

臨界現象 — 光散乱の理論の review —

京大基研 川崎 恭治

レーザー光源を使った光散乱の技術の進歩により臨界揺動のように非常にゆっくり変化する運動を捉えられるようになった。ここでは主に古典液体及び溶液における光の臨界散乱の理論について報告する。液体—気体転移では散乱ベクトル \mathbf{k} 及びエネルギー変化 $\hbar\omega$ を伴って散乱された光の強度 $I(\mathbf{k}, \omega)$ は

$$I(\mathbf{k}, \omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle e^{i\omega t} \quad (1)$$

ここで $\rho_{\mathbf{k}}$ は密度のゆらぎのフーリエ成分。Hydrodynamic régime $k\xi \ll 1$ (ξ は臨界ゆらぎの相関距離) では $\rho_{\mathbf{k}}$ を normal modes $a_{\alpha\mathbf{k}}$ に分解できる： $\rho_{\mathbf{k}}(t) = \sum_{\alpha} (\partial\rho/\partial a_{\alpha}) a_{\alpha\mathbf{k}}(t)$, ここで $\dot{a}_{\alpha\mathbf{k}} = -M_{\alpha}(\mathbf{k}) a_{\alpha\mathbf{k}}$ 今更に,

$$\langle a_{\alpha\mathbf{k}} a_{\beta\mathbf{k}}^* \rangle = \delta_{\alpha\beta} \chi_{\alpha}(\mathbf{k}), \quad \chi_{\alpha}(\mathbf{k}) = \langle |a_{\alpha\mathbf{k}}|^2 \rangle \quad (2)$$

と選ぶことができれば,

$$I(\mathbf{k}, \omega) \propto \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial\rho}{\partial a_{\alpha}} \right)^2 \chi_{\alpha}(\mathbf{k}) \frac{\Re M_{\alpha}(\mathbf{k})}{[\Re M_{\alpha}(\mathbf{k})]^2 + [\Im M_{\alpha}(\mathbf{k}) - \omega]^2} \quad (3)$$

かくして光散乱により媒質の運動をあらわす Normal Mode を捉えることができる。これを He^4 の λ 転移点上下において第1図に示す。ところが、丁度転移点にある時は normal mode をあらわしていたピークが崩れて何かわけのわからない構造をもったようなものが現れる。ここで流体力学が破れてしまうが、ではそれに代る法則は何か理論で解明すべき問題になる。これに答えるためには逆に、では転移点以外で何故流体力学が成り立つか振り返ってみよう。この場合特に稀薄気体を考えると教訓的である。今気体の容器の大きさが気体分子の mean free path に較べて十分大きい時気体内で起る運動を次表に示すように3つのカテゴリーに分ける事ができる：

