TDGL系における不安定点からのゆらぎの成長

九大・理　　川 崎 恭 治

今，空間的に一様な熱平衡状態にある巨視的体系を考える。体系の状態を特徴づけるパラメター（例えば温度）を変えて体系を熱力学的に不安定な状態に持って行く。そうすると小さな熱的ゆらぎが急速に増巾され，最後に体系は新しい別の，より秩序ある熱平衡状態におちつく。このような現象は自然界に数多く見出される。例えば気体を急冷してスピノーダル線の内側にもってくると密度のゆらぎが急に大きくなり最後に液体と気体の共存状態が出現する。又２元合金を高温の無秩序状態から quench してやるとある場合には濃度のゆらぎが異常に大きくなり，異った濃度をもつ２相に分離する。又ある場合には秩序度パラメターのゆらぎが大きくなって合金は秩序相に移る。少し変った例としてレーザー発振がある。最初の incoherent な熱輻射の集りであった状態で pump parameter を変えて行くと，あるモードのゆらぎに対して不安定になり，最後にcoherentな輻射があらわれる。但しこの最後の例では初と終の状態は共に熱平衡状態ではなく非平衡定常状態である。

この様な現象を記述するモデルとして最も簡単なものは，あるきまった空間的パターンをもつ唯一つのモードが現象に関与すると考える。即ち局所的秩序変数を $S(\boldsymbol{r}, t)$ とかくと

$$S(\boldsymbol{r}, t) = S(t)\,\phi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

を仮定する。ここで $\phi(\boldsymbol{r})$はそのモードのきまった空間的パターンをあらわす。確率変数 $S(t)$は例えば次のようなランジュバン方程式にしたがう：

$$\frac{d}{dt}S(t) = -L\frac{\partial H(S(t))}{\partial S(t)} + f(t) \tag{2}$$

$$H = \frac{1}{2}\tau S^2 + \frac{u}{4\,!}S^4 \qquad (\tau < 0) \tag{3}$$

ここで L は kinetic coefficient, H は自由エネルギー関数，f は揺動力である。これは又 S に対する確率分布関数 $P(S, t)$ がみたす Fokker–Planck 型方程式の形をとる：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(S, t) = L\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial}{\partial S} + \frac{\partial H}{\partial S}\right)P(S, t) \tag{4}$$

この一変数モデルの不安定状態 $S = 0$ からのゆらぎの成長の問題はここ数年盛に研究されるようになった。特に鈴木によるスケーリング理論は問題の非線形項がゆらぎの成長に果す役割

を特異摂動として捉え有用な結果を導いている[1]。

所で，この様な一変数による記述が許されるのは，体系の linear dimension をR，転移点（不安定点）$\tau=0$から十分離れた状態での相関距離をξ_0としたとき，

$$R<\xi_0 \tag{5}$$

の条件がみたされる時に限られる。典型的な場合についてξ_0を評価してみる[2]：レーザーでは$\xi_0=c\gamma^{-1}=1\mathrm{m}\sim1\mathrm{km}$(但し$c$は光速，$\gamma^{-1}$は laser-active atom の平均寿命である。)，超電導金属：$\xi_0=10^4$Å (clean) ～ 10^2Å (dirty)，その他一般（古典液体，磁性体，超流動液体^{4}He等）：$\xi_0=$数Å。したがってレーザーの様な特殊な場合を除いて，一変数モデルでは一般に不十分である。即ちこの様な場合に問題になる成長するゆらぎの空間的パターンの時間発展を記述する事ができない。$R>\xi_0$の場合に関与するモードの数は$(R/\xi_0)^d$程度になる。但しdは空間の次元数である。特に巨視的系$R\gg\xi_0$ではこの数は膨大なものになり結局$S(\boldsymbol{r},t)$を無限自由度をもつ場として考えなければならなくなる。更に$S(\boldsymbol{r},t)$が保存量の密度である場合には明らかに一変数モデルは無意味になる。この様な場合に(2)又は(4)を一般化したのがここで取り上げる TDGL (Time-dependent Ginzburg-Landau) モデルである。ここでは$P(S,t)$の代りに$S(\boldsymbol{r})$の確率分布汎関数$P(\{S\},t)$があらわれ，これに対する Fokker–Planck 型方程式は，(4)に対応して

