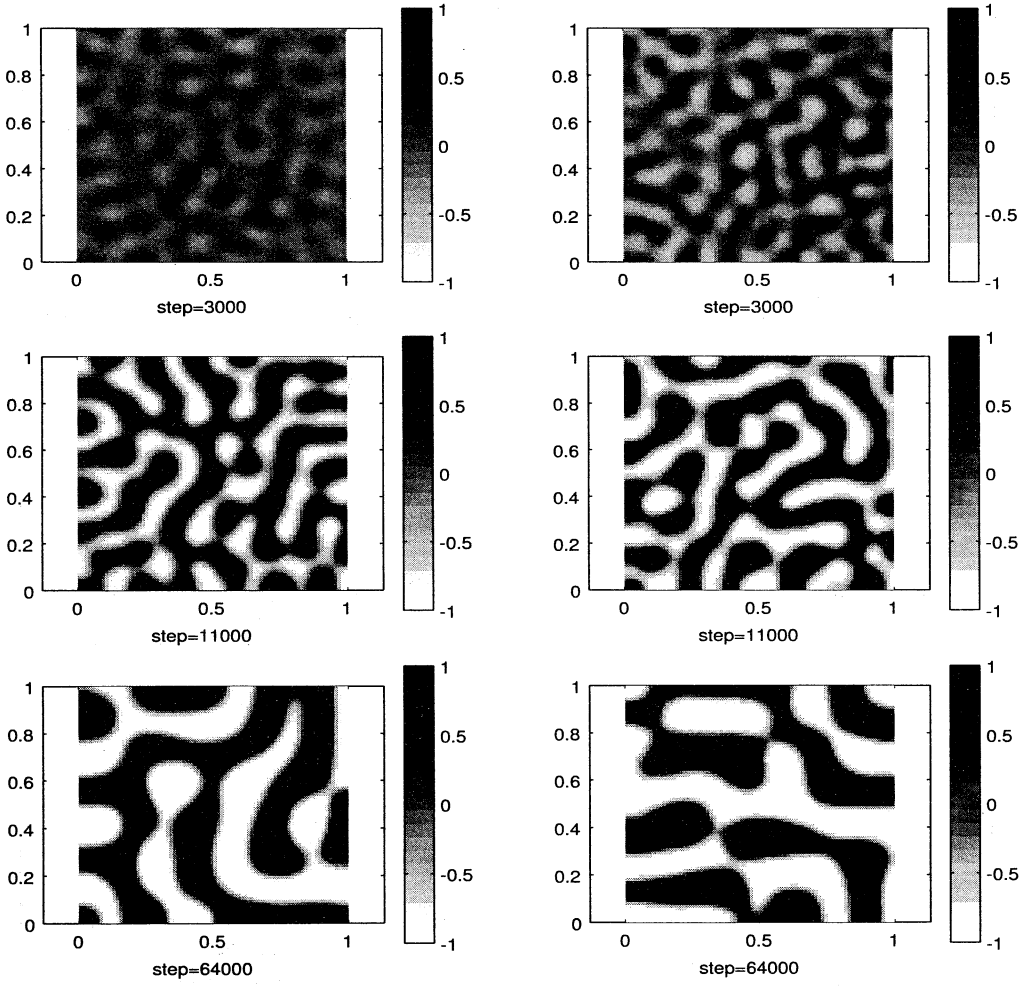



図6 1次元における外乱の有無による相分離

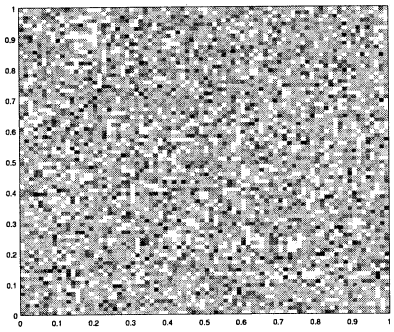


初期値




外乱なしの場合　　外乱ありの場合

図７ ２次元における外乱の有無による相分離



初期値

