
講義ノート

相転移の動力学

お茶の水大・理 太田 隆夫

(1989年8月30日受理)

目次

§ 1. はじめに

§ 2. 秩序変数とモデル

- 2-1 非保存系
- 2-2 キンク・反キンク相互作用
- 2-3 保存系

§ 3. 界面・運動

- 3-1 非保存系
- 3-2 保存系

§ 4. 核生成・成長 — 非保存系 —

§ 5. 秩序形成の過程のダイナミクス

- 5-1 非保存系
- 5-2 保存系

OHTA Takao, 1988. 11.28~12.2 at Department of Physics, Hokkaido Univ.

講義ノート作成者: 北大・理、北大・工 * 阿波 克之、岡本 幸雄 *

§ 1. はじめに

一次相転移の統計動力学についてお話しする^{1), 2), 3)}。二相共存系のダイナミクスでは、二相を分ける境界（界面と呼ぶ）の運動が時間発展の本質である。この考え方は、古くはBurtonらによって結晶成長に使われ⁴⁾、また、相分離の問題では、Lifshitz⁵⁾、Cahn⁶⁾、Kawasaki⁷⁾らによって発展させられてきた。更に、ごく最近では、もっとひろく非平衡開放系のパターン形成にも適用されつつある⁸⁾、9)。

講義では、主として界面ダイナミクスの理論とその応用^{10), 11)}について述べる。なお、この講義は、イリノイ大学、都立大学、お茶の水大学での(集中)講義を一部分下じきに行っている。

§ 2. 秩序変数とモデル

§. 2 - 1 非保存系

合金のように A - B 両原子からなる二成分系を取りあげよう (図. 1)。一次元の格子に A、B 両原子があり、その間の相互作用は

A - B 間は引力（短距離力）
A - A }
B - B } 間は共に大きさの等しい斥力
 （短距離力）

とする。簡単のために一次元で話をするが実際には何次元でもよい。

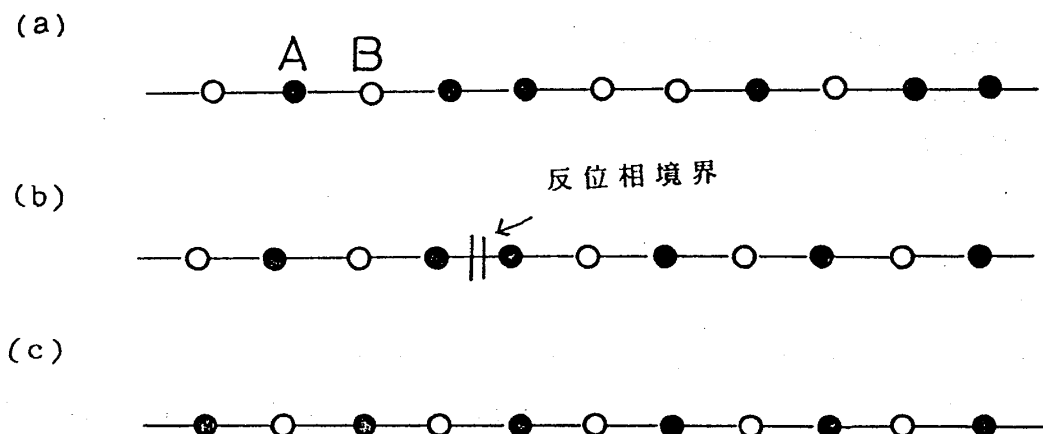


図. 1: 2成分合金の原子配列. (a) 高温、(b)(c) 低温

十分高温では、熱運動に起因する乱れが、引力相互作用の効果より強くて、配列が図.1-aのように乱雑になる。一方、十分低温では、相互作用の効果により、すぐ隣に自分と異なる原子がくるようになる。従って原子の入れ替わりが起こり、図.1-aの高温の配列は上の図.1-bの様になってくるであろう。しかし、b図では完全に規則的には並んでおらず、同種原子が隣合った所がある（反位相境界）。ここでは他の場所に比べてエネルギーが高くなっている。最終の平衡状態では、更に入れ替えが起こり、黒－白－黒－白の図.1-cのような配列となるだろう。

これはおそらく相転移の動力学のもっとも簡単な例である。合金の温度を十分高温から急激に下げたとき、上記 $a \rightarrow b \rightarrow c$ の移りかわりが、どの位の時間でどう変化していくか、そのダイナミクスが問題となる。b図のような位相が逆転している現象は anti-phase domain（反位相領域）と云われ強誘電体でも現れるものである。

まず、このような現象を記述する運動方程式を立てることを考える。この現象の定式化の為には異なる状態を区別する必要がある。一つは高温での無秩序状態である。他方十分低温での秩序状態では、図.1-bでの domain boundaryを境にして右左が異なるという事情を適切に取り込まなければならない。即ち、秩序状態として二種類存在する。考えているこの例では、相互作用に関する仮定により、左右両側は同等でありどちらがより起こり易いと云うことはない。秩序度を表す量を S （秩序変数）とし、無秩序状態の値を零と定義する。十分低温になると、この $S = 0$ の無秩序状態が不安定になり、右側あるいは左側の状態に移行する。それをそれぞれ ± 1 としよう。すなわち

$$S = \begin{cases} 0 & \text{（無秩序状態 : 高温）} \\ 1 \text{（右）} \\ -1 \text{（左）} \end{cases} \quad \text{（秩序状態 : 低温）}$$

この定義は、完全な無秩序か完全な秩序状態しか表していないが、現実にはその中間の状態もあり、理論的にも S を連続変数とした方が取り扱いが便利である。そのため系を粗視化する。即ち、秩序度を適当な大きさの領域で平均化する。ここで、どの程度の領域にわたって平均化すべきかが問題となるが、それは後にまわす事にし、例えば、10 格子程度で平均化すると各場所の秩序状態に応じて S は -1 から $+1$ の間の値をとるようになる。

次にこの平均としての秩序度 $S(\underline{r}, t)$ が時間と共にどう変わるかを考えよう。

十分高温では無秩序状態（ $S = 0$ ）が安定であり、又、相互作用についての仮定

から、 $S(\underline{r}, t)$ の時間的な変化の割合は $S > 0$ 及び $S < 0$ で等しいはずである (A, B 両原子について対称)。即ち $\partial S(\underline{r}, t) / \partial t$ は S について負の勾配をもち、図. 2-b の様になっている。従って、 $S(\underline{r}, t)$ の時間的な変化は次式で表される。

$$\frac{\partial S(\underline{r}, t)}{\partial t} = -(\text{係数}) \times S(\underline{r}, t) \quad (\text{十分高温で } S \text{ が小の時})$$

図 2 - a

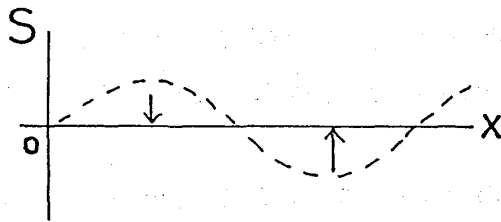


図 2 - b

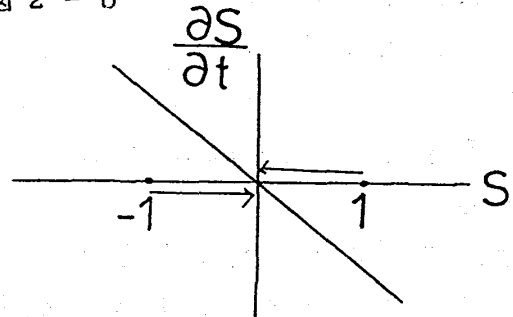


図. 2 : 秩序変数の時間変化 (高温)

一方、十分低温では $S = 0$ は不安定で $S = \pm 1$ が安定点である (図. 3-a)。この条件を満たす典型的な例として次式がある (図. 3-b)

$$\frac{\partial S(\underline{r}, t)}{\partial t} = S - S^3$$

図 . 3-a

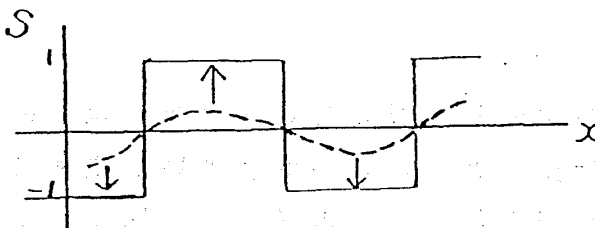


図 . 3-b

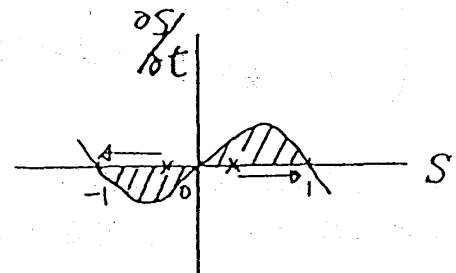


図. 3 : 秩序変数の時間変化 (低温) . $S = 1$ と -1 とが同等であるとき (b) の斜線部の正負両領域の面積が等しい (Maxwell の面積則)

(右辺は実際には上の条件を満たす関数であればどんなものでも良い)。しかし、上式は現実の現象を適切に記述しているものとは考えられない。この式によれば S の正負に応じて、各点がすべて $+1$ 、あるいは -1 にまで達し (図. 3-

a)、それ以上は動かなくなる。これは空間の各点が独立に上式で支配されているためである。図. 4-a のような配置を考えると、原子が入れ替わることにより中間の領域 ($S = 1$) がなくなり、全体が $S = -1$ となった方がエネルギー的に得である。これは“空間的に非一様なものは一様になる傾向がある”と云うことを意味しており、このことを最も簡単に表すには拡散項が上式に付け加わればよい (図. 4-b)。これらの条件を満足するモデルは次式のようなになる。

$$\frac{\partial S(\underline{r}, t)}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 S(\underline{r}, t) + S(\underline{r}, t) - S^3(\underline{r}, t) \quad (1)$$

ここで ε は長さの次元をもつ定数である。ここでは、一般の次元を考え空間微分をラプラシアンとした。

図 4 - a

格子モデル

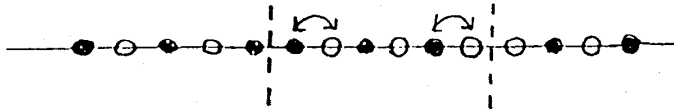


図 4 - b

連続体モデル

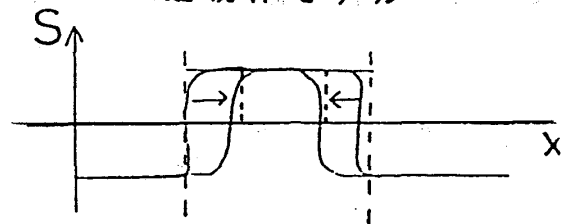


図. 4 : 界面の移動. (a)離散的モデル、(b)連続体モデル

非常に簡単な方程式であるが、(1)は非保存系の相転移の dynamics の本質を内蔵している。以下でそれを見ていこう。まず、1次元の場合のこの方程式の定常解を調べる。

