

微粒子に特徴的ではないが、微粒子になることによって観測可能になった性質もある。エネルギー準位が離散的であることを利用すると、励起子を最低エネルギー状態に集中的に作ることが出来る。さらに微粒子サイズを散乱によって決まる励起子のコヒーレンス長よりも小さくすれば、励起子は微粒子全体にわたるコヒーレントな状態として存在し、微粒子サイズに比例する巨大振動子効果が現れる。理想的なバルク結晶中の励起子は本来、この効果を持っているが、現実にはコヒーレンス体積によって制限されてしまうため、バルク結晶では観測が困難であった。

この他、励起子が高い効率で発光・再吸収・再発光を繰り返すことによって微粒子間を伝播していく効果や、励起子状態幅のサイズ依存性等について解説があり、最後に将来の研究への展望を示して講義は終了した。

(文責 宮本 洋子)

一次相転移とパターンダイナミクス

お茶の水女子大理 太田隆夫

界面のダイナミクスの理論は、一方では一次相転移の観点から、他方では結晶成長等、非平衡系という観点から注目をあつめている。太田氏は一次相転移のモデルの理論的解析を通して、パターン形成における自己相似則、高分子系におけるパターン形成、非平衡・開放系における安定構造の存在等といったトピックスについてのレビューを行われた。以下、その内容を簡潔に記述する。

1 一次相転移を記述するモデル

一次相転移に特徴的なことは、例えば水→氷の転移や NaCl 水溶液中の塩の析出などのようにその転移点において二相共存の状態が存在することである。このような状態は、その秩序変数の対称性によっていくつかのモデル化が可能である。例えば磁化のように保存されない秩序変数 $C(\mathbf{r}, t)$ を持つ系を記述する時間に依存するギンツブルグ・ランダウ方程式 (TDGL) (モデル A と呼ぶ。)

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

溶液中の食塩の濃度のように保存される秩序変数 ($\frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{r} C(\mathbf{r}, t) = 0$) を持つ系を記述する方程式 (モデル B と呼ぶ。)

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \nabla^2 [D \nabla^2 C(\mathbf{r}, t) + f\{C(\mathbf{r}, t)\}] \quad (2)$$

等である。ここで $f\{C\} = C(1-C)(C-a)$ であり、方程式は $C=0$ と $C=1$ に安定な解を持ち系が二つの安定な相を持つことを表している。これらの系は高温の状態から、上の方程式が記述する転移温度以下の温度領域へと急速に冷却すると系の中にできた小さな安定領域が次第に大きくなるという発展過程をたどって秩序状態へと転移する。このような一次相転移のダイナミクス (時間発展) を追うことは、系の中に析出してくる安定領域 (ドメイン) の時間発展、すなわちその界面のダイナミクスを追う問題に帰着する。最近、特に注目されている事は、これらの発展過程において各時間毎にドメインのパターンの間に相似則が確認されている事で、これについて理論的な研究がなされている。

2 界面のダイナミクス

界面のダイナミクスの簡単な例として、方程式(1)で記述される系 (モデル A) の $C=0$ の領域中にできた $C=1$ の球状のドメインの時間発展を見てみる。方程式(1)の解析からドメインの半径 $R(t)$ の時間発展は次の方程式で記述されることが分かる。

$$\frac{dR(t)}{dt} = -\frac{D(d-1)}{R} + c(a) \quad (3)$$

但し、 d は系の次元である。 $a < \frac{1}{2}$ で $C = 1$ の相の方が安定な場合には $c(a) > 0$ であり臨界半径 $R_c = D(d-1)/c(a)$ が存在し $R > R_c$ のドメインは時間と共に拡大し、 $R < R_c$ のドメインは縮小することが分かる。この簡単な議論からもモデル A には安定なドメイン構造は存在し得ないことが分かる。より厳密な界面方程式は $C(\mathbf{r}, t) = 0 \rightarrow S(\mathbf{r}, t) > 0, C(\mathbf{r}, t) = 1 \rightarrow S(\mathbf{r}, t) < 0$ を満たすような連続関数 $S(\mathbf{r}, t)$ を導入することによって得られる。簡単な場合には、それは「界面の放線方向の速度=界面の平均曲率」と表現でき、次の形になる。

$$\frac{1}{|\nabla S|} \frac{\partial S}{\partial t} = \nabla \cdot \frac{\nabla S}{|\nabla S|} \quad (4)$$

この方程式において重要なことは拡散方程式と類似しているということである。これを近似的に拡散方程式と考えると $C(\mathbf{r}, t)$ の相関関数は

$$\langle C(\mathbf{r}, t)C(\mathbf{r}', t) \rangle = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{\langle S(\mathbf{r}, t)S(\mathbf{r}', t) \rangle}{\langle S^2 \rangle} \right] = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\exp \left\{ -\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{8t\sqrt{D}} \right\} \right] \quad (5)$$

となる。この関数は $t \rightarrow \lambda t$ 、 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \lambda |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ なるスケール変換に対して不変であり、系の持つ相似則を表していると考えられる。

3 その他のトピックス

3.1 高分子におけるパターン

高分子の系では、ミクロな分子単位での相分離が起こる可能性がある。これは例えば一つの分子の中に上述の $C(\mathbf{r}, t) = 0$ の成分と $C(\mathbf{r}, t) = 1$ の成分とが共存している場合である。この場合には各成分がミクロに相関を持つことから新たに相互作用を導入して、次の自由エネルギーで系を記述することができる。

$$F\{C\} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} (\nabla C)^2 + W(C) \right] + \frac{\text{const.}}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') C(\mathbf{r}) C(\mathbf{r}') \quad (6)$$

但し、 $W(C)$ は二つの安定点を持つポテンシャル、 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $-\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を満たすクーロン相互作用である。この新しい自由エネルギーから高分子の系で見つかっている熱平衡での周期構造の存在が説明できる。また平衡状態で同じ結果を与えるように新しい変数 $v(\mathbf{r}, t)$ を導入してモデル A を拡張したダイナミカルな方程式

$$\tau \frac{\partial C}{\partial t} = \epsilon^2 \nabla^2 C + fC - v(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

$$\frac{\partial v(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 v(\mathbf{r}, t) + C - \gamma v(\mathbf{r}, t) \quad (8)$$

からはジャボチンスキー反応のようならせん波、同心円波等の解、更に最近では局在した解、伝搬するパルス解等も得られている。

3.2 平衡系と非平衡系の違い

平衡系からのゆらぎの理論では、ゆらぎの時間発展を記述する方程式は一般に自由エネルギー F と一般化された座標 x_i を用いて

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = -L_{ij} \frac{\partial F}{\partial x_j} \quad (9)$$

と書ける。しかし、例えば上述のジャボチンスキー反応を記述するダイナミカルな方程式の場合にはこのような自由エネルギーを見つけてくることができない。このことは平衡系と非平衡系との理論的な記述のうえでの本質的な違いであり、非平衡開放系においても安定構造が存在する可能性を保証するものである。

(文責 林)