

23. 長距離交換モデルのスピンノーダル分解

早川 尚男, 古賀 毅

九州大学 理学部 物理

要旨

本講演では長距離交換モデルを導入してそのスピンノーダル分解を論じた。特徴的長さは本文中の式 (6)-(8) に示される発展則に従い、散乱関数及び相関関数は特徴的長さでスケールされることを理論的、数値的に見いだした。更に平均場理論を導入することで散乱関数及び相関関数のスケーリング形を説明することに成功した。

§ 1. 序

イジング模型の動力学は、これまで秩序変数が局所的に保存する Kawasaki ダイナミックスと、保存量の無い Glauber ダイナミックスを用いて議論されてきた。例えば通常の 2 元合金のスピンノーダル分解では最隣接分子間の交換を考えるため、Kawasaki ダイナミックスの問題として捉える事ができる。最近我々は Kawasaki ダイナミックスを一般化して秩序変数が局所的には保存しないが、大域的に保存する様な新しいイジングダイナミックス (長距離交換モデル) を提案し、2 次相転移の臨界動力学と 1 次相転移のダイナミックス、特に一般化されたオストワルド成長を議論した[1]。本講演では、長距離交換モデルを用いて 1 次相転移のダイナミックス、特に一般化されたスピンノーダル分解を数値的、解析的に研究したので報告する[2]。

一般にイジング模型の緩和は局所的秩序変数 $S(\mathbf{r}, t)$ に対する次の方程式で記述される

$$\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{r}' [p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \frac{\delta F\{S\}}{\delta S(\mathbf{r}', t)}, \quad (1)$$

ここで $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $\mathbf{r}$ と $\mathbf{r}'$ にあるスピンの交換確率である。自由エネルギー汎関数 $F\{S\}$ はイジング模型と同じユニバーサリティクラスに属するものに共通な Ginzburg-Landau の自由エネルギーをもちいる。(1) 式で最隣接スピン間の交換のみを考えると、連続極限で (1) 式はよく知られた保存系の TDGL 方程式に帰着する。しかしながら高分子ブレンドのように自由エネルギー汎関数 $F\{S\}$ はイジング模型と同じユニバーサリティクラスに属しながら相分離過程が局所的運動方程式で記述できない場合もある。特に本講演では交換確率がスピン間の距離の関数として

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq C_d \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{\mu+d}} \quad (2)$$

で与えられる場合を考える。(2) 式でパラメータ μ を $0 < \mu < 2$ を満たす様に選ぶと、交換するスピン間の平均 2 乗距離が発散するため本質的に Kawasaki ダイナミックスとは異なった動力学的性質を示す。実際、Fourier 空間で式 (1) は

$$\frac{\partial \tilde{S}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -L|\mathbf{q}|^\mu \frac{\delta F}{\delta \tilde{S}(\mathbf{q}, t)} \quad (3)$$

と書くことができる。但しティルダ記号のついたものは元の物理量の Fourier 変換を表し、 L は輸送係数の大きさを表すものとする。式 (3) は秩序変数が局所的に保存する場合と保存量のない場合の TDGL 方程式を内挿した形になっており、小貫[3]が最初に解析を試みている。また Kawasaki ダイナミックスはスピン間の相互拡散によって起こることと対比して、この長距離交換モデルはスピン間のレビフライトによって時間発展をしていくモデルといえる。乱流中での粒子の運動が、しばしばレビフライトで記述されることから ($\mu = 2/3$)[4]、このモデルは乱流中の相分離を定性的に特徴づけているとおもわれる。

§ 2. スピノーダル分解の平均場理論

2 元合金、或は Kawasaki ダイナミックスに従うイジング模型を高温から低温に急冷すると、平衡状態への緩和過程で様々なパターンを観測することができる。特に合金の組成比 (或は上向きと下向きのスピンの比) が 1 : 1 の時、スピノーダル分解が観測される。長距離交換モデルを用いても同様のプロセスが生じる。この節では式 (3) を出発点にしてスピノーダル分解の平均場理論を構成し、相関関数のスケーリング形を議論する。この平均場理論の妥当性は次節で述べるシミュレーションの結果と比較することで実証される。