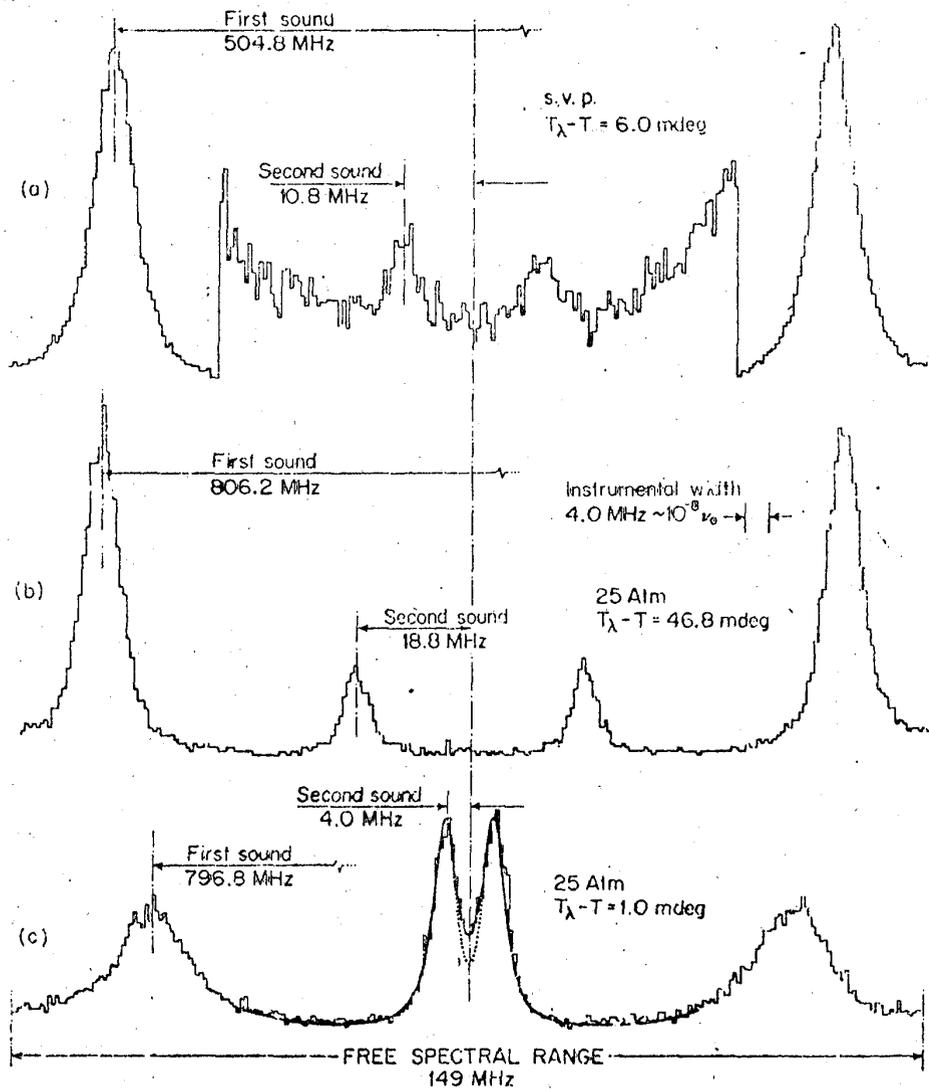


Fig. 1

運動と特長づける 運動のカテゴリー	長さ	時間	運動を記述する方程式
ミクロな運動	σ	σ / v	Liouville 方程式
中間スケールの運動	l	l / v	Boltzmann 方程式
マクロな運動	L	L / v	流体力学の方程式

ここで σ は分子の直径, v はその平均速度, l は mean free path, L は容器の大きさをあらわす長さ。通常, $\sigma \ll l \ll L$ で表で下に移る程運動の記述は粗視的になる。ここで流体力学が成り立つ為には $L \gg l$ でなければならない。今 L を一定にして気体の密度を減らしていくと l がいくらでも長くなり遂に $l \geq L$ となると流体力学が成り立つ領域が消え失せて常に Boltzmann 方程式から出発しなければならない (Knudsen regime)。

臨界点近傍では ξ が $|T - T_c|^{-\nu}$ ($\nu \approx 2/3$) に比例していくらでも長くなり得るために気薄気体と類似の事情がある。それを次の表に示した。

運動を特徴づける 運動のカテゴリー	長 さ	時 間	運動を記述する方程式
ミ ク ロ な 運 動	r_0	t_0	Liouville 方程式
臨 界 ゆ ら ぎ の 運 動	ξ	t_ξ	"Kinetic Equation"
マ ク ロ な 運 動	L 或は k^{-1}	t_{macro}	流体力学の方程式

