

## 2 成分液体のスピンダル分解におけるモード結合の効果

九大 理 川崎恭治、古賀毅

2 元合金等 2 成分固体でのスピンダル分解は(逆)拡散過程を含む次の Cahn-Hilliard 方程式で論じられる:

$$\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = L_0 \nabla^2 \mu(\mathbf{r}, t) + f(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ここで  $S(\mathbf{r}, t)$  は濃度、 $L_0$  は拡散の Onsager 係数、 $f(\mathbf{r}, t)$  は熱的揺動力、 $\mu(\mathbf{r}, t)$  は  $\mu(\mathbf{r}) = \delta H\{S\}/\delta S(\mathbf{r})$  で与えられる化学ポテンシャルである。又  $H\{S\}$  は次の形の Ginzburg-Landau 自由エネルギー汎関数である:

$$H\{S\} = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} [\nabla S(\mathbf{r})]^2 + \frac{1}{2} \tau S(\mathbf{r})^2 + \frac{g}{4!} S(\mathbf{r})^4 \right\} \quad (2)$$

ここで係数  $g$  は常に正で、 $\tau$  は臨界温度上、下で夫々正、負になる。特に分解の初期過程で  $S(\mathbf{r})$  が小さければ(2)の最後の項は不必要になり、Cahn-Hilliard-Cook (CHC) の線形理論がなりたち、事情は簡単になる。

一方、2 成分液体では拡散の他に流動の効果が重要になる。液体の中に濃度の不均一があるとその近傍に力が発生し、それが流れをひきおこす。この効果まで含んだ方程式が川崎によって 1973 年に導出されている[1]。即ち

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{r}, t) = L_0 \nabla^2 \mu(\mathbf{r}, t) - [\nabla S(\mathbf{r}, t)] \cdot \int T(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot [\nabla' S(\mathbf{r}', t)] \mu(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' + f(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

ここで  $T(\mathbf{r})$  は次の Oseen テンソルである。

$$T(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left( 1 + \frac{1}{r^2} \mathbf{r}\mathbf{r} \right) \quad (4)$$

ここで  $\eta$  は液体の粘性係数。流れの効果を表す(3)の第 2 項は又 2 点  $\mathbf{r}$ 、 $\mathbf{r}'$  での濃度ゆらぎの間の流体力学的相互作用とみなす事もできる。この項の一つの

重要な役割は、それが臨界点近傍における Onsager 係数  $L_0$  のくりこみを与える事である。即ちその時  $S(\mathbf{r})$  の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の成分  $S_{\mathbf{k}}$  の平均値  $\langle S_{\mathbf{k}}(t) \rangle$  は

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle S_{\mathbf{k}}(t) \rangle = -\frac{L_{\mathbf{k}}^e}{(|S_{\mathbf{k}}|^2)^e} \langle S_{\mathbf{k}}(t) \rangle \quad (5)$$

なる方程式にしたがう。ここで  $\langle \dots \rangle^e$  は熱平衡状態での平均でくりこまれた Onsager 係数  $L_{\mathbf{k}}^e$  は臨界点近傍で次のようにかける[2];

$$L_{\mathbf{k}}^e = L_0 + \frac{\xi}{\eta} \Lambda_e(k\xi) \quad (6)$$

ここで  $\xi$  は臨界ゆらぎの相関長で  $\Lambda_e(x)$  は

$$\Lambda_e(x) \equiv \frac{1}{8\pi x^3} [x + (x^2 - 1) \tan^{-1} x] \quad (7)$$

これらの結果はよく知られており実験的にも確立されている[3]。これは熱平衡での動的臨界現象の話である。

これから問題にするのは、臨界点の上から下にクエンチしたような、平衡から遠くはなれた状態で(3)の第2項がどんな役割を果たすかという事である。(3)式をみれば、Cahn-Hilliard 方程式(1)が線形になる場合(即ち  $g=0$ )でも(3)は非線形で、問題は単純でない事がわかる。線形領域だからと云って(3)を無理矢理に線形近似をすると(3)の第2項はおちてしまって  $L_0$  のくりこみもなくなってしまう、これは明らかにナンセンスである。したがって所謂線形領域と云われている初期過程においても(3)の第2項はとり入れざるを得ない。以下の計算では(3)の代わりににそれと同等な  $S(\mathbf{r})$  の確率分布汎関数  $P(\{S\}, t)$  に対する次の Fokker-Planck 方程式を考える(今  $k_B T = 1$  とする):