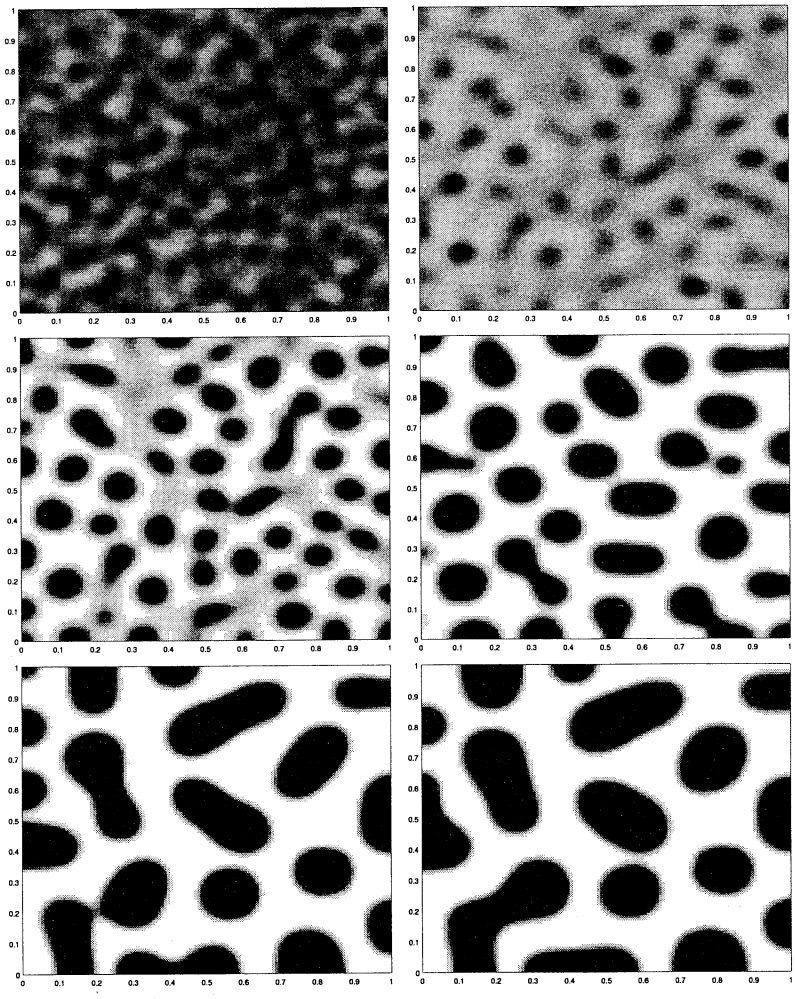
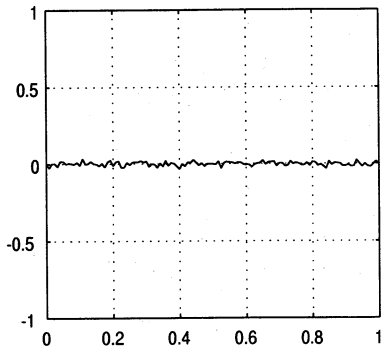
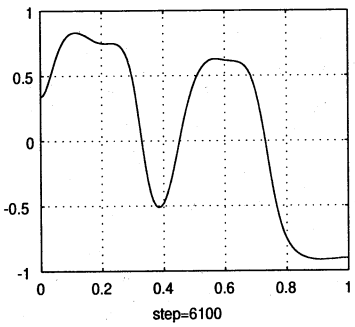
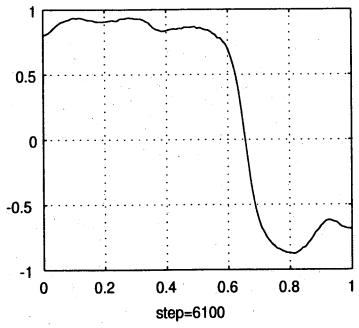