そもそも通常のスピンノーダル分解を第一原理から記述する理論は存在しない。しばしば用いられるのは古川[5]によるスケーリング理論である。古川は散乱関数の波数の大きいところと小さいところの漸近的振舞いを議論し、その内挿によって散乱関数のスケーリング形をもとめた。しかしこの理論では基礎方程式とのつながりが明確でなくここでの解析には利用しなかった。一方最近、太田、野崎によって提唱された平均場理論[6]では大胆な近似を用いつつもスピンノーダル分解の特徴を捉へ相関関数の振舞いをよく説明している。ここでは太田らの理論を改良、一般化することで相関関数の振舞いを予言する。

相分離の後期過程ではエネルギーが界面に集中するため界面の運動に着目すればよい。従ってスピンノーダル分解に於て (3) 式は

$$\sigma K(\mathbf{a}) = \int d\mathbf{a}' G_d(\mathbf{r}(\mathbf{a}), \mathbf{r}(\mathbf{a}')) v(\mathbf{a}'), \quad (4)$$

と簡単化できる。ここで $\mathbf{a}$ は界面に沿った座標を表し、 $\mathbf{r}(\mathbf{a})$ は $\mathbf{a}$ の位置、 $v(\mathbf{a})$ は界面の移動速度である。また $K(\mathbf{a})$ は界面の平均曲率を表し、 σ は表面張力である。(4) 式に現れるグリーン関数 $G_d(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は Fourier 空間で $\tilde{G}_d(\mathbf{q}) = -1/L|\mathbf{q}|^\mu$ と定義され、実空間では $1 < \mu < 2$ に対し、

$$G_d(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{C(d, \mu)L|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{d-\mu}} \quad (5)$$

という形を持つ。但し d は空間次元を表し、 $C(d, \mu)$ は d と μ に依存した数係数である。

$0 < \mu < 1$ の場合は単純なグリーン関数は存在しないが小貫[3]によって界面の運動は局所的曲率で決定されることが示されている。従って系の特徴的長さ $l(t)$ は

$$l(t) \sim t^{1/2} \quad (6)$$

と言う時間発展を示す。一方 $1 < \mu < 2$ では次元解析より

$$l(t) \sim t^{1/(1+\mu)} \quad (7)$$

となることがわかる。ちなみに $\mu = 1$ では対数補正があり $l(t)$ の発展則は

$$l(t) \sim (t/\ln t)^{1/2} \quad (8)$$

に帰着する。

さて(4)式に戻ってみよう。スピノーダル分解の際に界面は複雑な配位を取るために界面に沿っての積分を実行することはできない。従って何らかの近似を行う必要がある。ここで太田、野崎[6]の理論を思い出してみる。簡単のため以下の議論は2次元に限定するが、3次元系に対しても同様の議論は成り立つ。太田らは界面の成長が大域的には曲率の大きな所からの拡散流に依って決まり、局所的には界面の緩和で決まるとした(図1)。したがって(4)式の積分を局所的な部分と拡散流の部分に分割でき

$$\begin{aligned} \sigma K(\rho) \cong & \int d\rho' G_d(\mathbf{r}(\rho), \mathbf{r}(\rho')) v(\rho') \\ & + \langle v_l \rangle \int_l d\mathbf{a}' G_d(\mathbf{r}(\mathbf{a}), \mathbf{r}(\mathbf{a}')) + \langle v_r \rangle \int_r d\mathbf{a}' G_d(\mathbf{r}(\mathbf{a}), \mathbf{r}(\mathbf{a}')) \end{aligned} \quad (9)$$