ここで r_0 は格子間隔のようなあるミクロな長さで t_0 は原子の振動の周期のようなミクロな時間で t_ξ は臨界ゆらぎの運動の特性振動数の逆数で t_{macro} は流体力学でできるマクロな時間である。流体力学が成り立てばそれは $\xi \ll L$ 或は k^{-1} , $t_\xi \ll t_{\text{macro}}$ を意味し又臨界点近くでは $r_0 \ll \xi$, $t_0 \ll t_\xi$ である。かくして気体力学と臨界ゆらぎの動力学との analogy が存在する。特に critical régime $k\xi \gg 1$ は気体の Knudsen régime に対応する。始めにのべた理論的問題は第一に臨界ゆらぎの動力学を記述すべき "Kinetic Equation" を探し出すことである。ではこの "Kinetic Equation" に含まれる力学変数は何であろうか。一般的に, Local order parameter のみでは不十分である。何故なら hydrodynamic régime では "Kinetic Equation" から出発して流体力学方程式が導かれる筈で又後者は一般に local order parameter 以外の変数も含まれる。従って一般に流体力学的変数プラス local order parameter (もしこれが前者に含まれていないとき) を "Kinetic Equation" の変数としてとる必要がある。今それらを一まとめにして $a_i = 1, 2, 3, \dots$ 或は単に $\{a\}$ と記し, それらを粗視変数 (gross variables) と呼ぼう。液体—気体相転移で diffusive type の運動にのみ着目すれば $\{a\}$ は $\{s_k, \mathbf{v}_{k\perp}\}$ である。ここで s_k 及び $\mathbf{v}_{k\perp}$ は夫々エントロピー密度と transverse velocity $\mathbf{v}_\perp(\mathbf{r})$ のフーリエ成分。 ($\nabla \cdot \mathbf{v}_\perp = 0$)。 $\{a\}$ がわかった時に "Kinetic Equation" を求めるにはどうすればよいかを考えるために別の問題—液体中を動くブラウン粒子を考える。簡単の為にブラウン粒子の運動は一次元的であるととしその質量を M , 位置を x , 運動量を p_x , 外力を $K(x)$ とすると, 次のようなランジバン方程式が成り立つ。

$$\dot{x} = M^{-1} \tag{4}$$

川崎恭治

$$\dot{p}_x = -M^{-1} r p_x + K(x) + f \quad (5)$$

$$\langle f(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t) f(t') \rangle = 2 k_B \text{Tr} \delta(t - t') \quad (6)$$

ここで r は摩擦係数で $f(t)$ は random force をあらわす。ここで $x=0$ が外力のポテンシャルの極小であるように選び次のような記号を導入する：

$$\left. \begin{aligned} a_1 &\equiv x, \quad a_2 \equiv p_x, \quad v_1(\{a\}) \equiv M^{-1} p_x, \quad v_2(\{a\}) \equiv K(x) \\ f_1(t) &\equiv 0, \quad f_2(t) \equiv f(t), \quad F_1 \equiv 0, \quad F_2 \equiv p_x / MT = \frac{\partial}{\partial p_x} \frac{p_x^2}{2MT} \\ L_{11}^0 &= L_{12}^0 = L_{21}^0 = 0, \quad L_{22}^0 \equiv \text{Tr} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ランジバン方程式は次の形にまとめられる：

$$\dot{a}_i = v_i(\{a\}) + \sum_{j=1,2} L_{ij}^0 F_j + f_i \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = 2 k_B L_{ij}^0 \delta(t - t') \quad (9)$$

話を元に戻しもし粗視変数 $\{a\}$ 以外の自由度が $\{a\}$ にくらべて速く変化して居れば $\{a\}$ をブラウン粒子の位置、運動量のように見立て他を random force に見立てて $\{a\}$ に対し (8) の形のランジバン方程式を設定することができる (Green, 1952; Mori 1965)。この時 v_i は a_i の瞬間的可逆的变化をあらわし (8) の第 2 項は非可逆過程の熱力学から出て来た項で F_j が熱力学的 driving force で L_{ij}^0 は裸の Onsager kinetic coefficients と呼ばれる。 f_i をおとせば T_c から離れた所で (8) は流体力学方程式に帰着する。又 (8) を或る仮定の下で first principle から導くことも可能*) 実際には更に次の簡単化をする：

$$F_i = -a_i / x_i \quad x_i \equiv \langle |a_i|^2 \rangle, \quad L_{ij}^0 = L_i^0 \delta_{ij} \quad (10)$$

$$v_i(\{a\}) = i \omega_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1} \gamma_{ijl} (a_j a_l - \langle a_j a_l \rangle) \quad (11)$$

ここで ω_i, γ_{ijl} は平衡状態での平均であらわされる。この理論での基本的仮定は "すべての critical anomalies は $x_i, \omega_i, \gamma_{ijl}$ を通じてのみあらわれる"。かくして平衡状態での critical anomalies が input として理論に与えられそれから dynamical な