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\{S\},t)=L\int d\boldsymbol{r}\,\frac{\delta}{\delta S(\boldsymbol{r})}(i\nabla)^{a}\left[\frac{\delta}{\delta S(\boldsymbol{r})}+\frac{\delta H(\{S\})}{\delta S(\boldsymbol{r})}\right]P(\{S\},t) \tag{6}$$

となる。ここで

$$H(\{S\})=\int d\boldsymbol{r}\left[\frac{K}{2}(\nabla S)^2+\frac{\tau}{2}S(\boldsymbol{r})^2+\frac{u}{4!}S(\boldsymbol{r})^4\right] \tag{7}$$

又Sが保存量か否かによってaは夫々2又は0の値をとる。

先にのべたようにTDGL系の場合，不安定点からのゆらぎの成長に関して特有の問題はゆらぎの空間的パターンが時間とともにどう変って行くかである。この事を定量的にみるのに重要な量は

$$I_k(t)=\langle|S_{\boldsymbol{k}}|^2\rangle_t \tag{8}$$

但し$S_{\boldsymbol{k}}$は$S(\boldsymbol{r})$のゆらぎのフーリエ成分で平均は$P(\{S\},t)$についてとった。この量は粒子線（中性子線）や放射線（X線，光）等のある方向の散乱強度に比例する[3]。そこで理論の目的は(6)から$I_k(t)$を近似的に計算して観測して得られる$I_k(t)$の振舞を説明することにある。こ

こで実測して得られる $I_k(t)$ と言った時に必ずしも実験室でなされる実験のみを意味しない。(6)に対応するミクロなモデルとして single-spin-flip 型及びスピン交換型の kinetic な Ising モデルがありそれらについてモンテーカルロシミュレーション法により $I_k(t)$ を求める事が色々な場合についてなされて居り，それらも理論をテストする有力な実験データとなっている。[4] むしろ実験室でなされる実験は，資料の弾性エネルギーや分離しつつある2つの相の間の結晶のミスマッチ等単純な TDGL モデル(6)でとり入れられていない要素が結果をかなり左右して居り理論と直接比較するのは問題がある。これに対する唯一の例外は臨界溶液で，[5] ゆらぎを特徴づける長さが十分大きく，TDGL モデルが適用できる。これについては又後でふれる。

所で(6)の最も簡単な場合は非線型項（u の項）が無視できる時である。今 $t=0$ で P は $S_{\boldsymbol{k}}$ の variance が $\chi_{\boldsymbol{k}}(0)$ であるようなガウス分布であったとすると時刻 t では

$$P(\{S\},t) = \mathrm{const}, \exp\left[-\int_{\boldsymbol{k}} |S_{\boldsymbol{k}}|^2/2\chi_{\boldsymbol{k}}(t)\right] \tag{9}$$

$$\chi_{\boldsymbol{k}}(t) = \left[\chi_{\boldsymbol{k}}(0)+K^{-1}(\kappa^2-k^2)^{-1}\right]e^{2R_{\boldsymbol{k}}t} - K^{-1}(\kappa^2-k^2)^{-1} \tag{10}$$

$$R_{\boldsymbol{k}} = LKk^a(\kappa^2-k^2) \tag{11}$$

但し $\kappa^2=|\tau|/K$ 又 $\int_{\boldsymbol{k}} \equiv (2\pi)^{-d}\int d\boldsymbol{k}$。時刻 t での variance $\chi_{\boldsymbol{k}}(t)$ 又は散乱強度は(10)の第一項の為に $k<\kappa$ の時成長率 R_k で急激に増大する。この結果は所謂 cahn–Hilliard–Cook の線型理論である。この理論はゆらぎの生成の初期段階を定性的に説明するのに成功を収めたが多くの欠陥をもっている。先づ $t=\infty$ で決して正しい熱平衡状態を与えない。又初期にしても指数型の急速なゆらぎの成長はこれまではっきりと実験的に確認されていない。[3),4] これは明らかに無視された非線型項が重要な役割りを演じている事を意味する。この事は又線型理論から出発して u の効果を単純な摂動論で扱ってみてもわかる。即ち n 次の摂動項は $u^n\exp(2nR_k t)$ の大きさを持つ。即ち摂動パラメーター ue^{2R_kt} は小さな u に対しても大きな t で1より大きくなり得る。この問題は一変数モデルについても同じで，そこではスケーリング理論によって一応の処理が可能である。[1] TDGL の場合には S が保存量か否かでここの取扱いに大きなちがいが出てくる。

