

長距離拡散を伴う秩序化過程

九大理 川崎 恭治、古賀 毅

秩序化過程の問題は、これまで流動がある場合を別にして主にTDGLのような局所的運動方程式を用いて議論されてきた。我々は保存系で且つ運動方程式が非局所的な場合について考察した。動機は高分子ブレンド等必ずしも局所的運動方程式が自明でない場合の理解を深める事にある。

出発点は局所的秩序変数 $S(\mathbf{r}, t)$ に対する次のような方程式である：

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{r}, t) = - \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta H \{S(t)\}}{\delta S(\mathbf{r}', t)} d\mathbf{r}' + f(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ここで $H \{S\}$ は秩序相における通常の ∇S を含むGL自由エネルギー汎関数で $f(\mathbf{r}, t)$ はランダムノイズで下記の揺動散逸関係を満たす：

$$\langle f(\mathbf{r}, t) f(\mathbf{r}', t') \rangle = 2 k_B T G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2)$$

$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は長距離拡散をあらわす積分核で、保存則及びオンサガー相反定理により

$$\int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 0 \quad (3)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (4)$$

を満足する。 $H \{S\}$ を決めるのは短距離相互作用である。ここで大切なのは、モデルとして、この短距離相互作用と、 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を決める長距離の素過程を分けて考えて差し支えない事である。即ち $\exp(-H/k_B T)$ で表される平衡での性質は短距離力によって決まり、従って相境界面はミクロな厚さを持つが非平衡での素過程は長距離に及ぶ。所で $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は一般に次の形を持つ（以下簡単のために数係数を1にとる。）。

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (5)$$

ここで $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ は $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ の滑らかな関数で保存則から

$$\int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 1 \quad (6)$$

である。デルタ関数が現れるのは、粒子の長距離の交換やホッピングを考えれば局所的にはある場所 $(\mathbf{r})$ で粒子の種類が変わったり、生成、消滅が起こるからである。 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ としては色々なものが考えられるが、典型的な例として以下の2つをあげておく。

$$(A) \quad g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} \frac{1}{V_d(R)} & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq R \\ 0 & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > R \end{cases} \quad (7)$$

$$(B) \quad g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (2\pi)^{-d} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \frac{1}{1 + (kR)^2} \quad (8)$$

ここで d は空間次元で $V_d(R)$ は半径 R の d 次元球の体積で R は界面の厚さより十分長い、素過程の起こる距離である。

この系は急冷後しばらくすればシャープな界面が到る所に出来るので、それ以後のダイナミクスは界面のそれで代用できる。これを導くために(1)を次のように書き直す(以下ではランダムノイズを落として考えるがこれを入れる事は簡単である。))。

$$\int d\mathbf{r}' G^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{r}', t) = -\mu(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\delta H\{S(t)\}}{\delta S(\mathbf{r}, t)} + h(t) \quad (9)$$

ここで $G^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は次式を満たす $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の逆演算に対応する積分核である：

$$\int d\mathbf{r}'' G^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (10)$$

又 $h(t)$ は保存則(3)の為に G^{-1} が一義的に決まらない為の不定さを表すラグランジ未定係数である。そうすると $G^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ の大きい極限で0になる事を要請できる。 $h(t)$ は最後に保存則(3)を用いて決められる。(5)に対応して

$$G^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (11)$$

と書くと、 γ と g の関係は

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') g(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (12)$$

従って $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $\mathbf{r}'$ について $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 同様滑らかであり又

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r})$$

でなければならないから $\mathbf{r}$ についても滑らかである。これらの点に注意すれば(9)から、既に知られている手順によって界面の運動方程式を導くことができる⁽¹⁾。界面上の位置を $d-1$ 個の変数の組 α によって表し、その d 次元空間内での位置ベクトルを $\mathbf{r}(\alpha)$ と書くと界面のその法線方向の速度 $v(\alpha)$ は次の方程式で決まる：

$$v(a) = K(a) - \bar{A}^{-1} \int da' K(a') - \frac{\Delta S^2}{\sigma} \int da' \gamma(r(a), r(a')) v(a') \quad (13)$$