と書くことが可能である。但し $\langle v_i \rangle = \int_i d\mathbf{a} v(\mathbf{a}) / \int_i d\mathbf{a}$ であり添字 $i=l$ 或は $i=r$ は各注目している界面の左側、右側を表している。注目している界面の曲率がそれほど大きくないと仮定すると界面の位置はある直線 ($z=0$) の回りを揺らいでいる。(9)式の第2項と第3項での積分は従って各 $z < 0$ と $z > 0$ で実行される。平均場理論は界面の配置にそれほど依らない筈なので、太田らにならって更に単純化してみよう。(9)式の第2項と第3項での積分は図2に示すように各 $z = -Z_1$ と $z = Z_1$ でのものに置き換える。また $z=0$ 近傍での界面の位置は一価関数 $z = f(\rho, t)$ することが可能である。したがって(9)式は

$$\begin{aligned} \sigma K(\rho) = & \int d\rho' G_d(\mathbf{r}(\rho), \mathbf{r}(\rho')) v(\rho') \\ & + J(t) \int d\rho' [G_d(\mathbf{r}(\rho) - \mathbf{r}(-Z_1, \rho')) - G_d(\mathbf{r}(\rho) - \mathbf{r}(Z_1, \rho'))], \end{aligned} \quad (10)$$

と変形できる。ここで $\mathbf{r}(Z_1, \rho)$ は位置ベクトル $\mathbf{r}(Z_1, \rho) = (Z_1, \rho)$ を表し、拡散流の強さ $J(t)$ は $J(t) = \langle v_l \rangle = -\langle v_r \rangle$ である。太田らの議論では $J(t)$ の決定に意味が残ったが、我々の理論ではどういう近似を行ったかははっきりしている。式(10)で $v(\rho, t)$ について解いて界面の揺らぎで線形化を行うと

$$v(\rho) = \frac{1}{[1 + (\nabla_\rho f(\rho))^2]^{1/2}} \frac{\partial f(\rho)}{\partial t} \simeq \frac{\partial f(\rho)}{\partial t} \quad (11)$$

と

$$K(\rho) = -\nabla_\rho \left[\frac{\nabla_\rho f(\rho)}{1 + (\nabla_\rho f(\rho))^2} \right] \simeq -\nabla_\rho^2 f(\rho), \quad (12)$$

と近似できるので

$$\frac{\partial \tilde{f}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = \pi^{1/2} L |\mathbf{k}|^{\mu-1} [-\sigma k^2 + 2J(t) \frac{\Gamma(2-\mu) \sin(\pi\mu/2)}{\pi L Z_1^{2-\mu}}] \tilde{f}(\mathbf{k}, t), \quad (13)$$

という方程式が導かれる。ここで $J(t)$ の定義より

$$J(t) \sim l(t)/t \propto t^{-\mu/(1+\mu)}, \quad (14)$$

と見積ることができ、特徴的長さ $l(t)$ は (7) 式を満たすので

$$Z_1 \sim l(t) \propto t^{1/(1+\mu)}. \quad (15)$$

と評価できる。ここで u -場を

$$u(\mathbf{r}, t) = z - f(\rho, t), \quad (16)$$

で導入すると (13) 式は (14)-(16) 式を用いることで

$$\frac{\partial \tilde{u}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = q^{\mu-1} [-q^2 + 2Bt^{-2/(1+\mu)} \frac{\Gamma(2-\mu) \sin(\pi\mu/2)}{\pi}] \tilde{u}(\mathbf{q}, t), \quad (17)$$

に帰着する。但し B は $J(t)Z_1^{\mu-2} = Bt^{-2/(1+\mu)}$ によって定義されるフィッティングパラメーターである。(17) 式では輸送係数、表面張力は 1 と置いてある。もちろん $\mu \rightarrow 2$ の極限で、太田ら[6]の求めた式と一致する。

式 (17) は線形方程式なのでとくことができる。一方太田[7]によると界面が薄い極限で相関関数は u -場をもちいて

$$C(\mathbf{r}, t) = \langle S(\mathbf{r}, t) S(\mathbf{0}, t) \rangle = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{\langle u(\mathbf{r}, t) u(\mathbf{0}, t) \rangle}{\langle u(\mathbf{0}, t)^2 \rangle} \right], \quad (18)$$

で表される。従って 2 次元系では相関関数のスケーリング形 $\hat{C}(x)$ は

$$C(\mathbf{r}, t) = \hat{C}(x) = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{\int_0^\infty dQ Q J_0(Qx) e^{-g(Q)}}{\int_0^\infty dQ Q e^{-g(Q)}} \right], \quad (19)$$