(1)　S が保存しない時

この時はモデルの2つの極限で取扱いがわかっている：その一つは線型（$u=0$）の場合で上にみた通りである。もう一つは(7)式で $K=0$ とした場合である。この時には，空間の異なる2点での変数 $S(\boldsymbol{r})$ はダイナミカルには互に全く独立である。したがってある一点での S の確率分布がわかれば問題は解けた事になる。一方この場合は始めにのべた一変数モデルに帰着する

のでそこで用いられた手法が使える。したがってこの二つの極限の中間の場合に内挿する方法がみつかればよい事になる。この様な試みが昨近筆者等によってなされて居り或る程度の成功を収めている。[6] 特にゆらぎの特性長さが時間と共に $t^{1/2}$ のように成長する事は計算機実験[7] やCuAu合金等[8] でたしかめられており又 $I_k(t)$ の理論曲線を支持する実験結果もある。[8] しかしこの理論は最も不安定になるモードが $\boldsymbol{k}=0$ になる場合に限られ，又本質的に weak coupling theory であってどの時間の範囲まで適用できるか問題で，色々と改良の余地がある。

(2) S が保存する時

この時には(7)で $K=0$ としても(6)の $(i\nabla)^2$ のために空間の異った二点での S はダイナミカルに独立ではなくなり前項の内捜法は使えない。又この様な非線型問題で今までよく用いられて来た random phase 近似（RPA）も今の場合有効ではない。何故なら RPA は確率分布 P がガウス型に近い事を前提としているのに相分離をおこしつつある今の様な場合 P は二つのピークをもちガウス型とは程遠い。この様な困難を避ける手だてとして Langer 等は２点分布関数 $\rho_2(S_1, S_2, t)$ と一点分布関数 $\rho_1(S, t)$ との間に次の様な関係を仮定した。[9]

$$\rho_2(S(\boldsymbol{r}_1), S(\boldsymbol{r}_2), t) = \rho_1(S(\boldsymbol{r}_1), t)\,\rho_1(S(\boldsymbol{r}_2), t) \left\{ 1 + \frac{\langle S(\boldsymbol{r}_1) S(\boldsymbol{r}_2) \rangle_t}{\langle S(\boldsymbol{r}_1)^2 \rangle_t} S(\boldsymbol{r}_1) S(\boldsymbol{r}_2) \right\} \tag{12}$$

これによって ρ_1 と I_k を含む self-consistent な方程式系を得る。これを数値的に解いて得られた $I_k(t)$ は計算機実験の結合をかなりの程度再現する。[4]

臨界溶液の場合には液体の運動の自由度がある為に(6)はそのままでは不十分である。この余分の自由度の早い変化を断熱的に消去すると空間的に遠く離れた S のゆらぎの間に作用する余分の相互作用がつけ加わる。この様な拡張されたTDGLモデルに Langer 等の手法を応用する試みは筆者と大田によってなされ臨界溶液の実験結果を或る程度説明した。[10), 11)] 一方 Langer 等の方法は(12)をみても明らかなようにゆらぎの大きさ S についての展開を最初の所で止めた近似とみなす事もでき，時が経ってゆらぎが大きくなる終段階では困難がある。この様な批判は Binder 等によって唱えられ特に t が大きくなると $I_k(t)$は期待される Ornstein–Zernike 型にならず $1/k^2$ のようになる事がわかった。[12] この方法がどの位の時間まで使えるかの明確な判定基準はまだない様である。

これまで述べて来た事からもわかるようにTDGLモデルを解析的な手法によって近似的に取扱う試みは時間が比較的短い所では部分的成功を収めているがまだ多くの困難に直面している。これは非線型効果がまともに効いてくる問題の一般的特徴でもある。しかし時間が十分経