*) これらについては K. Kawasaki, J. Phys. A6 (1973), 1289 及びその引用文献を参照。

critical anomalies をすべて導く立場をとっている。臨界点近くでの流体力学方程式を出すには(8)を平均する：

$$\dot{\bar{a}}_i = (i\omega_i - L_i^0/x_i) \bar{a}_i + \frac{1}{2} \sum_{jl} \nu_{ijl} (\overline{a_j a_l} - \langle a_j a_l \rangle) \quad (12)$$

Mode coupling ν_{ijl} について2次の摂動までとってこの第2項を処理すると $r_i \equiv L_i^0/x_i$ として

$$\overline{a_i(t)} = (i\omega_i - r_i) \overline{a_i(t)} - \int_0^t ds \phi_i(t-s) \overline{a_i(s)} \quad (13)$$

$$\phi_i(t) \equiv \frac{1}{2} \sum_{jl} \frac{x_i x_l}{x_i} |\nu_{ijl}|^2 e^{(i\omega_j - r_j)t} e^{(i\omega_l - r_l)t} \quad (14)$$

もし $\phi_i(t)$ が $\overline{a_i(t)}$ にくらべ早く変化すると(13)を“マルコフ化”出来て

$$\overline{a_i(t)} = (i\omega_i - L_i/x_i) \overline{a_i(t)} \quad (15)$$

$$L_i = L_i^0 + x_i \int_0^\infty \phi_i(t) dt \quad (16)$$

となる。(16)の第2項は Mode coupling による L_i^0 の附加項をあらわし輸送係数の critical anomaly がこれに含まれている。観測にかゝる輸送係数は L_i^0 でなく L_i なのでこれを輸送係数の“くりこみ”と称している。propagator $G_i(t) \equiv \langle a_i(t) a_i^*(0) \rangle / x_i$ は変数 a_i に $t=0$ で作用した小さな摂動に対するレスポンスである事に注意すると(13)は propagator の方程式ともみなせる。

$$\frac{d}{dt} G_i(t) = (i\omega_i - r_i) G_i(t) - \int_0^t ds \phi_i(t-s) G_i(s) \quad (17)$$

これを図でかくと



もし2次の摂動が気に入らなければ高次の項を次の図のようにして入れられる：



式でかけば

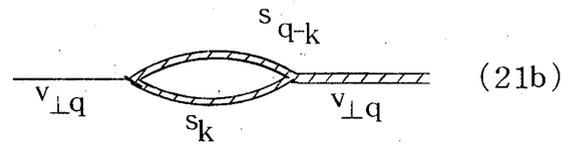
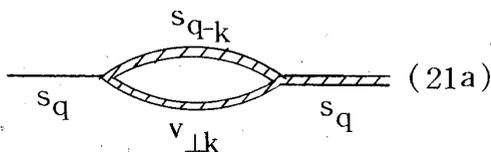
$$\frac{d}{dt} G_i(t) = (i\omega_i - \tau_i) G_i(t) - \int_0^t ds \frac{1}{2} \sum_j \frac{x_j x_1}{x_i} |v_{ij}|^2 G_j(t-s) G_1(t-s) G_i(s) \quad (18)$$

となり $G_i(t)$ に対するセルフコンシステントな方程式が得られた*)

一つの具体例として前にも触れた液体-気体転移における diffusive な運動についてこの一般論を適用する、この時 $\{a\} = \{s_k, v_{\perp k}\}$ に対して Kinetic equation は

$$\begin{aligned} \dot{s}_q &= -\frac{\lambda^0}{\rho C_p(q)} q^2 s_q - \frac{i}{V^{1/2}} \sum_k q \cdot v_{\perp k} s_{q-k} + f_{sq} \quad (19) \\ \dot{v}_{\perp q} &= -\frac{\eta^0}{\rho} q^2 v_{\perp q} - i \frac{T}{2 \rho^2 V^{1/2}} \sum_k \left(\frac{1}{C_p(k)} - \frac{1}{C_p(q-k)} \right) \left(k - \frac{q \cdot k}{q} q \right) s_k s_{q-k} + f_{vq} \quad (20) \end{aligned}$$