で与えられる。但し $x = r/l(t)$, $Q = ql(t)$ であり、 $J_0(z)$ はゼロ次のベッセル関数である。また (19) 式中で $g(Q)$ は

$$g(Q) = 2Q^{1+\mu} - 4B \frac{\mu+1}{\mu-1} Q^{\mu-1} \Gamma(2-\mu) \sin(\pi\mu/2) / \pi. \quad (20)$$

で与えられる。実際の関数形を求めるにはパラメーター B を適当に選んで (20) 式を数値積分すればよい。

この節を閉じるに当たって二つの注意を付け加えておく。先ず (9) 式から (20) 式までの議論はパラメーター μ が $1 < \mu < 2$ を満たすときのみ有効であり、それ以外の場合にはまた異なった議論が必要となる。最後に実験等で観測される散乱関数は相関関数と

$$I_q(t) = \int d\mathbf{r} C(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = l(t)^d \hat{I}(ql(t)), \quad (21)$$

という関係式で結ばれている。

§ 3. シミュレーション及び理論との比較

前節で提唱した理論の正当性を立証するためには実験かシミュレーションを行う必要がある。ここでは (3) 式を離散化した

$$\tilde{S}(\mathbf{q}, t + \tau) - \tilde{S}(\mathbf{q}, t) = -\tau \hat{L}(\mathbf{q}) \tilde{\mu}(\mathbf{q}, t), \quad (21)$$

を大野と Puri[8]によって始められたセルダイナミックスの方法を用いて解いた。但し $\tau = 1$ は離散化された時間の単位であり、 $\tilde{\mu}(\mathbf{q}, t) = \delta F / \delta \tilde{S}(\mathbf{q}, t)$ は化学ポテンシャルの Fourier 成分である。また $\hat{L}(\mathbf{q})$ は $(-\nabla^2)^{\mu/2}$ で定義される微分演算子である。(21) 式を解き、Fourier 変換を用いることで秩序変数の時間発展が得られる。実際のシミュレーションは初期値依存性を避けるため 10 回のランを $t = 5000$ まで行った。更に用いたシステムの大きさはセルを単位にして 256×256 である。図 3 に示したのは $\mu = 0.5$, $\mu = 1.0$ 、 $\mu = 1.5$ に対するシミュレーションで得られた $t = 5000$ でのパターンである。図中で黒地で示した部分では秩序変数が正の値を持ち、白地では負の値を持つ。図から μ の値が小さいときに非保存系でみられるものとよく似たパターンが得られ、 μ の値が大きいと、通常のスピンーダル分解で見られるものとよく似たパターンが観測される。図 4 には特徴的波数、 $q(t) = l(t)^{-1}$ の時間発展を示した。大体 $t > 10^3$ で時間のべき則に従うことが分かり、 $\mu = 0.5$ に対して $l(t) \sim t^a$ ($a = 0.51 \pm 0.09$) を得 $\mu = 1.5$ では指数は $a = 0.39 \pm 0.02$ となった。これらは (6), (7) 式での理論式と非常によく一致を見ている。一方 $\mu = 1$ に対して指数を見積ると $a = 0.44 \pm 0.03$ というやや小さい値を得るが、対数補正を考慮すると $l(t) \sim (t/\ln t)^b$ で指数は $b = 0.50 \pm 0.03$ となり (8) 式と一致している。

図 5 では $\mu = 1.5$ に対し散乱関数のスケーリングプロット及び理論との比較を示した。実線で示した理論曲線は (19) 式で $B = 1.0$ と選んだものであり、数値データと驚くほど一致

している。図6に示した相関関数のスケールリングをみると更に特徴がはっきりする。やはり実線で示した理論曲線と数値データはよい一致を見ている。 $x = r/l(t)$ が小さいところで実験値が小さな値を持つのは、界面の厚さが実際には有限の値を持つからである。したがってシミュレーション時間を長く取れば取るほど $x=0$ での相関関数の値は1に近づくが、決して1になることはない。そのほか散乱関数の波数の大きいところと小さいところの漸近的振舞いも論じたが紙数の関係上説明を省くことにする。詳細は原論文[2]を参考にされたい。