但し $K(a)$ は点 a における平均曲率、

$$\gamma(r(a), r(a')) \equiv \gamma(r(a), r(a')) - \bar{A}^{-1} \int da'' \gamma(r(a''), r(a')) \quad (14)$$

$$A \equiv \int da \quad (\text{全界面積}) \quad (15)$$

$$\sigma \equiv \int \bar{S}'(n)^2 dn$$

$$\Delta S = \int \bar{S}'(n) dn$$

ここで $\bar{S}(n)$ は平らな界面での S の、その法線方向 (n) の分布である。

(13)では保存則

$$\int da v(a) = 0 \quad (16)$$

が満たされていることがわかる。

以後簡単の為に g や γ が $r - r'$ のみによる場合に話を限る (一般にはこれらが S に汎関数的に依存しうる。そうするとこれは成り立たない。)。これらのフーリエ成分 $\hat{g}(k)$ 、 $\hat{\gamma}(k)$ は(12)から

$$\hat{\gamma}(k) = \frac{\hat{g}(k)}{1 - \hat{g}(k)} \quad (17)$$

の関係で結ばれる。保存則は

$$\lim_{k \rightarrow 0} \hat{g}(k) = 1 \quad (18)$$

と書ける。素過程の起こる距離は一般に次式で定義することができる。

$$R^{\dagger} = (\lim_{k \rightarrow 0} k^2 \hat{\gamma}(k))^{-1/2} = [\lim_{k \rightarrow 0} (1 - \hat{g}(k)) / k^2]^{1/2} \quad (19)$$

前に述べたモデルA,Bについては

$$(A) \quad \hat{g}(k) = d \int_0^1 dt t^{(1-d)} Q_d(k R t) \quad (20)$$

$$Q_d(x) = \begin{cases} J_0(x) & (\text{ベッセル関数}) \quad d=2 \\ \sin x / x & d=3 \end{cases} \quad (21)$$

$$R^* = [2(d+2)]^{-1/2} R \quad (22)$$

$$(B) \quad \hat{g}(k) = (1 + k^2 R^2)^{-1}, \quad \hat{\gamma}(k) = (k^2 R^2)^{-1} \quad (23)$$

$$R^* = R \quad (24)$$

となる。

所で、いま着目している現象を特徴づける長さにくらべて R^* が充分大きければ $R^* \rightarrow \infty$ の極限をとることができる。この時(19)から $\hat{\gamma}(k)$ 即ち一般に γ が小さくなるものと考えられる。そこで(13)の最後の項をおとすと

$$v(a) = K(a) - A^{-1} \int da' K(a') \quad (25)$$

これは界面反応律速過程によるミクロ構造の時間発展を記述する方程式である⁽²⁾。よく知られているように(25)から次元解析的議論によってミクロ構造の特徴的スケール $l(k, t)$ は $t^{1/2}$ のように振舞う。これはイジング的非保存系と同じであるが、ここでは保