てば局所的にみれば２相分離が完全におこっている状態になる。（ここで一つ注意しておきたい事は，局所的と言った時どの長さのスケールを指すかと言う事である。格子間隔程度であれば局所的には常に相分離している事になる。このスケールを明確に指定するわけには行かないが，その温度で平衡状態にある系の相関距離 ξ にくらべて十分長いスケールと考えておく。）そうすると問題は元のＴＤＧＬ系を扱う代りに完全に分離した相の間の境界面の運動を考えてもよい。この様な問題を扱う一般的方法はまだ開発されていないようである。しかしこの描像に基づいたいくつかの定性的な議論がなされ夫々有用な結論が得られているのでその二，三を紹介する。

(1)　S が保存量でない時には方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}S(\boldsymbol{r},t)=-L\,\delta H(\{S(t)\})/\delta S(\boldsymbol{r},t) \tag{13}$$

から，相境界面の運動は面の各点の平均曲率を減少させるように動く。これから単位体積当りの界面の面積は時間と共に $t^{-1/2}$ のように減少する（ Cahn 及び Allen[13]）。

(2)　S が保存している場合，十分時間が経つと体系はどちらかの相の占める割合が他の相にくらべて大きい状態になる。（又その逆の状態も共存する。） この時，２つの大きさの異った小さな相の島がある状態を考える。すると小さな島の近傍の濃度は大きな島のそれより大きくなり小さな島から大きな島に向って拡散流がおこる。これにより小さな島は更に小さく，大きな島は更に大きくなる。この事によって全体的に島の大きさは大きくなる。これから島の平均半径は $t^{1/3}$ にしたがって増大する（ Lifshitz–Slyozov の法則）。[14]

(3)　臨界溶液で終段階では Navier–Stokes 方程式で慣性項を無視できて $\nabla p=\eta\nabla^2\boldsymbol{v}$ となる。ここに p は圧力，η は粘性係数，$\boldsymbol{v}$ は速度である。今ゆらぎの長さのスケールがすべて a であるとすると $p\sim\sigma/a$（σ は表面張力），$\boldsymbol{v}\sim\dot{a}$，$\nabla\sim 1/a$ となり $\dot{a}\sim\sigma/\eta$，したがって，$a\sim(\sigma/\eta)\,t$ を得る。これは数係数を除いて臨界溶液のスピノダル分解の長時間での振舞を定性的に説明する。[15] (Siggia, Cahn 及び Moldover)。

これまで述べて来たＴＤＧＬモデルを解析的に取扱う立場と後でのべた，より直観的な立場は，丁度乱流理論において， Navier–Stokes 方程式から解析的に乱流を出そうとする立場と，渦糸のダイナミクスのように直観に訴えて乱流の性質を理解しようとする立場に対応して居り共に相補的に問題の本質の解明に役立つものと考えられる。

最後に極く最近明らかになった新しいスケーリング則について述べる。今，現象を特徴づける唯一の長さ $k_m(t)^{-1}$ の存在を仮定する。これから，$\delta S(\boldsymbol{r})$ を $S(\boldsymbol{r})$ のゆらぎとして直ちに，

$$\frac{<\delta S(\boldsymbol{r})\,\delta S(\boldsymbol{r}')>_t}{<\delta S(\boldsymbol{r})^2>_t} = \widetilde{F}(k_{\mathrm{m}}(t)|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|) \tag{14}$$

が得られる。ここで$\widetilde{F}$は適当なスケール関数である。ここで両辺をフーリエ変換すると規格化された散乱強度

$$\overline{I}(k,t) \equiv <|\delta S_{\boldsymbol{k}}|^2>_t/\int d\boldsymbol{k}'<|\delta S_{\boldsymbol{k}'}|^2>_t \qquad \text{に対して}$$

$$\overline{I}(k,t) = k_{\mathrm{m}}(t)^{-d}F(k/k_{\mathrm{m}}(t)) \tag{15}$$

但し

$$F(Q) \equiv \int \widetilde{F}(R)\,\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}}\,d\boldsymbol{R} \tag{16}$$