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{から} \quad S = \pm 1 \text{ なる一様解の他に}$$

次式を満たす非一様解が存在する；

$$\varepsilon^2 \frac{d^2 S}{dx^2} = -S + S^3$$

$$= -\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{S^2}{2} - \frac{S^4}{4} \right) \quad (2)$$

この非一様解に対する方程式(2)で S を変位、 x を時間と見なせば、これは

potential $V(S) = \left(\frac{S^2}{2} - \frac{S^4}{4} \right)$ のときの質点の力学の運動方程式と同等である(図.5)。

この analogy から容易にわかる様に $S = -1$ から非常にゆっくりはなれ $S = 0$ を最大速度で通過し、又、ゆっくりと $S = +1$ に近づく解が存在する。この解は具体的には

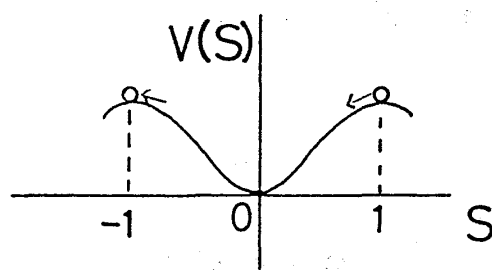


図.5: ポテンシャル

$$S(x) = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\varepsilon}\right) \quad (3)$$

と求まる(図.6)。

(3)は二つの領域($S = \pm 1$)とその境界での S の空間変化をあらわしている。またパラメータ ε は境界の厚さを表わしていることが分かる。先に述べた粗視化の大きさに関する制限がここから出てくる。境界付近でも $S(x)$ は十分に滑らかでなければならず、前述の粗視化における“適当な大きさの領域”は、実際の現象における境界の厚さ ε より小さくなくてはならないはずである；

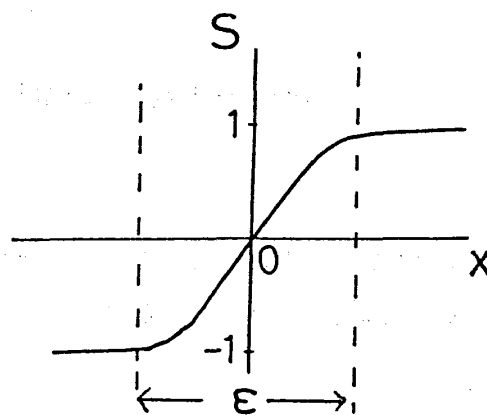


図.6: キンク解

境界（界面）の厚さ（ ε ） > 粗視化の適当なサイズ > 格子間隔。

この条件は ε が格子間隔より十分長い、例えば境界の変化が 10～20 原子にわたっていけば満たされよう。（上の偏微分方程式によって、現象が記述されるのはこの様な場合である。）

§. 2 - 2 キンク・反キンク相互作用

次に時間的な変化を考える（1次元の場合）；

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \varepsilon^2 \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + S - S^3 \quad (1)$$

実際の現象が時間と共に一様解に近づくように、キンク・反キンク相互作用が引力であるということが我々の扱っている偏微分方程式（1）から出て来るかどうかを調べよう。ただし系は無限に広がっているとする。

具体的には次のような問題を考える。高温の無秩序相にある系を転移温度以下に急冷するならば、秩序度はまず秩序状態 $S = \pm 1$ に向かってその振幅を増やすであろう。急冷後ある程度時間がたって図.1のようになった場合を考える。これ以後の時間発展はもっぱらキンク・反キンクの位置 x_i の移動で起こる。

x_i の従う運動方程式

$$\dot{x}_i = f(x_1, \dots, x_i, \dots) \quad (2)$$

を求めよう。以下では平均間隔 Z が界面の厚さ ε より十分大きい

$$\varepsilon \ll Z$$

として問題を定式化する。こうしてはじめてキンク・反キンクの“界面の位置”

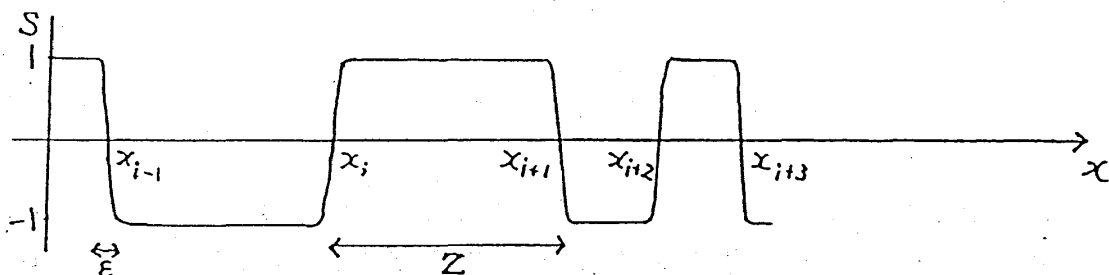


図. 1: ドメイン配列

をあいまいさなしに定義できる。 $Z \sim \varepsilon$ となると問題は極めて難しくなる。

以下の議論はKuramotoによる¹²⁾。簡単のために、キंकと反キंकの一つの pair だけがある場合を考えよう (図.2)。この場合、キंकだけの解に、 -1 ずらした反キंकだけの解を加えると大体 pair をあらわす $S(x, t)$ になる。そして、 x_i 近傍の $S(x, t)$ を見ると、それはキंकが1個だけある場合に非常に近い。つまり、 x_i の近傍では $S(x, t)$ はキंक1個の解 $M(x-x_i)$ と小さな補正項 $b(x, t)$ とに分けて書くことができる。

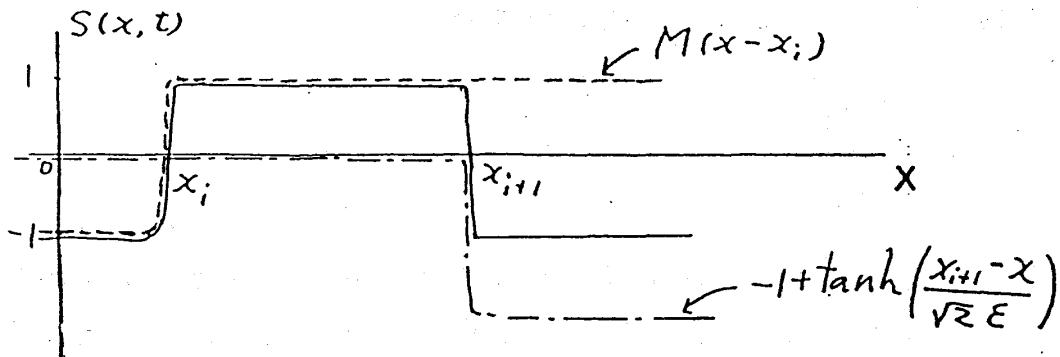


図. 2: キंक-反キंक pair の $S(x, t)$ (キंक解+反キंक解)

$$S(x, t) = M(x - x_i(t)) + b(x, t) \quad (3)$$

$$M(x - x_i) = \tanh\left(\frac{x - x_i}{\sqrt{2}\varepsilon}\right) \quad (4)$$

(3) 式を (1) 式に代入して b について1次までとれば、キंक解は $\varepsilon^2 M'' + M - M^3 = 0$ を満たすから次式を得る；

$$\begin{aligned} -x_i \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial t} &= \left[\varepsilon^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (1 - 3M^2) \right] b(x, t) \\ &\equiv -L b(x, t) \end{aligned} \quad (5)$$

(5) 式から x_i に対する (2) 式の型の方程式を導く事が目的であるが、その前に線形演算子 L の固有値と固有関数について簡単に述べておこう。この問題はポテンシャル $V(x) = -(1 - 3M^2)$ の時の量子力学の固有値問題と同等であるから

(図.3)、その解は容易に想像できる。

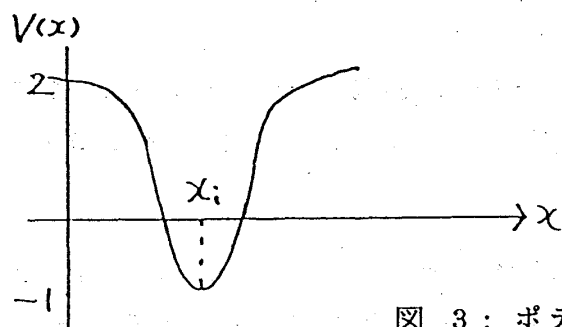


図.3: ポテンシャル

$$L \phi_n(x) \equiv \left[-\varepsilon^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - (1 - 3M^2) \right] \phi_n(x) = E_n \phi_n(x)$$

(6)

$$E_n > E_0 = 0 \quad (n \neq 0)$$

$$\phi_n(\pm\infty) = 0$$

方程式(1)は並進対称性を持っているから、Lの固有関数としてキンの並進運動を表す関数があり、その固有値は零である。つまりキンが Δx_i だけの微量動いた場合は

$$M(x - x_i - \Delta x_i) \cong M(x - x_i) - \Delta x_i \frac{\partial}{\partial x} M(x - x_i)$$

であるから、固有値0の固有関数 $\phi_0(x)$ (Schrodinger方程式(6)の基底状態)は

$$\phi_0(x) = \frac{\partial}{\partial x} M(x - x_i(t)) \quad (7)$$

である。この事は(7)式を(6)式の左辺に代入して直接計算すると $LM' = [\varepsilon^2 M'' + M - M^3]'$ となり、確かに $LM' = 0$ である事から分かる。

大事なことは $b(x, t)$ に並進モード $\phi_0 = M'$ が含まれてはならないことである。なぜなら $x_i(t)$ を導入したのでキンの並進運動は $M(x - x_i(t))$ に既に含まれているからである。また、 $E_n > 0$ のモードは短時間で減衰してしまうから、考える必要がない。図.2で既に $b(x, t)$ は反キンによるとして

$$b(x, t) = -1 + \tanh\left(\frac{x_{i+1}(t) - x}{\sqrt{2}\varepsilon}\right) \quad (8)$$

としたのであるが、この $b(x, t)$ は上で述べた性質を持っている。この $b(x, t)$ は ϕ_0 とはまったく違うし (図. 2)、また、 $|x| = \infty$ で 0 になる関数では表す事ができない。

さて、(5) 式から、 x_i に対する方程式を求めよう^{*}。 $x_{i+1} - x_i \gg \varepsilon$ の場合を考えて、 $x_i \ll x_c \ll x_{i+1}$ であるような適当な x_c をとる。そして、(5) 式の両辺に M' をかけて、 $-\infty < x < x_c$ の領域 (図. 4) で積分する。左辺の 2 項目は無視できて

$$\text{左辺} = -\dot{x}_i \int_{-\infty}^{x_c} dx (M' (x - x_i))^2。$$

一方、右辺は部分積分を行うと簡単に計算できる；

$$\begin{aligned} \text{右辺} &= \int_{-\infty}^{x_c} dx M' (x - x_i) [-L b(x, t)] \\ &= \left[\varepsilon^2 M' b' - \varepsilon^2 M'' b \right]_{-\infty}^{x_c} + [-L M'] b。 \end{aligned} \quad (9)$$