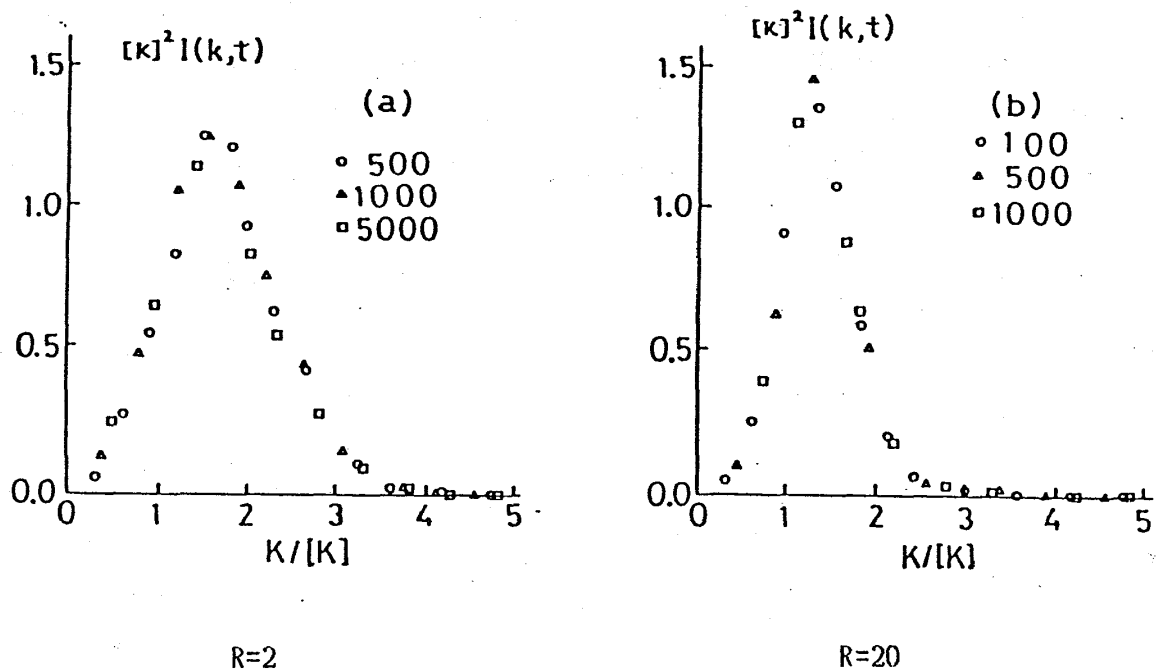


図1 $R=2$ と 20 に対するスケーリングプロット。数字は時間ステップを示している。また、 $[k] \equiv \int dk k I(k, t) / \int dk I(k, t)$

存系に於ても同じ振舞いが期待される。高分子ブレンドでみられる $t^{1/2}$ の振舞い⁽³⁾がここで述べたことで説明されるかどうかについては更に立ち入った検討が必要である。

ここで提案されたモデル (A) について計算機シミュレーションを行ったので以下それについて述べよう。方法は野等によるセル法⁽⁴⁾を用いた。まず比較的小さな 70×70 の格子系について榎本等によって $R=10, 20$ の場合研究された⁽⁵⁾。図1、2にスケールされた散乱関数と $\varrho(t) \sim t^{-z}$ の指数 z の R 依存性が示されている。 R が有限である限り系の大きさと時間を無限大に近づける時の漸近的振舞いは拡散律

速の時と同じで $z=1/3$ になる筈である。従って問題は R が充分大きい時に(25)に対応する $z=1/2$ の領域がどの程度あるかということである。前述の結果はこのような領域の存在を暗示している。我々はより大きな系、即ち 256×256 について研究した。図3と図4に $R=10$ と 20 の場合について相境界線の全長 $L(t)$ (これは $\varrho^{-1}(t)$ に比例) の時間