References

- [1] H.Hayakawa and F.Family: to appear in *Physica A*.
- [2] H.Hayakawa and T.Koga: submitted to *J.Phys.Soc.Jpn.*
- [3] A.Onuki: *Prog.Theor.Phys.* **74** (1985) 1155.
- [4] A.S.Monin and A.M.Yaglom: *Statistical Fluid Mechanics*, vol.2, chap.24 (MIT Press, London 1975).
e.g. J.Klafter, A.Blumen and M.F.Shlesinger: *Phys.Rev.A* **35** (1987) 3081.
- [5] H.Furukawa: *Adv.Phys.* **34**(1985) 703.
- [6] T.Ohta and H.Nozaki: in *Space-Time Organization in Macromolecular Fluids* eds. F.Tanaka *et al.*(Springer, Berlin 1989).
- [7] T.Ohta: *Ann.Phys.* (New York) **163** (1984) 31.
- [8] Y.Oono and S.Puri: *Phys.Rev.Lett.* **58** (1987) 836.

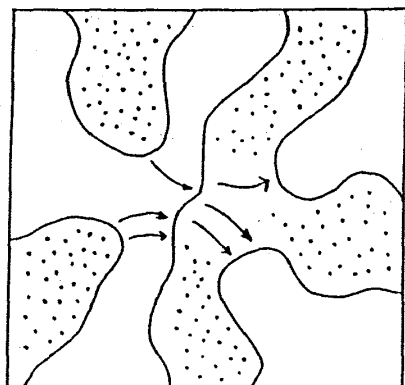


図 1. スピノーダル分解での界面の配置と、拡散流。

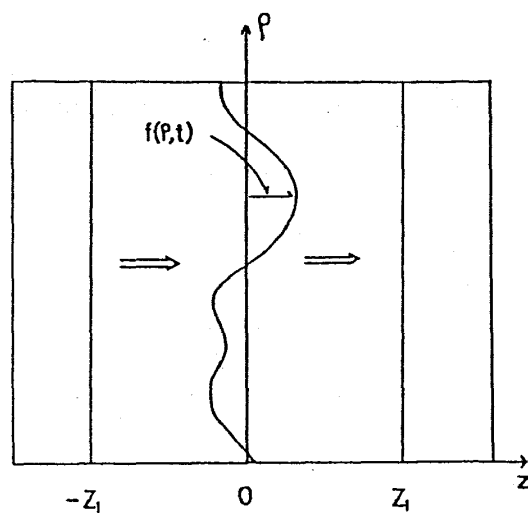
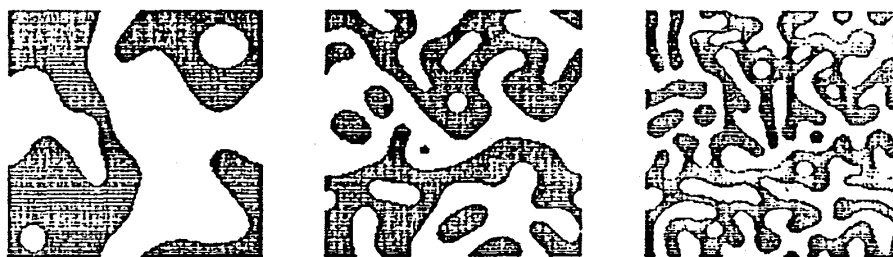


図 2. 図 1 を単純化した模式図。



(a)

(b)

(c)