となりこれから s_q 及び $v_{\perp q}$ の propagator に対する連立微積分方程式を書き下すことができる。ここで $C_p(q)$ は波数 q を含む定圧比熱で λ^0 及び η^0 は裸の熱伝導度及び粘性係数をあらわす。ここで次の2つの形の "self-energy" があらわれる。



(21a) を2次摂動で求め、この時 $v_{\perp k}$ は s_k にくらべ速く変化する事を考慮するとマルコフ化することができて $\overline{s_q(t)}$ は $\exp[-t\Gamma_q]$ の形で減衰し減衰定数は

$$\Gamma_q = \frac{\lambda^0}{\rho C_p(q)} q^2 + \frac{k_B T}{6\pi\eta} \xi^{-3} K_0(q\xi) \quad (22)$$

$$K_0(x) \equiv \frac{3}{4} [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \tan^{-1} x] \quad (23)$$

一方実験的に粘性係数 η も臨界点で見掛け上対数発散する事が知られているのでこの事を考慮して η を $q\xi$ に依存する effective な粘性係数でおきかえねばならない。この事は又 (22) 式で η を巨視的実験で決まる粘性係数とした時 line width function が $K_0(q\xi)$ から別の函数 $K(q\xi)$ に変る事を意味する。これによる補正は $q\xi \ll 1$ では5%にすぎないが $q\xi \gg 1$ では20~30%にも達する。その他に



*) これらについては「固体物理」7, 138(1972)に解説した。

の形の vertex correction 及び $C_p(q)$ の Ornstein-Zernike 形からのズレによる補正があるが何れも % の order である。2成分系についてもエントロピー密度を濃度でおきかえ $\lambda/\rho C_p$ 拡散係数 D でおき代えれば理論的には一成分系と同じである。

次に実験との比較につき簡単にのべる。先づ hydrodynamic regime では理論的には $\lambda/\rho C_p \sim D \sim \epsilon^\nu$ となる。色々な曲折の後 $\nu \approx 2/3$ としてこの結果は実験でたしかめられている。次に non-hydrodynamic regime をも含めた line width の表式 (22) を実験とくらべる事は Bergé と Volochine によって初めてなされた。この時 (22) 式の第一項を無視し且つ $\xi = \xi_0 \epsilon^\nu$ として ξ_0 と ν をパラメーターとし理論式とよい一致を得た。その後一成分液体の場合に λ の back ground を正しく引き去る方法がわかり且つ ξ_0 , ν も散乱の角分布の実験できめられた値を用いた (22) 式のより厳密なテストがなされた結果 $q\xi \gg 1$ の領域で理論は実験とかなり喰い違うことが見出された。しかしこの喰い違いの大部分は前述した粘性係数の異常で説明できる事がわかった。第2図に同一温度