ここで $L M' = 0$ であるから、3 項目は 0 である。1 項目と 2 項目は M' 、 M'' 、 b 、 b' の $x = -\infty$ と x_c での値だけから計算できる。 $x = -\infty$ での値は 0 である。 $x = x_c$ では

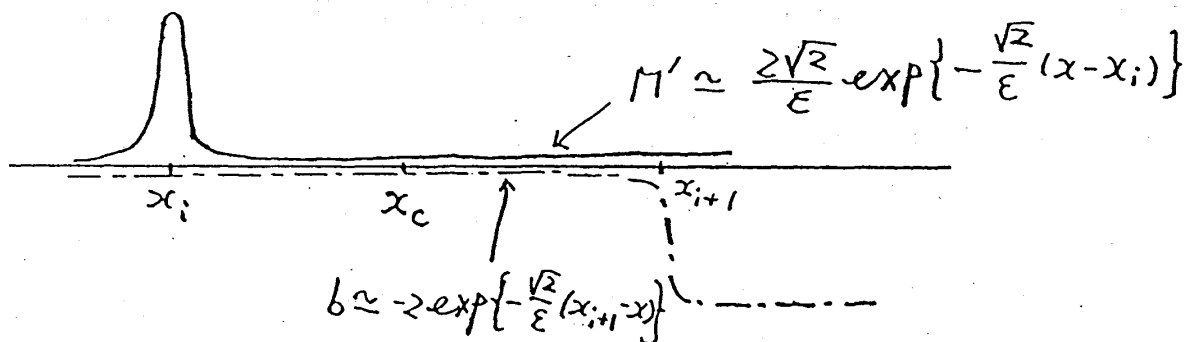


図. 4: M' と b の概形

*) 講義で不正確な言い方をしたのを岡本氏が訂正して下さった。(太田記)

$$M' \cong \frac{2\sqrt{2}}{\varepsilon} \exp \left\{ -\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x - x_i) \right\}$$

$$b \cong -2 \exp \left\{ -\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x_{i+1} - x) \right\}$$

と近似できるから、これらを使って(9)式を計算すると、1項目と2項目は同じで、結局

$$\sigma x_i = \frac{1}{6} \exp \left\{ \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x_i - x_{i+1}) \right\} \quad (10)$$

ここで

$$\sigma \equiv \int_{-\infty}^{x_c} dx (M')^2 \cong \frac{2\sqrt{2}}{3\varepsilon}。$$

同じ事を反キंकに対して行おうと

$$x_{i+1} = -\frac{1}{6} \exp \left\{ \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x_i - x_{i+1}) \right\} \quad \text{となりお互い引き合うことが分かる。}$$

即ち、偏微分方程式(1)からキंक-反キंक相互作用が引力である事が出てきたわけである(図.5及び、§.2-1の図.4)。

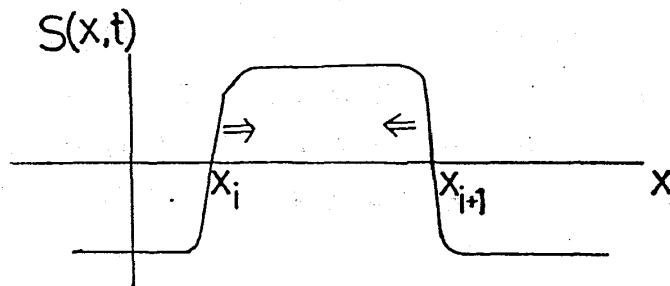


図.5: キंक-反キंक相互作用は引力

図.1のように、キंकと反キंकが並んでいるような場合を考えると

$$\sigma x_i = \frac{1}{6} \exp \left\{ \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x_i - x_{i+1}) \right\} - \frac{1}{6} \exp \left\{ \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x_{i-1} - x_i) \right\} \quad (11)$$

左辺が時間の一階微分であるのは、(1)式が一階微分（散逸系；時間反転に関して対称でない）であったからである。右辺は exponential 相互作用であるから、キンク－反キンク間距離が例えば $x_{i+1} - x_i \sim 10\varepsilon$ くらいなら、めちゃくちゃ小さく、 x_i と x_{i+1} はなかなか近よっていかない。ある程度近よって来ると、急に引き合う力は強くなって急接近する。そのあと実際の現象ではキンク・反キンクが対消滅するであろうが、(11)式では消滅までは記述できない。その効果は手で入れる以外にない。

この節では、§3以降への導入部として、1次元非保存系を例にとって基本的な考え方を説明してきた。1次元系は現実性がないと思われるかもしれないが、そうではない。例えば、面内が強い ferro の相互作用で面間が弱い antiferro の相互作用をもつ層状磁性体の面間のスピンの秩序化するプロセスは、1次元系と考えてよくこの節の話と関係があると考えられている。

最近、数学者が(11)式の導出に興味をもち、(1)式より一般的な偏微分方程式（散逸系）でもっときちんとした取り扱いをやっている（Carr, Spiegel プレプリント及び文献(3)）。

§.2-3 保存系

まず“保存系－非保存系”について述べておこう。系の境界で物質の出入りがなく、 $S(\underline{r}, t)$ の全系にわたる積分 $\int d\underline{r} S(\underline{r}, t)$ が時間に依らないとき、これを保存量、時間に依るとき非保存量と云う。

今まで扱ってきた偏微分方程式(§.2-1(1)式)であらわされる系は、1つの domain が時間と共に小さくなることが出来（ $\int d\underline{r} S(\underline{r}, t) \rightarrow \text{小}$ ）、非保存系である。保存系で、1つの domain しかない場合を考えると、界面でのエネルギー的な不利を解消するため本来は動きたいのだが、この保存則による拘束のため動くことが出来ない。しかし domain が複数個あれば、一方の domain の減少分を他の domain の増加により相殺することによって、保存則を破る事なく動くことが可能である。この場合、一つの界面の位置と他のものとの相関が問題になり問題は大変難しくなる。

さて、保存系の例を A－B 両原子からなる 2 成分合金系で説明しよう。A、B 原子間の相互作用は、

A－B 間は斥力（短距離力）

$\left. \begin{array}{l} A-A \\ B-B \end{array} \right\}$ 間は引力（ ）

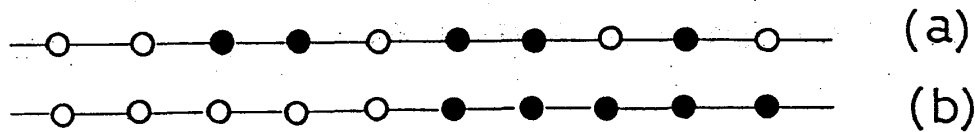


図. 1: 2成分合金の原子配列. (a)高温、(b)低温

とする。十分高温では図.1 (a) の様に乱雑になっており、一方十分低温では隣に同種の原子が来た方がエネルギーが下がるから図.1 (b) の様になる。高温から急冷して、十分低温にもっていったとき起こる図.1 (a) から (b) への時間発展を記述しようと思えば、A 原子の局所濃度 $C(\underline{r}, t)$ を秩序変数に取ればよい。ここで $C(\underline{r}, t)$ は §. 1 - 1 と同様に適当な大きさの領域で平均化したものである。系内で反応が起こっておらず、かつ系の境界で物質の出入りがないと

すれば、粒子数保存から、 $\frac{d}{dt} \int d\underline{r} c(\underline{r}, t) = 0$ 。同じ内容は連続の方程式に依っても記述できる：

$$\frac{\partial C(\underline{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{j} = 0 \quad (1)$$

$\underline{j}$ は濃度の流れであって

$$\underline{j} = -L \nabla \mu$$

ここで μ は chemical potential、 L は mobility である。mobility L は一般に C に依存しており、この事が決定的に重要になる問題もある。系が平衡状態にあるときには chemical potential の勾配はなく流れ $\underline{j}$ は零である。平衡状態からずれると $\underline{j}$ が生ずる。濃度の汎関数としての自由エネルギー $F[c]$ があるとすると、平衡状態は $F[c]$ の汎関数微分

$$\frac{\delta F}{\delta C(\underline{r})} = 0 \quad (\text{状態方程式})$$

で決まる。外部から仮想的に chemical potential μ_{ex} を

与えると $\frac{\delta F}{\delta C(\underline{r})} = \mu_{ex}$ 、即ち系が平衡からずれていると $\delta F / \delta C$

が driving force となり流れ $j(j, t)$ が生じる。

$$j(x, t) = -L(C) \nabla \frac{\delta F}{\delta C(x, t)} \quad (2)$$

(2) 式を (1) 式に代入すると

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot L \nabla \frac{\delta F}{\delta C} \quad (3)$$

であるから、濃度に関する汎関数 $F[C]$ を与えればモデルが決まることになる。

保存系の典型である A-B 二成分合金系で、A と B が対称な場合 (i. e. 相互作用が等しい) を考える。十分低温では、一番安定な状態は A ばかりの領域と B ばかりの領域に分離した状態である。つまり、 $C(r)$ を空間の各点での A の濃度とすると図. 2 の様になっている。 $C = 0$ と 1 の状態はいずれかがより起こり易いと云うことはない。このように最低状態が二重縮退していると云うことを考慮すると、自由エネルギー F としては系が一様になろうとする効果 $(\nabla C)^2$ の項を含めて

$$F[C] = \int dx \left[\frac{1}{2} (\nabla C)^2 + W(C) \right] \quad (4)$$

を得る。 $W(C)$ としては、例えば図. 3 のようなものを考える。この F を C で汎関数微分をとり

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot L \nabla [-\nabla^2 C - f(C)] \quad (5)$$

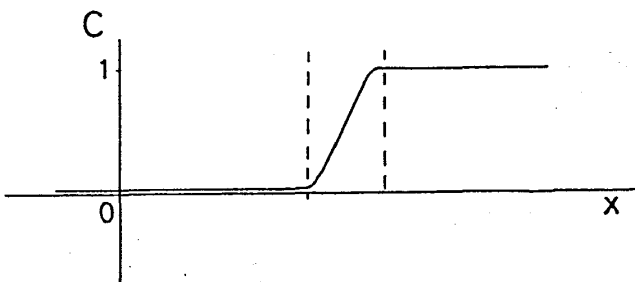


図. 2: キンク解

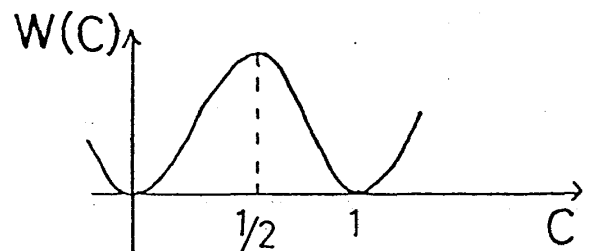


図. 3: 一様状態の自由エネルギー密度 $W(C)$

$$\text{但し、 } f(C) \equiv -\frac{dW}{dC} = C(1-C)(C-a) \quad (6)$$

今の場合は $a = 1/2$ である。

ここで輸送係数 L を局所濃度 C の関数として扱っている理由を述べておこう。状況を明確にするために2次元の場合を考える。図.4のようにほとんど B の領域に A のみからなる小さなクラスターがある場合を考える(図.4)。このと