図 3. シミュレーションによる界面の配置図。左から順に $\mu = 0.5$, $\mu = 1.0$ and $\mu = 1.5$ のものである。

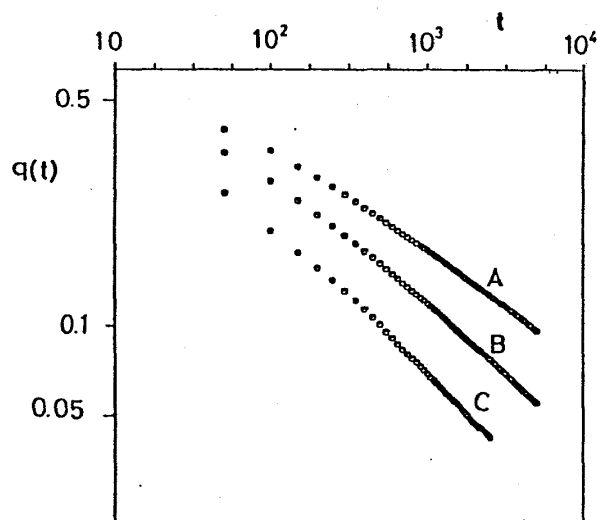


図 4. 特徴的波数 $q(t) = l(t)^{-1}$ と時間の対数プロット。(A),(B),(C) は各 $\mu = 0.5$ 、 $\mu = 1.0$ 、 $\mu = 1.5$ に対応している。

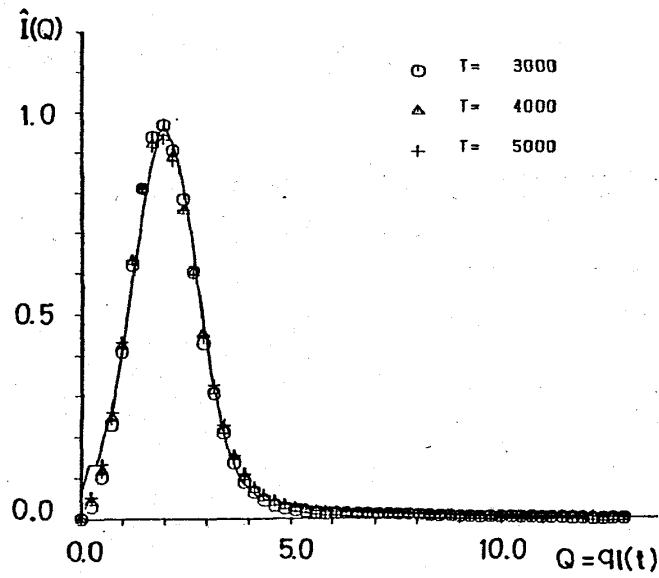


図 5. 散乱関数のスケーリングプロット ($\mu=1.5$)。実線は理論で予言されたものである。

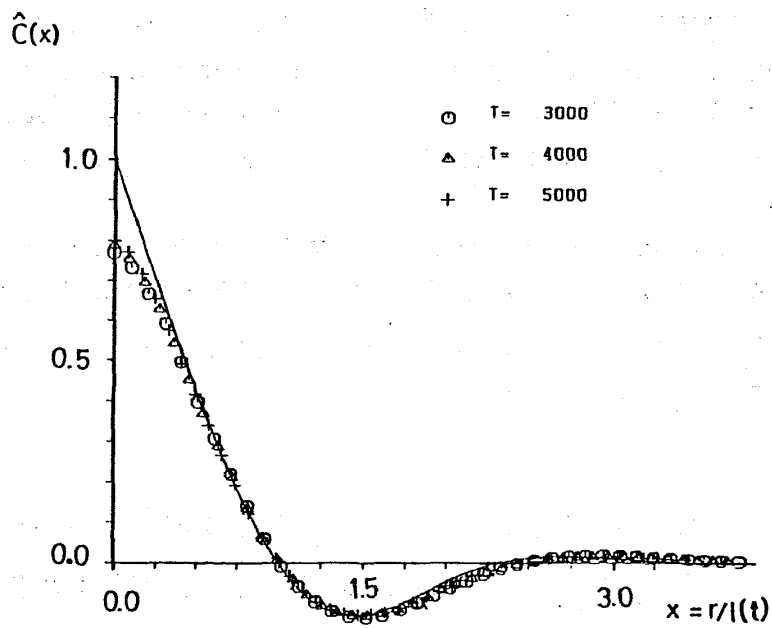


図 6. 相関関数のスケーリングプロット ($\mu=1.5$)。実線は理論で予言されたものである。