を得る。$k_{\mathrm{m}}(t)$としては$<|\delta S_{\boldsymbol{k}}|^2>_t$が最大になる$k$の値をとるか或は first moment $k_1(t) \equiv \int k<|\delta S_{\boldsymbol{k}}|^2>_t d\boldsymbol{k}/\int<|\delta S_{\boldsymbol{k}}|^2>_t d\boldsymbol{k}$ をとってもよい。(15)式が新しいスケーリング則の表現である。これをテストするには$k_{\mathrm{m}}(t)^d\,\overline{I}(k,t)$を実験値を使って$k/k_{\mathrm{m}}(t)$の関数としてプロットした時，曲線が時間とともに不変であるかみればよい。その様なテストは先ず保存系の計算機実験において低い温度に quench した時の大きい時刻tについて行なわれ，[17]次に非保存系[18]及び三重臨界点を示す系[19] の計算機実験においてたしかめられ，最後に臨界溶液のスピノダル分解の実験においても検証された[5]。特に最後の例では，ゆらぎの成長機構が途中で変り，したがって$k_{\mathrm{m}}(t)$の時間変化の仕方も途中で変るのにも拘らずスケール関数Fは共通であった。これは実は注目すべき事である。この事から一つの推測としてゆらぎの空間的変化は体系の詳細な性質によらない或る self-similar な幾何学的性質によってきまるのではないかと考えられる。乱流においてもこのような self-similar な幾何学的考察が重要な事が認識されつつある。[16]
不安定点からのゆらぎの成長では変数Sに結びついた系では時間と共にエントロピーが減少する。即ち始めにあったミクロなスケールのゆらぎがだんだん大きなスケールのものに変化して最後にマクロな相分離がおこる。時間の向きを逆転して考えれば初めにマクロなスケールのゆらぎがあってそれが段々細かくなり遂にミクロなスケールのものになって目にみえなくなる。これはある意味で大きな渦が段々小さな渦に分裂して行き最後に粘性によってゆらぎの力学的エネルギーが熱エネルギーに転化して行く発達した乱流の場合と相似である。この様な観点からこの新しいスケーリングを理解する事は今後に残された興味深い問題である。

［文　献］

1) M. Suzuki, in Advances in Chemical Physics **46** (1980) (in press)及び引用文献.
2) 例えば S. Grossmann, *Synergetics* ed. H. Haken (B.G. Teubner, Stuttgart, 1973)
3) V. Gerold and G. Kostorz, J. Appl. Cryst, **11** (1978) 376.
4) K. Binder, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz and J. Marro, Advances in Colloid and Interface Science **10** (1979) 173.
5) W.I. Goldburg, Lecture at NATO Advanced Study Institute on Scattering Techniques, Wellesley College, Mass. (August, 1980).
6) K. Kawasaki, M.C. Yalabik and J.D. Gunton, Phys. Rev. **A17** (1978) 455.
7) C. Kawabata and K. Kawasaki, Phys. Lett. **65A** (1978) 137.
8) 橋本巍洲，石田義明　物性研究 33 （1980） E 67.
9) J.S. Langer, M. Bar-On and H.D. Miller, Phys. Rev. **A11** (1975) 1417.
10) K. Kawasaki and T. Ohta, Prog. Theor. Phys. **59** (1978) 362.
11) N.C. Wong and C.M. Knobler, J. Chem. Phys. **69** (1978) 725.
Y.C. Chou and W.I. Goldburg, Phys. Rev. **A20** (1979) 2105.
12) C. Billotet and K. Binder, Z. Physik **B32** (1979) 195. 及び K. Binder, Sitges Lecture, June (1980).
13) S.M. Allen and J.W. Cahn, Acta Metall, **27** (1979) 1085.
14) I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961) 35.
15) E.D. Siggia, Phys. Rev. **A20** (1979) 595.
16) 森肇，基研シンポジウム「統計物理学の課題」での講演.
17) J. Marro, J.L. Lebowitz and M.H. Kalos, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 282.
18) M.K. Phani, J.L. Lebowitz, M.H. Kalos and O. Penrose Phys. Rev. **45** (1980) 366.
19) P.S. Sahni and J.D. Gunton, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 369.