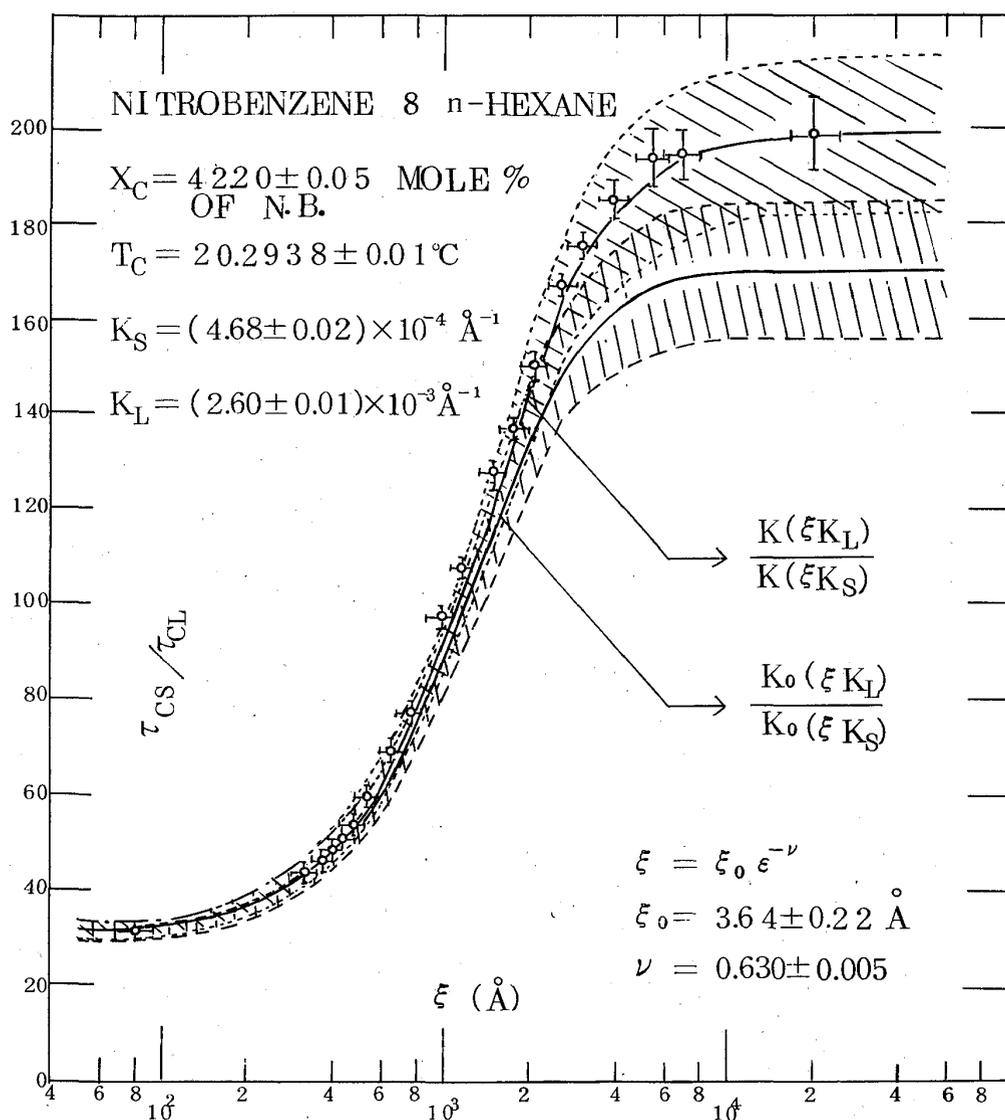


Fig. 2

で異った方向に散乱された光の line width function の比を示した。これから新しい line width function を使った方が実験事実をよりよく説明できる事がわかる。尚粘性係数の異常性そのものについても理論式

$$\Delta\eta/\eta \simeq A |\ln \epsilon| \quad A = 8\nu/15\pi^2 \quad |\epsilon| \gtrsim 10^{-12} \quad (24)$$

は種々異った実験の結果 $A \sim 0.030, 0.033, 0.035$ をよく説明する。

以上のべた場合は2次の摂動計算がよい第零近似を与えた場合であるが磁性体、液体ヘリウムの λ 転移等では第零近似を得るのに既に(18式)のような非線型微積分方程式を解かねばならず且つこの時は line shape がローレンツ型にならない事が期待されるので問題は一桁難かしくなる。液体ヘリウムの λ 点における臨界光散乱の実験が出始めた現在これら難しい問題も実験、理論両方面から段々と解明されて行く事が望まれる。

最後に新しい型の臨界散乱として物質が一つの非平衡定常状態から他のより対称性の低い定常状態に遷移する時に起るゆらぎの問題がある。一つがよく知られた例は水平な液層に下から熱を加えてやるとある臨界点で対流がおこりその近傍で強い臨界揺動が生ずると云う理論 (Zaitsev & Shliomis, Soviet Phys. J. E. T. P. 32, 88(1971), J. P. Boon, Phys. Chem. of Liquids 3, 157(1972)) があるがこれが光散乱で捉えられたと云う話を聞かない。日本の実験家がこの方面で先鞭をつけられる事を期待してこの報告を終わりたい。

ヘリウムの臨界光散乱 (review)

東大物性研 大林康二, 生嶋 明

2次相転移の臨界点近傍では、オーダー・パラメーターの相関距離 ξ が、

$$\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu} \quad (1)$$

で発散する。ここで、 $\epsilon \equiv T/|T - T_c|$ で、 T_c は臨界温度。ヘリウムの場合、 ξ_0 は