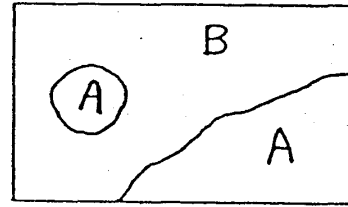


図.4: 易動度の説明のための図

き離散的モデルで考えれば、保存系の場合小さな A - クラスターから原子が飛び出し大きな A - クラスターに移ることが出来るように思われる。しかしながら、 A - B 両原子間の相互作用が斥力であり、且つ小さな A - クラスターの回りはすべて B 原子であるため、このような移動の過程はエネルギー的に極めて高い状態を通らねばならず現実にはほとんど起こり得ない。これは dynamical な効果であり、偏微分方程式で記述される連続体モデルでこの効果を取り入れようとすると、元来 static な量である $F[C]$ を通して取り込むことはできず、原子のみからなる領域では mobility が極めて小さいという形で、即ち mobility L の C - 依存性として取り込むほかないのである。このような振舞いを示す例としては高分子の二成分系がある。以前より、連続体近似に基づく mobility 一定のモデルと格子系で考えた 2-D Ising model のシミュレーションの結果との不一致が問題視されていた。即ち、小さなクラスター A の変化はほとんど起こらず、せいぜい大きなクラスターの境界上で A 原子のより安定な位置への移動が起こる程度である。以上の効果は A - B 二成分系の discreteness と dynamics に由来するといえる。 L の関数形の例としては

$$L = C(1 - C)$$

が考えられる。即ち、 $C = 1$ 、 $C = 0$ では mobility は殆どなく、 $C = 1/2$ 、つまり A - B の境界の所で mobility が有限の値を持ち、界面に沿って拡散が出来るという効果を取り込むことができる。以上の議論は C の平均値が $1/2$ 、つまり A - B 同体積である必要はないと云うことを云っておこう。即ち、 A - B 体積比を決めることはダイナミクスとしては初期条件を決めることであり、体積比は以後の時刻において変化せず(保存系)、ダイナミクスを支配する式(5)の構造

から C の平均値がなんであるかと同等に使えることが分かる。

現象としては秩序変数が非保存量と保存量の両方を含む場合もある。例えば、§.2-1 の2成分合金系でA原子数とB原子数との比率が1:1からずれた場合、即ち $A_{1-x}B_{1+x}$ で $x \neq 0$ の場合である。この場合、§.2-1 図.10

の様にA、B原子が交互に規則正しく並ぼうとしてもB原子が余ってしまう。余分な原子はどのあたりをうろうろしているかという事が問題になる。実験例を見てみよう (図.5)(4)。anti-phase domain で数がうまく合わ

ない余分な atom は anti-phase domain boundary の所へたまる。このような実験をモデル化しようとする、一つは余分にたまっている濃度が保存されるということと、もう一つは anti-phase domain があるということを考える、つまり濃度 $C(r, t)$ と非保存量の秩序変数 $S(r, t)$ とが couple したモデルを作ることが必要である。その為に、domain boundary の所に余分な原子が存在しやすいということを経験的に考えると、 S がゼロに近いところで C が大きくなるというモデルを考えれば良い。時間とともに boundary の太さは増しその数は減るだろう。このような系のダイナミクスの理論はあまりやられていない。合金系に限らず色々な系で方程式を立てるところから考えていくと面白いと思う。

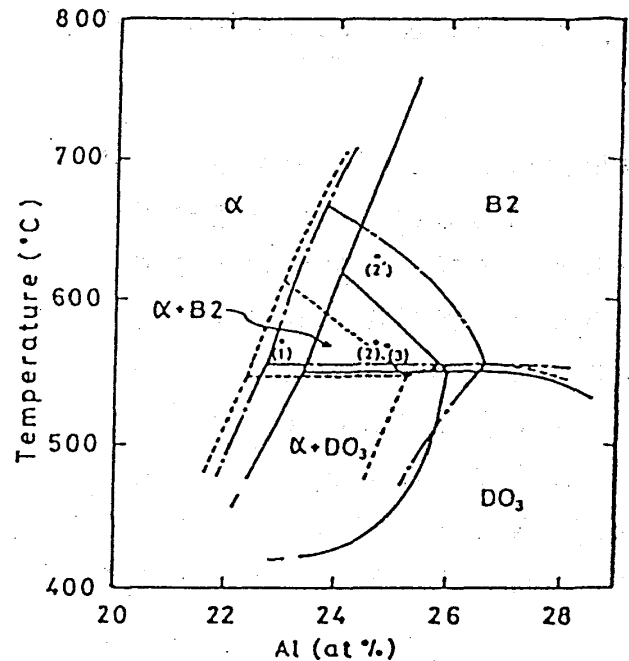


図.5: 秩序変数が保存量と非保存量の両方を含む場合の実験例

§ 3. 界面の運動

§.3-1 非保存系

非保存系の界面のダイナミクスを考えよう ($d = 2$ or 3)。方程式としては次のものを解けば良い。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 S + f(S), \quad f(S) = S(1-S)(S-a) \quad (1)$$

準備としてまず、一次元の場合を考えよう。ここでは、秩序変数 S の一様定常解を 0 or $+1$ として考える。Spin系との対応を図.1に示す。 $a < 1/2$ ならば $S = 1$ と $S = 0$ の境界は右へ動こうとするであろう (1 が 0 より優勢)。 S としてはこの境界の運動を表す

$$S = S_0(x - ct) \quad (2)$$

の型の解があると予想される (ここで c は速度)、 $S_0(z)$ の関数形を決める方程式は、(2) を (1) に代入して

$$\varepsilon^2 S'' = -c S' + \frac{dW(S_0)}{dS_0}, \quad f(s) = -\frac{dW(S_0)}{dS_0} \quad (3)$$

$c = 0$ 、 $a = 1/2$ のとき上式は §.2-1 で解いた方程式である。 §.2-1 と同様に力学との analogy を用いれば、速度 c を摩擦係数と考えることにより、図.2のポテンシャルの下で摩擦力を受ける質点の力学の問題と同等である。

$a \neq 1/2$ ということは、 $-W$ の二つ山の高さが異なることを意味している (f で云えば $a \neq 1/2$ の為正負両領域の面積が等しくない。 §.2-1 図.5参照)。

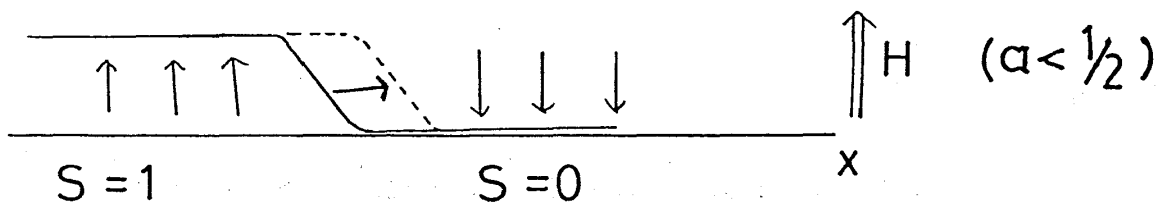


図.1: 界面の移動

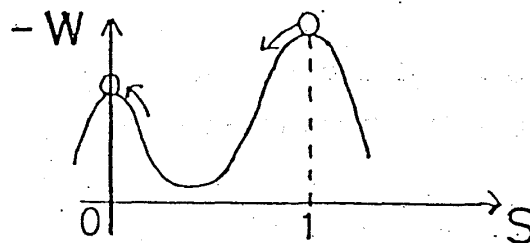


図.2: ポテンシャル

この場合 $S = 1$ から出発して、適当な c (摩擦) の値で、 $S = 0$ でちょうど静止する解があり得るであろう。具体的には次の様に求まる；

$$S_0(z) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{z}{2\sqrt{2}\varepsilon} \right) \right) \quad (4)$$

$$c = - \frac{\sqrt{2}}{2} \varepsilon (1 - 2a) \quad (5)$$

$a < 1/2$ の時は、 $c > 0$ ($S = 1$ が 0 より優勢)、 $a = 1/2$ では界面は静止している。二、三次元の場合にもこの一次元の結果は役に立つ。

次に二、三次元の場合を考えよう。

図. 3 のように $S = 1$ の球状の領域が $S = 0$ の領域に囲まれているとする。

$0 < a < 1/2$ では $S = 1$ の領域が増えようとするが、一方エネルギー的には表面積を小さくすることに依ってエネルギーを下げようという力が働く。球の半径 R が十分大きいとき 1 次元の場合と同じ関数形をつかって

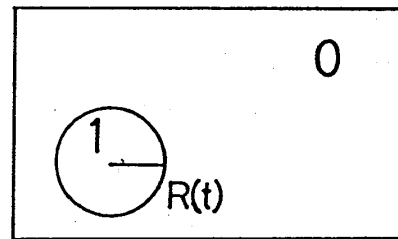


図. 3 : 球状のドメイン

$$S(r, t) = S_0(r - R(t))$$

としてよい (補正項は、 $0[\varepsilon/R]$ の微小量で無視できる)。そのとき、球座標で運動方程式は

$$-\dot{R} S_0' = \varepsilon^2 \left(S_0'' + \frac{d-1}{r} S_0' \right) + f(S_0)$$

となる。 d は空間の次元である。ここで S_0' は $r \cong R(t)$ でのみ値をもち δ 関数的であることから、右辺の r は界面の位置 $R(t)$ で近似できる。

$$-\left(\dot{R} + \frac{d-1}{R} \varepsilon^2\right) S_0' = \varepsilon^2 S_0'' + f(S_0) \quad (6)$$

(3) と (6) を比較して次式を得る；

$$\dot{R} = - \frac{d-1}{R} \varepsilon^2 + c(a) \quad (7)$$

第一項は表面エネルギーにより領域 1 が広がるのを抑えようとする力であり、第二項は領域 1 が広がろうとする力である。つまり、(7) 式の右辺は図.4 のようになり、 $R < R_c$ ならば、 $R \rightarrow 0$ へ向かい、 $R > R_c$ ならば成長する。(7) 式は domain ができることによってバルクの自由エネルギーがさがり、一方界面エネルギーにより自由エネルギーの増分があるという式

$$\Delta G = - \mu \frac{4}{3} \pi R^3 + 4 \pi R^2 \sigma$$

σ : 表面エネルギー

から R_c を求めるのと同様である。

一次元 ($d=1$) では当然 $R_c = 0$ である。高次元で且つ $a < 1/2$ で考えると、非常に大きな R の時しか成長が進まない。従って、 $R_c = 0$ (ε) の無視した項は実質的には効いてこない。また界面間の相互作用項はきわめて小さいので二次元以上では無視できる。しかし一次元 ($d=1$) の場合、(7) 式の右辺中第一項が零となるため、