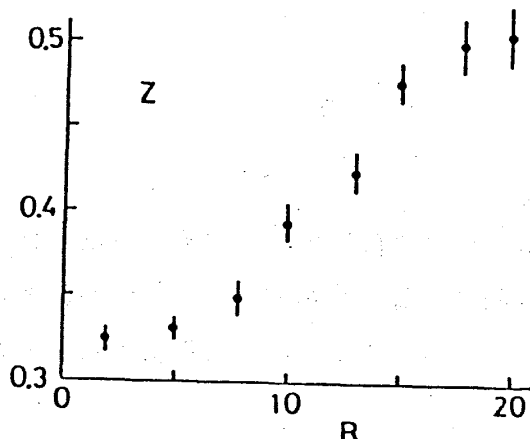


図2 z の R 依存性。ここで z は特徴的波数 $[k]$ の時間依存性 $[k] \sim t^{-z}$ から得られた。

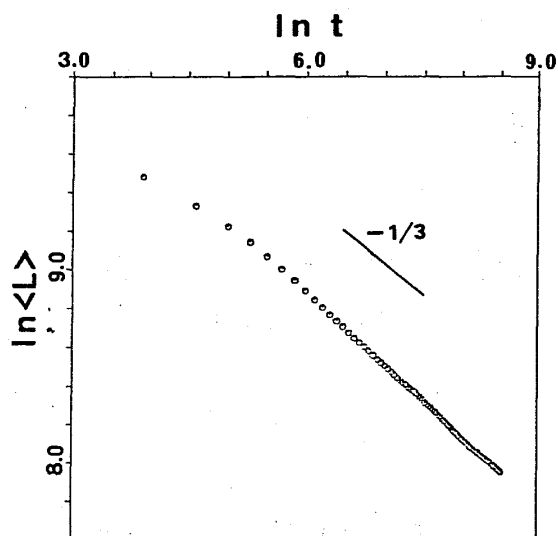


図3 $R=10$ に対する $L(t)$ の時間変化。参照線は傾き $-1/3$ の直線である。

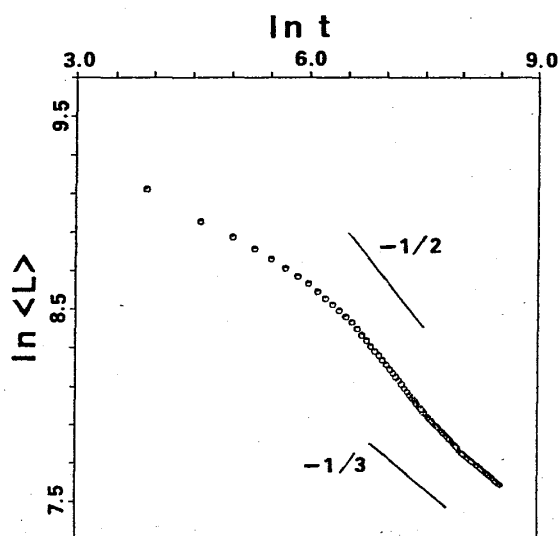


図4 $R=20$ に対する $L(t)$ の時間変化。参照線は傾き $-1/3$ と $-1/2$ の直線である。

変化を示す。興味深いのは $R=20$ の場合であり、初期の過渡的領域から直ちに $z=1/3$ の領域に移行するのではなく、その間に $z=1/2$ の領域がみられる。 $R=10$ の場合には $z=1/2$ の領域がみられなかったが、これはスケーリング領域にはいる前に粗視化が進み、スケーリング領域にはいる時には既に $q(t)$ が R より大きくなってしまったためであると考えられる。

我々は更に、(25)に対応する $z=1/2$ を明確にみるために、系内到处でホッピング可能なモデル (Random Exchange Model) について 256×256 の格子系で計算機シミュレーションを行った。図5に $L(t)$ の時間変化を示す。

この場合には $z=1/2$ が長い時間領域にわたってみられ、更に $L(t)$ の変化の仕方は Log-Log プロットを見る限り非保存系のそれと全く同様であるように思われる。

$z=1/2$ の領域での散乱関数や、 $z=1/2$ のみえる時間領域の長さと R との関係については現在研究中であり、またモデル (B) についても今後研究を進めていく予定である。

関本、川勝両氏及び研究室の他のメンバーの討論に感謝したい。

参考文献

- (1) K. Kawasaki, in Progress in Statistical Mechanics, C-K Hu, ed. (World Scientific, 1988).
- (2) R. T. De Hoff, Acta Metal. **32** (1984) 43, Metallography **17** (1984) 203.
- (3) T. Hashimoto, in Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter, S. Komura and H. Furukawa, eds. (Plenum, 1988).
- (4) Y. Oono and S. Puri, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 836.
- (5) Y. Enomoto and K. Kawasaki, Mod. Phys. Lett. (1989), (in press).

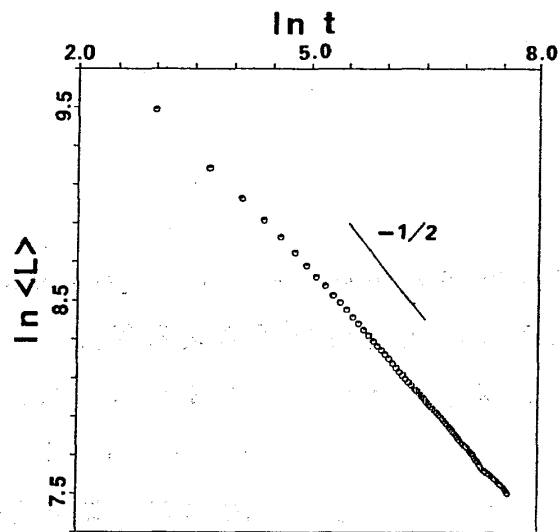


図5 Random Exchange Model に対する $L(t)$ の時間変化。

参照線は傾き $-1/2$ の直線である。