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{S\}, t) = -\mathcal{H}\{S\} P(\{S\}, t) \quad (8)$$

$$\mathcal{H}\{S\} \equiv \mathcal{H}_0\{S\} + \mathcal{H}_1\{S\} \quad (9)$$

$$\mathcal{H}_0\{S\} \equiv L_0 \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta S(\mathbf{r})} \nabla^2 \left\{ \frac{\delta}{\delta S(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta H\{S\}}{\delta S(\mathbf{r})} \right] \right\} \quad (10)$$

$$\mathcal{H}_1\{S\} \equiv - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{g}{\delta S(\mathbf{r})} [\nabla S(\mathbf{r})] \cdot T(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot [\nabla' S(\mathbf{r}')] \left\{ \frac{\delta}{\delta S(\mathbf{r}')} + \left[ \frac{\delta H\{S\}}{\delta S(\mathbf{r}')} \right] \right\} \quad (11)$$

今クエンチは $\tau$ をクエンチ前の値 $\tau_0 > 0$ から急激にクエンチ後の値 $\tau \lesssim 0$ に変化させて行う。又クエンチ前の初期分布 $P_0\{S\}$ は $\tau = \tau_0 > 0$ での平衡分布

$$P_0\{S\} = \text{const.} \exp[-H_0\{S\}] \quad (12)$$

にとる。ここで $H_0\{S\}$ は(2)で $\tau$ を $\tau_0$ におきかえたものである。今クエンチ直後を考えると、その瞬間での $P$ の変化率は(8)の右辺の $P$ を $P_0\{S\}$ でおきかえて得られる。すると奇妙な事に気がつく。即ち $\nabla \cdot T(\mathbf{r}) = 0$ の性質を使って

$$\mathcal{H}_1\{S\}P_0\{S\} = 0 \quad (13)$$

となる事が示せる[4]。云いかえればクエンチした直後の分布 $P$ の変化は裸の(即ちくりこまれない) Onsager 係数に支配される。一方、ここで採用した連続体的アプローチには必ず短波長 cut-off  $k_{\max}$  が implicit に仮定されて居り  $L_0$  は  $k_{\max}$  に依存する。観測される物理量には通常くりこまれた量のみが含まれて居り cut-off が表に出る事はない。所が、ここで述べた理由により散乱関数  $\langle |S_{\mathbf{k}}(t)|^2 \rangle$  の様な観測量のクエンチ直後の振舞が cut-off に依存する  $L_0$  に支配されるのである。cut-off の値はミクロな模型を粗視化して連続体模型を作る時に必要になる粗視化のスケールを与えるものである。したがって観測量が、我々が勝手に選んだ粗視化のスケールに依存するとは甚だ奇妙な事と云わねばならない。これは次に述べる事情を考えれば理解できる。ここで用いた連続体模型では長さに cut-off がある以上当然時間にも短時間 cut-off がある。この cut-off は空間粗視化のスケールに依存する筈である。この模型ではこの cut-off よりも高い精度での時間を問題にする事はできない。したがってクエンチ直後と云っても cut-off 時間程度の巾がある。この巾は、したがって、空間粗視化のスケールに依存する。これからクエンチ直後の変化を支配する  $L_0$  も空間粗視化のスケールに依る。

$\mathcal{H}_1$  の効果は、くりこまれた摂動法によって取り扱うことができる。計算の技術的詳細[5]は省略して以下にその結果をのべる。

先ず無次元化された散乱関数を次式で定義する：

$$\Phi(x, z) \equiv \langle |S_{\mathbf{k}}(t)|^2 \rangle / \left( \frac{V}{\kappa^2} \right) \quad (14)$$