§.2-2 で議論した短距離相互作用が重要となる。

最後に非保存系の特徴として、その界面の運動は各点に於ける平均曲率 $(d-1)/R$ で決ってしまい他の点の影響は受けない、つまり“各点が独立”であるということを指摘しておこう。

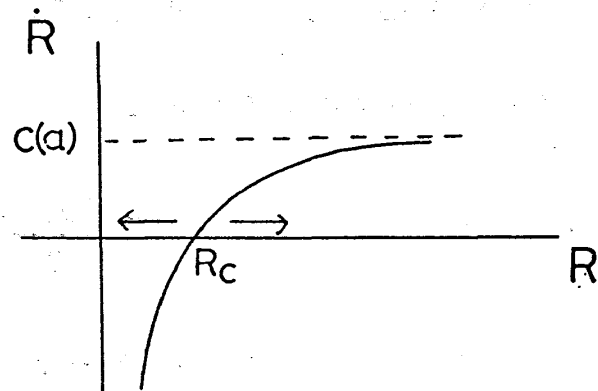


図.4: 球状のドメインの成長速度

§.3-2 保存系

保存系で界面の方程式がどうなるかを考える。以下、3次元の場合を扱う。一番簡単なモデルとして、§.2-3 (5) 式で $L = \text{const.}$ の場合を考えよう。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = L \nabla^2 [-\nabla^2 C - C + C^3] \quad (1)$$

一様定常解は $C = \pm 1$ である。

§. 1 - 3 で述べたように、保存系の時間発展をみるとき $C = +1$ の domain を最低 2 個は考えることが必要である。そして、 $C = +1$ の domain の全体積が保存するという拘束条件を考慮しなければならない。

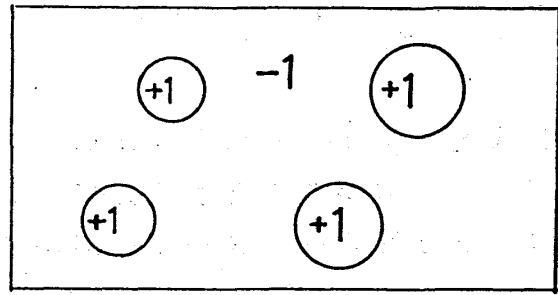


図. 1: 複数の球状のドメイン

今、 $C = -1$ の領域内に $C = +1$ の domains がある場合を考える

(図. 1)。何故そのような状態が出

来るかは問題にせず、初期条件としてそのような状態が与えられているとしよう。各 domain の重心 $\underline{x}_i$ は固定しているとする。このとき各 domain の半径 $R_i(t)$ の時間的变化はどうなるだろうか。非保存系との違いは ∇^2 が 1 つよけいにある点である。これは §. 2 - 3 で述べたように連続の式にあらわれる流れ $\mathbf{j}$ が μ の勾配に比例するということによる。非保存系との対応を明確にするため (1) 式のラプラシアン ∇^2 を消去して積分形に書き換えよう。そのため次の Green 関数を導入する；

$$-\nabla^2 G(\underline{r}, \underline{r}') = \delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (2)$$

すると (1) はつぎのようになる

$$\begin{aligned} \int d\underline{r}' G(\underline{r}, \underline{r}') \frac{\partial C(\underline{r}', t)}{\partial t} \\ = L(\nabla^2 C + C - C^3) + \phi(\underline{r}, t) \end{aligned} \quad (3)$$

$\phi(\underline{r}, t)$ は $\nabla^2 \phi(\underline{r}) = 0$ を満たす積分定数であり、保存系の拘束条件を満たすように決める。今考えているのは界面の動きによる $C(r, t)$ の時間変化である。これを界面の profile を考慮して

$$C(\underline{r}, t) = C_1(r_1 - R_1(t)) + C_2(r_2 - R_2(t)) + \dots \quad (4)$$

$$r_i = |\underline{r} - \underline{x}_i|$$

とする。 $\varepsilon \ll R$ のときは前節と同様に C_i は一次元的な定常解で近似してよい

(図. 2) :

$$\frac{d^2 C_i}{d r_i^2} + C_i - C_i^3 = 0 \quad .$$

そのとき (3) 式の右辺は i 番目の球の近傍で

$$\text{右辺} = L \frac{2}{r_i} C_i' + \phi(\underline{r}, t) \cong L \frac{2}{R_i} C_i' + \phi(\underline{r}, t) \quad (5)$$

ここで高次項は無視でき、又 C_i' は $r_i = R_i$ でデルタ関数的であることを用いた。
まず、半径が R_1 と R_2 の二つの球の場合を考えよう。このとき

$$\frac{\partial C(\underline{r}, t)}{\partial t} = -\dot{R}_1 C_1' - \dot{R}_2 C_2'$$

であるから、(3) 式は 1 番目の球の近傍で次のようになる。

$$\begin{aligned} & - \int d\underline{r}' G(\underline{r}, \underline{r}') [\dot{R}_1 C_1'(\underline{r}') + \dot{R}_2 C_2'(\underline{r}')] \\ & = L \frac{2}{R_1} C_1'(\underline{r}) + \phi(\underline{r}, t) \end{aligned} \quad (6)$$

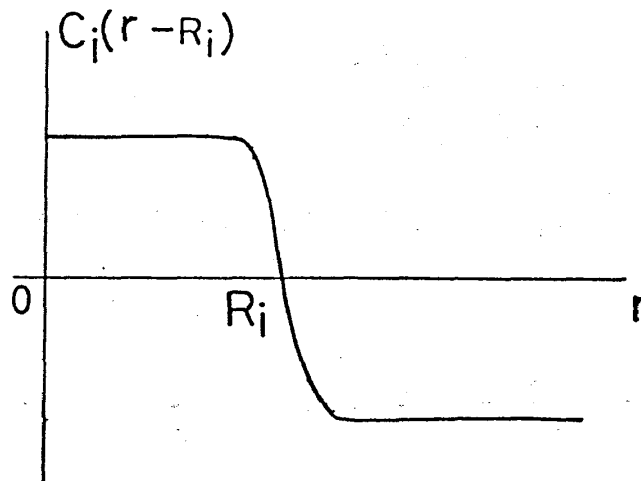


図. 2: (反) キンク解

図 3-b

図 3-a

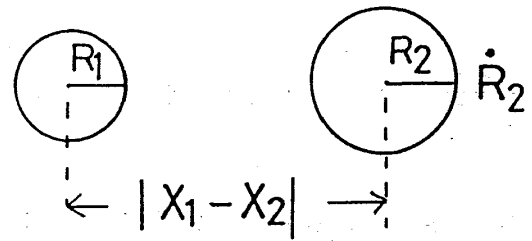
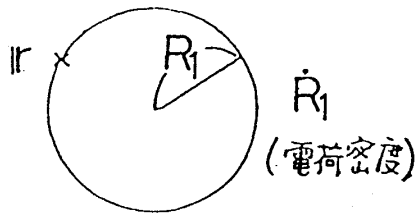


図. 3 : 電位の計算のための図

ここで C_1' は今着目している一番目の球の表面上の位置でのみ、 C_2' は2番目の球の表面上の位置でのみゼロでない。(6)式に非局所性があらわれていることを注意しておく。

以下の計算は静電気学の場合と同等である。(6)式の両辺に着目している1番目の球の $C_1'(r)$ をかけ、更にその法線方向について積分する。この時、 $C_1'(r)$ がデルタ関数的であることから左辺第1項は表面 R_1 に電荷密度 $\dot{R}_1$ がある時の表面 R_1 上の点 r での静電ポテンシャルの計算と同等である(図3-a)。即ち、

$$\int d n C'(\underline{r}) \int d r' G(\underline{r}, \underline{r}') R_1 C'(\underline{r}') = \frac{1}{4 \pi R_1} 4 \pi R_1^2 \dot{R}_1 = R_1 \dot{R}_1 \quad (6)$$

一方、第2項は $R_1, R_2 \ll |X_1 - X_2|$ とすれば、近似的に X_2 に電荷 $4 \pi R_2^2 \dot{R}_2$ があり、それが X_1 につくる静電ポテンシャルと同じで(図3-b)

$$\frac{4 \pi R_2^2 \dot{R}_2}{4 \pi |X_1 - X_2|} = \frac{R_2^2 \dot{R}_2}{|X_1 - X_2|} \quad .$$

以上の考察は、多くの domain がある場合にも一般化でき、結局、次式を得る^{7), 15)}

$$- R_i \dot{R}_i - \sum_{j \neq i} \frac{R_j^2 \dot{R}_j}{|X_i - X_j|} = L \times 2 \sigma \frac{1}{R_i} - \phi(t) \quad (7)$$

ここで $\sigma \equiv \int d n (C')^2$ (界面エネルギー) であり、 $\tilde{\phi}(t)$ は系が閉じているとき保存系の拘束条件

$$\sum_i R_i^2 \dot{R}_i = 0 \quad (8)$$

より決まる。左辺第二項は diffusion current による球間の interaction を表しており、これが R_i の時間変化に影響を与える。(7) 式を用いて、球の成長・消滅の統計力学を実際にきちんと実行した例は、Tokuyama の体積比展開の理論¹⁶⁾ 以外存在しない。

以下では (7) 式の左辺第 2 項を無視し得る場合を考えよう。即ち、

$$\dot{R}_i = \frac{L \cdot 2 \sigma}{R_i} \left(-\frac{1}{R_i} + h(t) \right) \quad (9)$$

$h(t)$ は保存系の条件 (8) から決まる；

$$0 = \sum_i R_i^2 \dot{R}_i = 2 L \sigma \left[-\sum_i 1 + h(t) \sum_i R_i \right] \quad .$$

よって $h(t) = \sum_i 1 / \sum_i R_i = 1 / \langle R \rangle$ となり次式を得る。

$$\dot{R}_i = \frac{2 L \sigma}{R_i} \left(-\frac{1}{R_i} + \frac{1}{\langle R \rangle} \right) \quad (10)$$

この結果を非保存系の場合と比較してみよう (§. 3 - 1 (7) 式)。差異としては、まず (10) 式には factor としての $1/R_i$ の存在があるが、これは保存系であること (∇^2 の存在) による。2 番目に、(10) 式によれば、ある時刻において平均より小さな domain は消えその分大きくなる domain が存在するが、次の時刻では平均値が増加するためより小さな domain は消失しなければならない。これは保存系における特有の現象を表している。以上の議論はすべて出発の偏微分方程式 (1) より帰結しているという点を強調したい。核生成・成長の通常の理論では“拡散方程式 + 界面での境界条件”として熱力学的関係を使うのであるが、そんなことをしなくても方程式 (1) からすべてがでてくることは注目してよい。

§ 4. 核生成・成長 — 非保存系 —

図.1の様な現象を扱うのであるが、今から考えるモデルでは、種類の異なる秩序相が成長してぶつかったとき、その境界は動かないとする。さらに次の仮定をおく：

- A. 界面の速度が一定 ($R_c = 0$ を前提)
- B. 核生成率 $I(t)$ (単位時間、単位体積に成長できる核が出来る個数) は時間-空間的にポアソン過程である。domain の種類はいくつあってもよい。