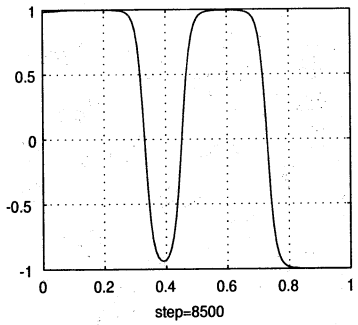
図 8　初期値の平均が 0.25 の場合の 2 次元における相分離

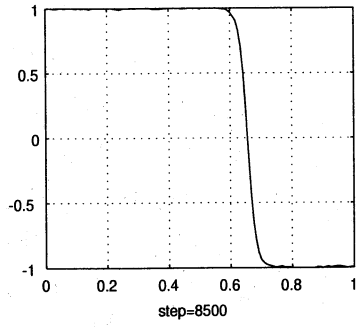


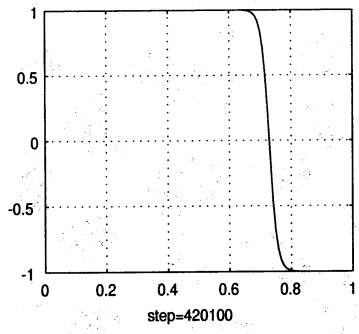

初期値

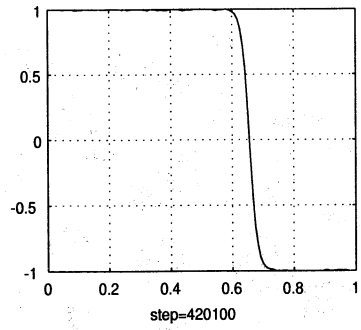


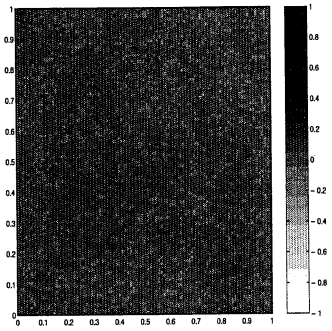



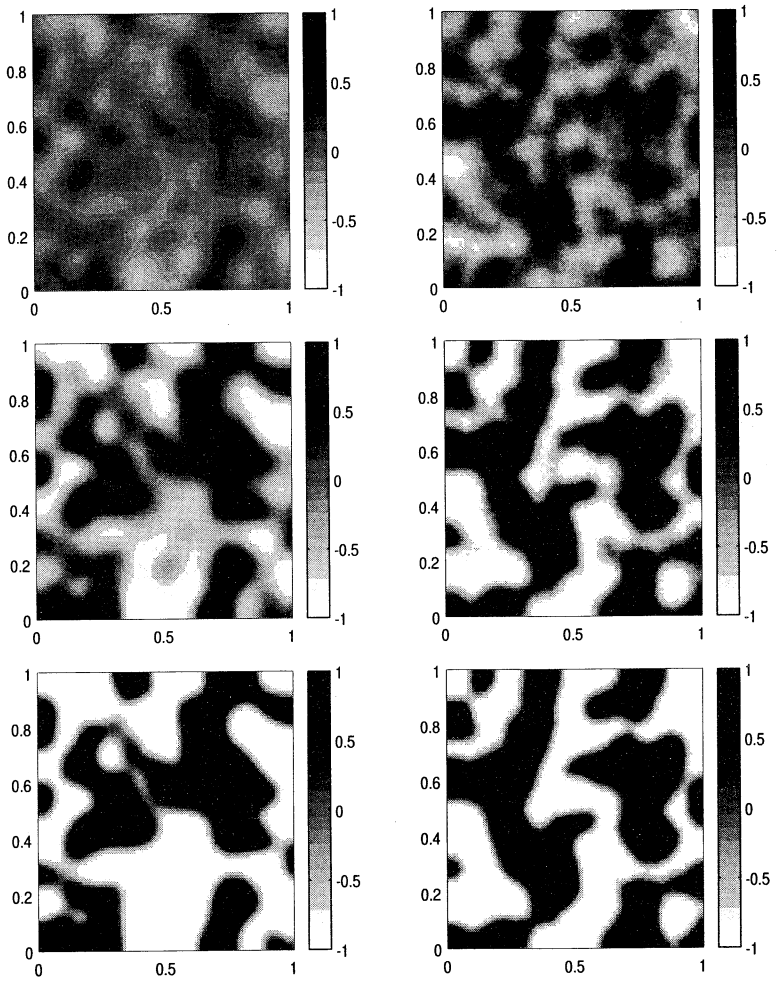




外乱なしの場合　　外乱ありの場合

図 9 外乱の有無による秩序・無秩序転移



初期値



外乱なしの場合　　外乱ありの場合

図 10 外乱の有無による 2 次元秩序・無秩序転移

## 5 結言

相転移現象はその特性から相分離と秩序・無秩序転移に分類することができるが，本論文では両者の熱揺らぎの影響を考慮したモデルを提案した．熱揺らぎの不規則性を空間・時間ホワイトノイズとしてモデル化し，相転移の確率モデルを構成した．さらに提案したモデルを用いて，シミュレーションを行い，高温における無秩序状態から原子間の相互力により相分離および秩序化が進行する過程を明らかにした．

さらに，シミュレーションを通して熱揺らぎが相分離，秩序・無秩序転移に及ぼす影響を考察した．シミュレーション結果から熱揺らぎが存在する方が相分離，秩序化が早く進行することが確かめられ，熱揺らぎは相分離，秩序化を促進する働きがあると思われる．

揺らぎの不規則性を時間・空間ホワイトノイズとしてモデル化を行ったが，時間・空間ホワイトノイズは超関数の意味でしか数学的意味を持たず，空間次元が高い程，特異になるため，解の存在を示すためには空間 1 次元の場合と多次元の場合に分けて考察する必要があることを注意する必要がある．また，空間 2 次元以上の場合には解は通常の関数としての意味は持たなくなることにも注意を要する．

今後の課題としては実際の現象より，モデルの各パラメータを同定し，本論文で提案したモデルによる実現象の解析が挙げられる．

## 6 謝辞

本論文の遂行にあたり，財団法人マツダ財団助成金による援助を受けたことを記し，謝意を表する．

## 参考文献

[1] 太田 隆夫：界面ダイナミクスの数理, 日本評論社, 1997

[2] 北原和夫 ：非平衡系の統計力学，岩波書店，1998

[3] Gunton, J. D., Miguel S. M. and Sahni P. S., The Dynamics of First-order Phase Transitions, in Phase Transitions and Critical Phenomena **8**, Academic Press, New York, 1983, pp.267-483.

[4] Domb C. and J.L. Lebowitz(eds.), Phase Transitions and Critical Phenomena **14**, Academic Press, 1991.

[5] Kallianpur, G. and Xiong, J., Stochastic Differential Equations in Infinite Dimensional Spaces, IMS Lecture Notes-Monograph Series **26**, Institue of Mathematical Statics, 1995.

[6] Walsh, J. B., An Introduction to Stochastic Partial Differential Equations, Lecture Notes in Mathematics, Springer **1180**, New York, 1984, pp.265-439.

[7] Funaki, T., Regularity Properties for Stochastic Partial Differential Equations of Parabolic Type, Osaka J. Math., **28**, 1991, pp.495-516.

[8] W. Grecksch and C. Tudor : Stochastic Evolution Equations - A Hilbert Space Approach, Akademie Verlag, 1995