ここで  $V$  は体積で  $\tau = \pm \kappa^2$  と書いてクエンチ後の状態での相関距離  $\kappa^{-1}$  を定義する。又  $x \equiv k/\kappa, z \equiv t\kappa^3/\eta$  は無次元化された波数と時間である。更に (2) の最後の項をおとす。  $\Phi(x, z)$  の従う方程式は  $\Lambda_0 \equiv \eta\kappa L_0$  として

$$\frac{\partial}{\partial z} \Phi(x, z) = -2x^2(x^2 \pm 1)[\Lambda_0 + \Lambda_G(x, z)]\Phi(x, z) + 2x^2[\Lambda_0 + \Lambda_\Sigma(x, z)] \quad (15)$$

$$(x^2 \pm 1)\Lambda_G(x, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dy Q\left(\frac{x}{y}\right) [1 + (x^2 - y^2)\Phi(y, z)] \quad (16)$$

$$\Lambda_\Sigma(x, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dy Q\left(\frac{x}{y}\right) \Phi(y, z) \quad (17)$$

$$Q(z) \equiv \frac{1}{2}(z^{-1} + z^{-3}) \ln \left| \frac{z+1}{z-1} \right| - z^{-2} \quad (18)$$

ここで  $\Lambda_G$  と  $\Lambda_\Sigma$  は裸の Onsager 係数の時間と波数に依存したくりこみを表す。 $\Lambda_G = \Lambda_\Sigma = 0$  とすると (15) は無次元化された CHC 理論になる。ここで新しいのは今の場合 2 つの異なった Onsager 係数のくりこみが現れる点で、これらの Onsager 係数は異なった物理的過程に対応している。即ち前者 ( $\Lambda_G$ ) は既に存在するゆらぎの成長または減衰に関与し、後者 ( $\Lambda_\Sigma$ ) は熱的揺動力によって新たに発生するゆらぎに関係している。この方程式の数値計算の結果を図 1-4 に示す。

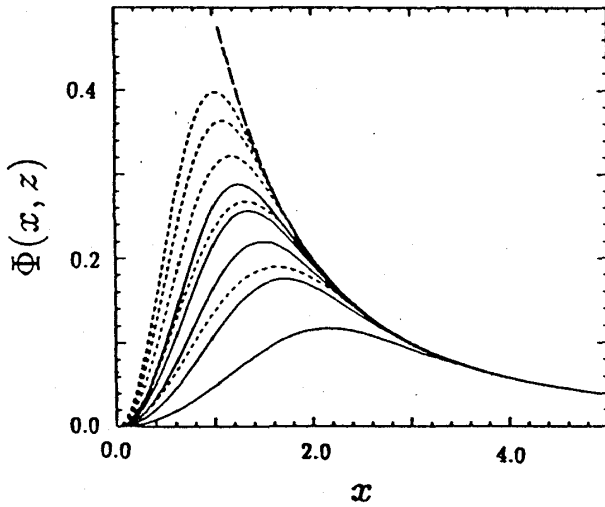


図 1  $T > T_c$  での  $\Phi(x, z)$  の時間変化。時間は下から  $z = 2, 4, 6, 8, 10$  であり、破線は  $(x^2 + 1)^{-1}$  を表している。点線は  $\Lambda_G, \Lambda_\Sigma$  を  $\Lambda_c$  に置き換えたときの  $\Phi(x, z)$  の時間変化を示している。

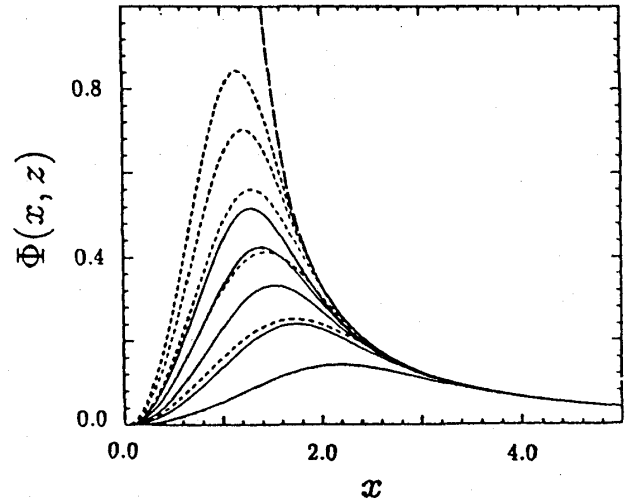


図 2  $T < T_c$  での  $\Phi(x, z)$  の時間変化。時間は下から  $z = 2, 4, 6, 8, 10$  であり、破線は  $x > 1$  での  $(x^2 - 1)^{-1}$  を表している。点線の意味は図 1 と同じ。