図. 1：核生成と成長の実験例。無秩序相（準安定）に4種類の秩序相が生成してくる。界面は等速度で成長する [OHP]

ここで紹介する理論は Kolmogorov, Avrami, Sekimoto¹⁷⁾, S.Ohta¹⁸⁾ らによる。簡単のため $I(t) = \text{一定}$, 且つ球形の domain の場合に話を限る。そして p 種類の互いに独立な秩序相が出来る場合を考えよう。

一体の量として、ある点が時刻 t で特定の秩序相で覆われている確率、即ち時刻 t における秩序相のどれか1つの体積比 $\phi(t)$ を求めよう。図をかく都合上 $p = 1$ とし一次元空間で考える。この時、界面の速度は一定であるから、時刻 t_0 で x_0 に出来た核は図.2-aの斜線部分を覆う。

次に 時刻 t で x という点が秩序相で覆われていない確率 $\phi_0(t) = 1 - \phi(t)$ を導入する。界面の速度は一定であるから、図.2-bの斜線部分で nucleation event が一度も起こらなければ、時刻 t で点 x は覆われていないことになる。且

図. 2-a

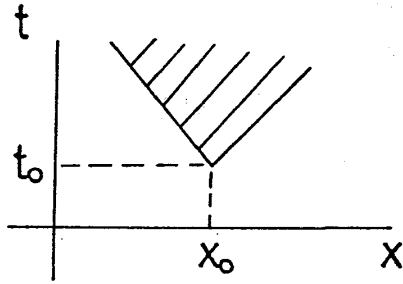
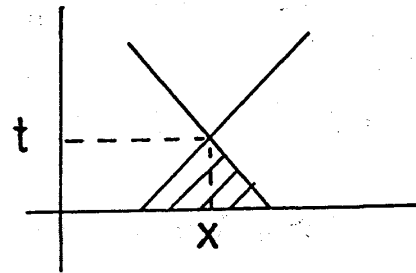


図. 2-b

図. 2: (a) 時刻 t_0 で x_0 にできた核の成長の様子 (b) $\phi_0(t)$ を求める

つポアッソン過程であると考え、斜線部分における nucleation の個数が n である確率は

$$P\{n\} = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu} \quad (\text{ポアッソン分布}) \quad (1)$$

である。更に $\Lambda^{(1)}(t)$ を (b) 図の斜線領域の核生成率 $I(t')$ だけの重みつき面積とすれば、上式の ν は $\Lambda^{(1)}(t)$ に他ならない。この領域で一回も nucleation event がないのは $n=0$ の場合であるから

$$\phi_0(t) = 1 - \phi(t) = e^{-\Lambda^{(1)}(t)}$$

$$\text{i.e. } \phi(t) = 1 - e^{-\Lambda^{(1)}(t)} \quad (2)$$

となる。 $I(t)$ が時間によらなければ、 $\Lambda^{(1)}(t)$ は斜線領域の面積そのものである。

以上のことを後で相関関数を計算するのに便利のように少し異なる考え方で定式化してみよう。図. 3 の様に領域  と微小領域  とに分けて

(i) 領域  では nucleation event は一回もなく (その確率は $e^{-\Lambda^{(1)}(t)}$)
且つ

(ii) 微小領域  で少なくとも一個の nucleation が起こる (その確率は
 $1 - \exp(-d\Lambda^{(1)}(t_1)) = d\Lambda^{(1)}(t_1)$)

とすると、(i) と (ii) の積は時刻 t_1 で x が初めて秩序相でおおわれる確率である。それゆえ時刻 t で x が秩序相で覆われている確率は、

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \int_0^t dt_1 \frac{d\Lambda^{(1)}(t_1)}{dt_1} e^{-\Lambda^{(1)}(t_1)} \\ &= \int d\Lambda^{(1)}(t_1) \times e^{-\Lambda^{(1)}(t_1)} = 1 - e^{-\Lambda^{(1)}(t)}\end{aligned}\quad (3)$$

となり、上に得た結果を再び得る。

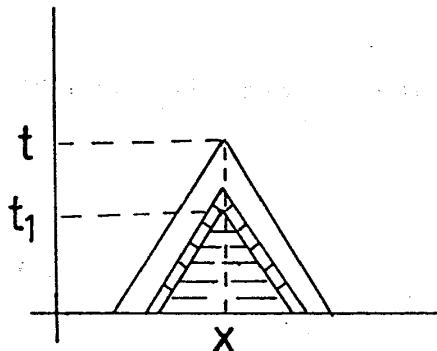


図. 3: $\phi(t)$ の再説明のための図

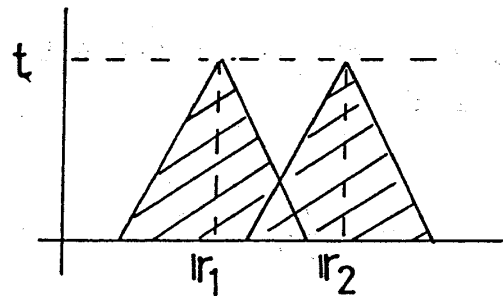


図. 4: $G_0(r_1 - r_2, t)$ を求める

次に 2 点相関を考える。以下独立な p 個の秩序相 $n = 1, 2, \dots, p$ が同等に生成される場合を考え、無秩序相を 0 とする。時刻 t で $\underline{r}_1$ 、 $\underline{r}_2$ がどの相にあるかに従って、結合確率を定義する：

$\underline{r}_1$	$\underline{r}_2$	
0	0	$G_0(\underline{r}, t)$
1	1	$G_1(\underline{r}, t)$
0	1	$H_0(\underline{r}, t)$
1	2	$H_1(\underline{r}, t)$

ここで $\underline{r} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2$ である。 $G_0(\underline{r}, t)$ は、 $\underline{r}_1$ も $\underline{r}_2$ も無秩序相にある確率、 $G_1(\underline{r}, t)$ は $\underline{r}_1$ も $\underline{r}_2$ も共に特定の秩序相にある確率、 $H_0(\underline{r}, t)$ は $\underline{r}_1$ が無秩序相にあり $\underline{r}_2$ は特定の秩序相にある確率、 $H_1(\underline{r}, t)$ は $\underline{r}_1$ 、 $\underline{r}_2$ が選ばれた異なる秩序相にある確率である。これらの相関関数の計算も前述の方法を一般化することにより求められる。以下に示されるように、独立なものはこのうち 2 個だけである。

$G_0(r_1 - r_2, t)$ は図. 4 の斜線領域で nucleation event が一回も起こらない確率を計算すればよい。

$G_1(r_1 - r_2, t)$ としては次の 2 つの場合があり得る。

図 .5-a

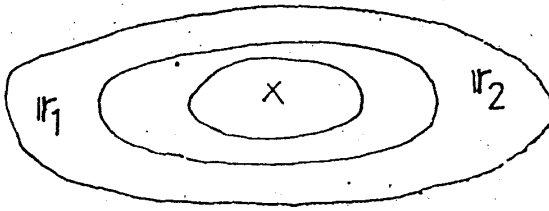
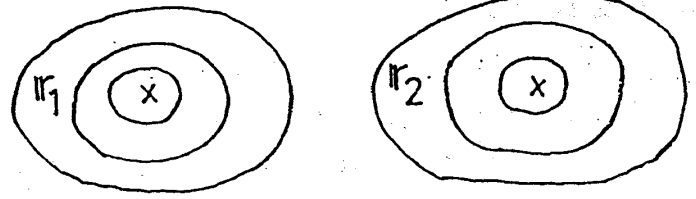


図 .5-b

図. 5: $G_1(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, t)$ に寄与する2つの場合

c a s e - 1 (図.5-a)

 $\underline{r}_1, \underline{r}_2$ は1つの nucleation event の domain にある。

c a s e - 2 (図.5-b)

 $\underline{r}_1, \underline{r}_2$ はそれぞれ異なる nucleation events で出来た domain にある。

このことに注意すると次の定理がなりたつ：

< 定理 >

 $C_0(r, t)$: $\underline{r}_1$ は0でなく、かつ $\underline{r}_2$ も0でない確率 $C_1(r, t)$: $\underline{r}_1$ は1、かつ $\underline{r}_2$ も1で、同一核 domain にある確率 $C_2(r, t)$: $\underline{r}_1$ は1、かつ $\underline{r}_2$ も1であるが、異なる核の domain に属する確率

を定義すると次の関係式が成立する

$$G_1(\underline{r}, t) = \frac{p-1}{p} C_1(\underline{r}, t) + \frac{1}{p^2} C_0(\underline{r}, t) \quad (4)$$

< 証明 >

1. $G_1 = C_1 + C_2$ は明らか。 (4 a)2. $C_2 = H_1$ (4 b) p 個の縮退した秩序相を考えているので明らかである。3. $p(G_1 + (p-1)H_1) = C_0$ が成り立つ。 (4 c) $\underline{r}_1$ が1に属し、 $\underline{r}_2$ も p 種の秩序相の一つに属する確率は $G_1 + (p-1)H_1$ である。従って、 $\underline{r}_1, \underline{r}_2$ が共に秩序相にある確率は $C_0 = p(G_1 + (p-1)H_1)$ である。

1、2、3 を組み合わせると定理が証明される。

さて、 $C_0(r_1 - r_2, t)$ を計算するには

$$u(\underline{r}, t) = \begin{cases} 0 & \underline{r} \text{ が秩序相に属するとき} \\ 1 & \underline{r} \text{ が無秩序相に属するとき} \end{cases}$$

なる変数を使い

$$\begin{aligned}
 C_0(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, t) &= \langle (1 - u(\underline{r}_1, t)) (1 - u(\underline{r}_2, t)) \rangle \\
 &= 1 - 2 \langle u(\underline{r}_1, t) \rangle + \langle u(\underline{r}_1, t) u(\underline{r}_2, t) \rangle \\
 &= 1 - 2 \phi_0(t) + G_0(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, t) \quad (5)
 \end{aligned}$$

を利用すれば良い。 $\phi_0(t)$ は時刻 t における 0-domain の割合である。従って、一体量である ϕ_0 と 2 つの相関関数 G_0 と C_1 が求まれば G_1 が求まる。 $C_1(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, t)$ は図 6 の共通部分において nucleation event が生ずる確率を計算すれば良い。更に、 $\phi_0(t)$ は

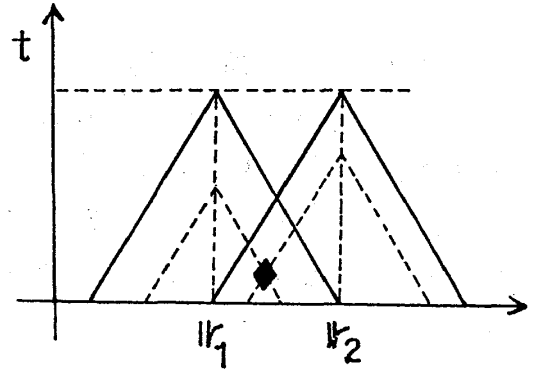


図. 6: $C_1(\underline{r}_1 - \underline{r}_2, t)$ を求める

$$\phi_0(t) = G_0 + p H_0 \quad (6)$$

と表現できる。 $\underline{r}_1$ が 0 にあり $\underline{r}_2$ が 0 か p 個の秩序相のどれかにある確率 $G_0 + p H_0$ は $\underline{r}_1$ が 0 にある 1 体の確率に等しい。結局、 ϕ_0 と 2 つの相関関数 G_0 と C_1 が求まれば、上記の 5 つの関係式 (4 a、4 b、4 c、5、6) から残りの相関関数 (G_1 、 H_0 、 H_1 、 C_0 、 C_2) が求まる。

このようにして、 p 個の縮退した秩序相があっても 2 体相関が厳密に計算できる。

縮退した秩序相の数が無限で、時刻 $t = 0$ でのみ乱雑に nucleation events が起こるとき、それが広がって行って $t \rightarrow \infty$ で出来るパターンはボロノイ分割となる (domain 間の境界は nucleation events 間の垂直二等分線のところに出来る)。ボロノイ多面体の構造関数を求めるには、 $I(t) = I_0 \delta(t)$ とし、 p 種の場合に計算した構造関数を $p \rightarrow \infty$ 、 $t \rightarrow \infty$ とすることにより計算される。相関関数 $G_1(\underline{r}, t \rightarrow \infty)$ は

$$G_1(\underline{r}, t \rightarrow \infty) = C_1(\underline{r}, t \rightarrow \infty)$$

で計算できる。 $p \rightarrow \infty$ のため同じ種類の秩序相がとなり合わせになる確率が零のためである。このようにポアソン点から生成されたボロノイ多面体の構造関数が厳密に求められる。

§ 5. 秩序形成過程のダイナミクス

種々の実験やモンテ・カルロシミュレーションでは秩序形成過程でしばしばスケーリング則が観測される。そのようなスケーリング則はどの様にして導かれるかを問題とする。

§ 5-1 非保存系 (2、3次元)

以下、 $\varepsilon = 1$ として秩序変数 $S(r, t)$ の従う方程式は

$$\frac{\partial S(\underline{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 S(\underline{r}, t) + S(\underline{r}, t) - S^3(\underline{r}, t) \quad (1)$$

である。 $t = 0$ にランダム且つ無相関に平均値 0 のゆらぎを $S(r, t)$ に与える。そのとき相関関数

$$G(\underline{r}, t) = \langle S(\underline{r}, t) S(\underline{0}, t) \rangle \quad (2)$$

あるいは、その Fourier 変換

$$I_q(t) = \langle S_q(t) S_{-q}(t) \rangle \quad (3)$$

を求めたい。 S の振幅があまり大きくない初期時刻近くでは、線形近似が許されるので

$$\frac{\partial S_q(t)}{\partial t} = \Gamma_q S_q(t)$$

$$\Gamma_q = 1 - q^2 \quad (4)$$

を得る。 $q = 0$ の mode の成長速度が一番大きく (図 1-a)、 $I_q(t)$ は 図 1-b のように時間とともに変化していく。

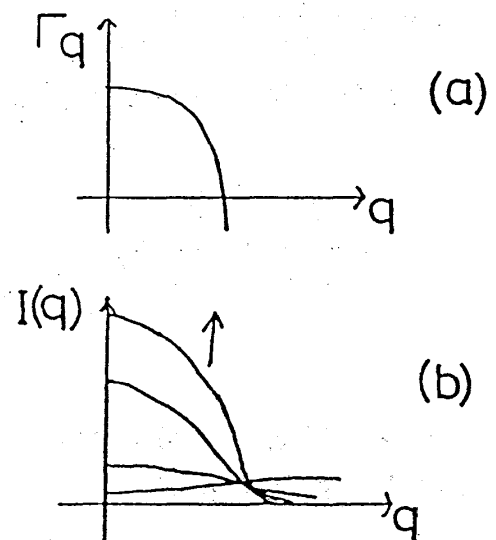


図. 1 : (a) Γ_q (b) 相関関数のフーリエ変換 $I_q(t)$ の時間変化

次に後期過程を考えよう。そこでは $S = \pm 1$ の domains の界面が複雑なパターンを作っているであろう。局所的には界面は球状であるとすれば、界面の変化を記述する方程式は、§.3-1 (7) 式で与えられる（今の場合 $a = 1/2$ である）。

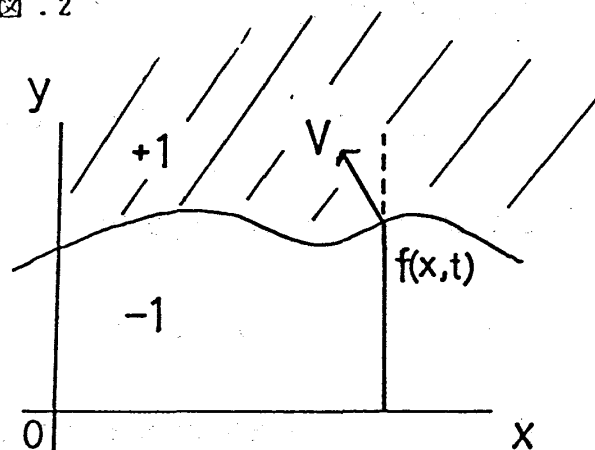
$$\frac{\partial R(t)}{\partial t} = - \frac{d-1}{R(t)} \quad (5)$$

(5) は一般には界面の成長速度 V と平均曲率 K の関係

$$V(t) = -K \quad (6)$$

を与える^{6), 7)}。 $V(t)$ は界面の法線方向の速度である。今、秩序相を ± 1 とし、局所座標 (x, y) をとり、 xy 面上の $y = f(x, t)$ で表される二次元界面を考える（図.2）。 $f(x, t)$ の時間的増分 $\partial f / \partial t$ の方向と界面の法線方向とは一般に異なり、法線方向の変化は

図.2

図.2: 界面 $y = f(x, t)$

$$\frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2\right)^{1/2}} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t}$$

と成って余分な因子がつく、また平均曲率は

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} / \left(1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2\right)^{1/2} \right)$$

であるが、界面が十分緩やかなときには $(\partial f / \partial x)^2 \ll 1$ であるから、界面の発展方程式は拡散方程式

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \quad (7)$$

となる。

次にこの $f(x, t)$ と秩序変数 $S(r, t)$ を結び付けねばならない。そのため、界面で符号を変える

$$u(\underline{r}, t) = y - f(x, t) \quad (8)$$

なる関数を導入しよう。 $u(\underline{r}, t) > 0$ の領域は $S(\underline{r}, t) = 1$ に、
 $u(\underline{r}, t) < 0$ の領域は $S(\underline{r}, t) = -1$ に対応し、界面上で $u(\underline{r}, t) \equiv 0$ である (図. 3)。 $f(x, t)$ の方程式を $u(\underline{r}, t)$ の方程式に直すと

$$\frac{\partial u(\underline{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 u(\underline{r}, t) \quad (9)$$

再び拡散方程式が得られる。ここで $\nabla^2 y = 0$ を使った。(9) 式は座標系のとり方によらない形をしており都合がよい。補助関数 $u(\underline{r}, t)$ と秩序変数 $S(\underline{r}, t)$ との関係は上記のごとく、次の非線形変換で与えられる。

$$S(\underline{r}, t) = \text{sign}[u(\underline{r}, t)] \quad (10)$$

ここで

$$\text{sign}[u(r, t)] = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \frac{\lambda}{\varepsilon^2 + \lambda^2} e^{i\lambda u(r, t)} \quad (11)$$

である。

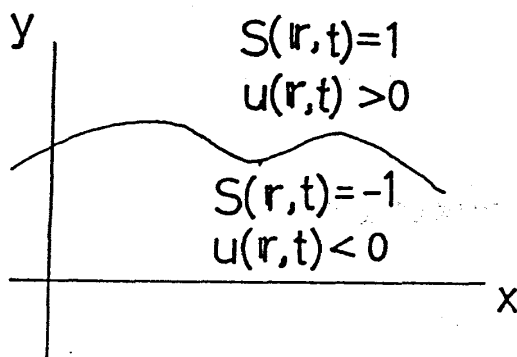


図. 3: 界面 $u(\underline{r}, t) = 0$

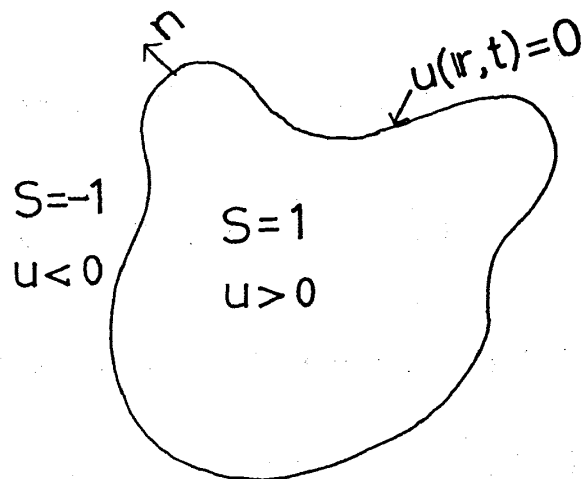


図. 4: 界面 $u(\underline{r}, t) = 0$

以上の説明では分かりやすくするため特別な座標系を使ったが、これは必要ではない。境界線で $u(\underline{r}, t) \equiv 0$ で、 $S = 1$ の安定相において $u(\underline{r}, t) > 0$ 、 $S = -1$ の安定相において $u(\underline{r}, t) < 0$ なる補助関数を始めから使い(図.4)、(6)式から直接(9)式を導出する方が一般的である。界面の変化の法線方向 $\underline{n}$ の成分は

$$-\frac{\partial u}{\partial n} = |\nabla u| \quad (12)$$

より

$$-\frac{1}{|\nabla u|} \frac{\partial u}{\partial t} = v \quad (13)$$

微分幾何学の知識 $K = -\nabla \cdot \underline{n}$ を使うと

$$K = \nabla \cdot \frac{\nabla u}{|\nabla u|} \quad (14)$$

を得る。(14)は u に関して非線型であるが、線型項 $\nabla^2 u$ は u の振幅をつねに減少させるように働くので非線型項は t が大きいところでは考えなくてよい。

(13)、(14)式から

$$\frac{\partial u(\underline{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 u(\underline{r}, t)$$

が得られる。

$u(\underline{r}, t)$ に対して、 $t = 0$ で Gauss 分布

$$P\{u(\underline{r}, t=0)\} \propto \exp\left\{-\frac{1}{2} \int d\underline{r} [u(\underline{r}, t=0)]^2\right\}$$