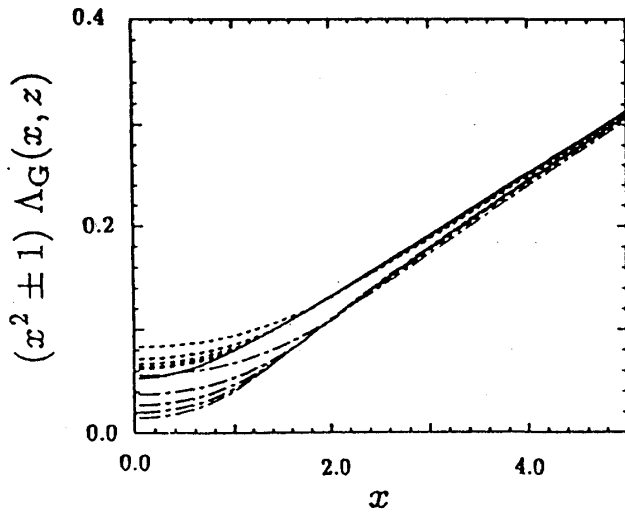


図3  $T > T_c$  (点線) と  $T < T_c$  (一点鎖線) に対する  $(x^2 \pm 1)\Lambda_G$  の時間変化。時間は上から  $z = 2, 4, 6, 8, 10$ 。実線は平衡での値  $(x^2 + 1)\Lambda_e(x)$  である。

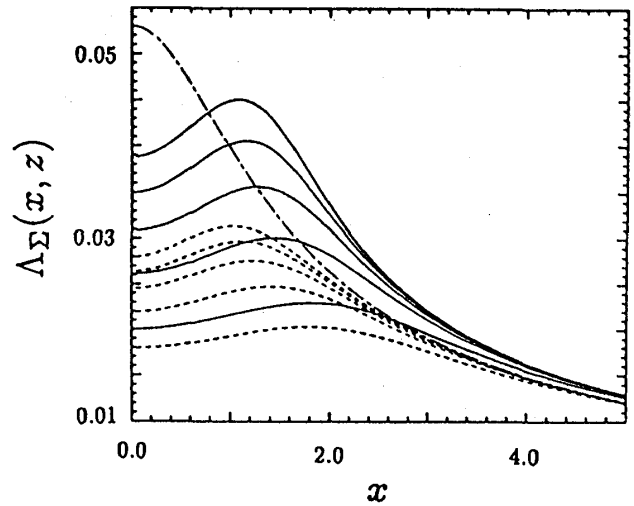


図4  $T > T_c$  (点線) と  $T < T_c$  (実線) に対する  $\Lambda_\Sigma$  の時間変化。時間は下から  $z = 2, 4, 6, 8, 10$ 。一点鎖線は平衡での値  $\Lambda_e(x)$  である。

以上の結果は基本的に  $\Lambda_0 = 0$  とした時のもので、流体力学的効果が dominant な場合である。また初期の状態として  $T_c$  よりずっと高温の状態を仮定した。現在実験されている系では必ずしも  $\Lambda_0$  が小さくない場合や又初期状態も  $T_c$  直上に選ばれていたりする。したがって今後はより実験に近い条件の下での計算が必要になる。何れにしても時間に依存した Onsager 係数のくりこみは新しい概念でありこれの実験的研究が望まれる。

#### 参考文献

- [1] K.Kawasaki, in *Synergetics*, ed.H.Haken (Teubner, Stuttgart, 1973).
- [2] K.Kawasaki, Phys. Lett. **30 A**(1969)325; Ann. Phys. (N.Y.)**61**(1970)1.
- [3] H.Z.Cummins, in *Critical Phenomena ; Proceedings of Varenna Summer School*, ed. M. S. Green (Academic Press, New York,1971).
- [4] K.Kawasaki, Progr. Theor. Phys. **57** (1977) 826.
- [5] K.Kawasaki and T.Koga, in *Proceedings of Heraeus Seminar on Nonlinear and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Gosen, August, 1992, eds. Ebeling and Muschik, World Scientific, Singapore(in press).