を仮定すると(10)式と(11)式とから、相関関数は

$$\begin{aligned} G(\underline{r}, t) &= \langle S(\underline{r}, t) S(\underline{0}, t) \rangle \\ &= \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{\langle u(\underline{r}, t) u(\underline{0}, t) \rangle}{\langle u(\underline{0}, t)^2 \rangle} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

と表される。そして、(9) 式の解を使って、

$$\frac{\langle u(\underline{r}, t) u(\underline{0}, t) \rangle}{\langle u(\underline{0}, t)^2 \rangle} = \exp(-r^2/8t) \quad (16)$$

と求まる。ゆえに、 $l(t) = (8t)^{1/2}$ として

$$G(\underline{r}, t) = \frac{2}{\pi} \arcsin [\exp(-r^2/l(t)^2)]$$

と書くことができ、 $l(t)$ で相関関数はスケールされていることがわかる

(図.5)⁹⁾。 $l(t)$ は $S=1$ 相の平均サイズに対応し、 $l(t)$ の t -依存性は $u(\underline{r}, t)$ が拡散方程式に従うため $1/2$ 乗になる。

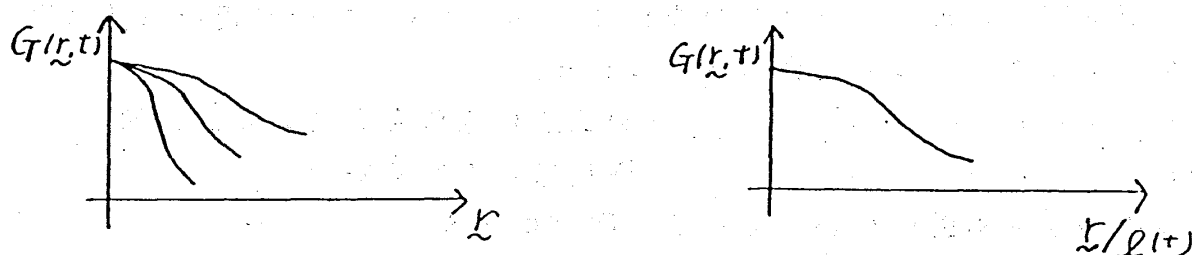


図.5: 相関関数

§.5-2 保存系

§.3-2で、球状の droplets の成長速度に対する方程式を得た。その方程式を用いて droplets の size の分布や相関関数を調べることが出来る。これは体積比が小さい場合の問題である。体積比が $1/2$ に近い場合は、2つの相がいくくんだ複雑なパターン(snake pattern)になる²⁰⁾。この時は§.5-1の方法を保存系に援用して相関関数を求めることが出来る。それらの問題に進む前に、保存系のモデル方程式の線形安定性を調べておこう:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla^2 [-\nabla^2 c - c + c^3] \quad (1)$$

今、高温の一樣相から十分低温に急冷したという状況を考えているから、初期状態は空間的に一樣（濃度 C_0 ）であるとする。そこから、微少な濃度変化 δC が起きたとする（ $C(\underline{r}, t) = C_0 + \delta C(\underline{r}, t)$ ）。 δC に対する線形方程式は

$$\frac{\partial \delta C(\underline{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 [-\nabla^2 - (1 - 3C_0^2)] \delta C(\underline{r}, t) \quad (2)$$

であるから、空間について Fourier 変換を行うと

$$\frac{\partial \delta C_q}{\partial t} = \Gamma_q \delta C_q$$

$$\Gamma_q = -q^2 [q^2 - (1 - 3C_0^2)] \quad (3)$$

となる。保存則のために $q = 0$ での成長はない。（3）式の右辺の係数は図.1のようになっている、2つの場合に分けられる。

(i) $|C_0| > 1/\sqrt{3}$: 一樣状態は線形安定（準安定状態）

(ii) $|C_0| < 1/\sqrt{3}$: 一樣状態は線形不安定

この2つの場合を相図中に書いてみると図.2になる。

(ii)の場合には、相分離はどんどん進行していく。この時 $q = q_m (\neq 0)$ のモードの成長率が最も大きい。非保存系では、 $q = 0$ のモードの成長が常に最も速く、顕著な違いである。(i)の場合には、まず droplets の nucleation が起こり、それが成長して相分離が進行する。nucleation は熱的なゆらぎによって起こるわけで、決定論的な方程式（1）では議論できない。この講義では相分離の

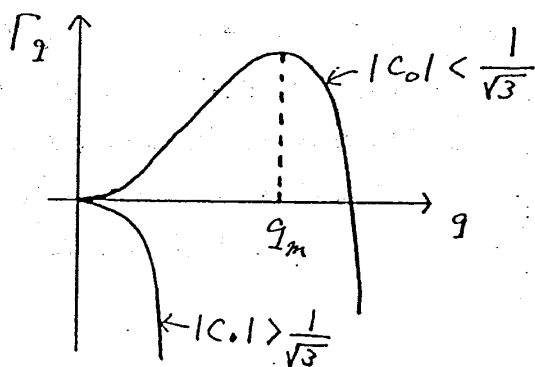


図. 1: Γ_q

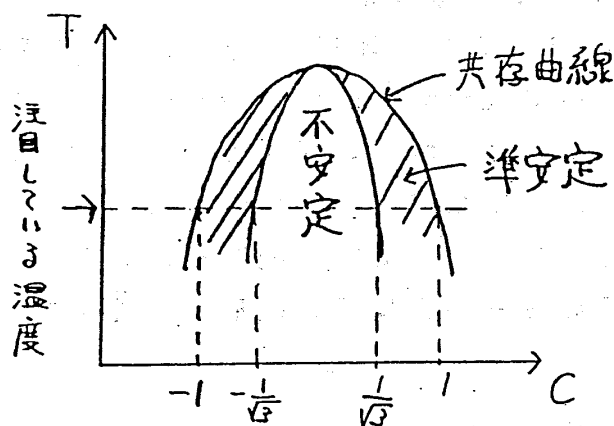


図. 2: 相図の概念図

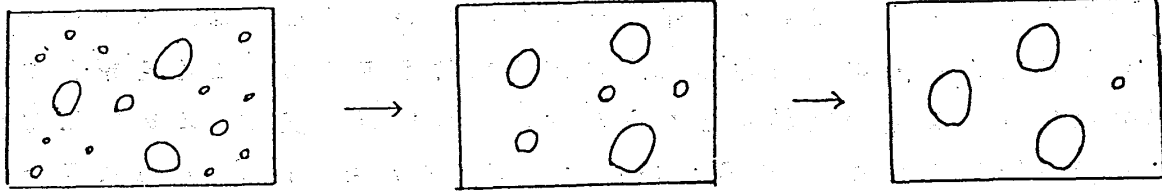


図. 3 : droplets の成長の様子

後期過程を扱うこととし、nucleation rate の計算はしない。nucleation rate を第 1 原理から計算した大変よい論文がある (Langer²¹⁾) ので一読を勧める。

さて、本題に戻って図. 3 のような現象を調べよう。

初期状態には大小様々な droplets があるとする。時間が経つにつれて平均より小さいものはなくなっていき、平均より大きいものはさらに大きくなっていく。

droplets を球とみなし dilute な極限を考えると、上で述べたようなダイナミックスは次式で記述される (§. 3 - 2) :

$$\dot{R} = \frac{1}{R} \left(-\frac{1}{R} + \frac{1}{\langle R \rangle(t)} \right) \quad (4)$$

そこで、半径が R と $R+dR$ の間にある球状の droplet の個数 $n(R, t)dR$ を求めることが問題となる。つまり、半径の空間で分布がどうなるか知りたい。

droplet が成長した後の段階 (後期過程) を考えているから、この段階で新たに生成される droplet はないとして良い。つまり、確率密度に対して連続の方程式

$$\frac{\partial n(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} [\dot{R} n(R, t)] = 0$$

が成り立つ。(4) 式を代入すると

$$\frac{\partial n(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{1}{R} \left(-\frac{1}{R} + \frac{1}{\langle R \rangle} \right) n(R, t) \right] = 0 \quad (5)$$

droplets picture が成り立つ dilute な場合の後期過程ならば、(5) 式は平均濃度が準安定領域にあるか不安定な領域にあるかによらず使うことが出来る。

(5) 式から $n(R, t)$ を求めることは、随分昔に Lifshitz-Slyosov⁵⁾²²⁾ (以下 L-S と書く) がやっている。彼らは拡散方程式から (4) 式を導出し、 $n(R, t)$ がスケーリング則に従うことを示している。そして、スケーリング解の安定性な

ど色々な問題をチェックしている。是非一読されたい。ここでは、スケーリング則が成り立つことは初めから仮定して、具体的な解を求めるところを紹介する。そんな部分は単なる算数の問題だと思うかも知れないが、決して単純ではない。

(5) 式で特徴的な長さは $\langle R \rangle(t)$ だけであるから $n(R, t)$ は $\langle R \rangle$ でスケールされるはず。従って次式を仮定する

$$n(R, t) = \frac{\langle n \rangle}{\langle R \rangle} f(R / \langle R \rangle) \quad (6)$$

ここで

$$\langle n \rangle \equiv \int_0^\infty dR n(R, t) \rightarrow 1 = \int_0^\infty dx f(x) \quad (7)$$

$$\langle R \rangle \equiv \int_0^\infty dR R n(R, t) / \langle n \rangle \rightarrow 1 = \int_0^\infty dx x f(x) \quad (8)$$

また保存系であるから体積比 ϕ は一定である ((5) 式の帰結) :

$$\begin{aligned} \phi &\equiv \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dR R^3 n(R, t) = \text{const.} \\ \rightarrow \langle n \rangle \langle R \rangle^3 &= \frac{\text{const.}}{\int dx x^3 f(x)} \quad (9) \end{aligned}$$

(6) 式を仮定すると、 $n(R, t)$ を求める問題は $\langle R \rangle$ が t の何乗かまた $f(x)$ はどんな関数かという問題になる。 $\langle n \rangle$ が t の何乗かは $\langle R \rangle$ が求まれば (9) 式から分かる。 $\langle R \rangle(t)$ と $f(x)$ を求めよう。(6) 式を (5) 式に代入すると

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\dot{\langle n \rangle}}{\langle R \rangle} - \frac{\langle n \rangle \dot{\langle R \rangle}}{\langle R \rangle^2} - \frac{\langle n \rangle \dot{\langle R \rangle}}{\langle R \rangle^2} x \frac{d}{dx} \right) f(x) \\ &= \frac{\langle n \rangle}{\langle R \rangle^4} \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{x^2} (1-x) f(x) \right] \quad (10) \end{aligned}$$

両辺を $0 < x < \infty$ で積分し、 $x \rightarrow 0, \infty$ で $x f(x) \rightarrow 0$ としかつ

$\lim_{x \rightarrow 0} (f(x) / x^2) = 3 f_0$ とおけば、

$$\frac{\langle n \rangle}{\langle R \rangle} = -3 f_0 \langle n \rangle \langle R \rangle^{-4} \quad (11)$$

(11) 式と (9) 式から $\langle n \rangle = f_0 \langle R \rangle^{-2}$ となり、

$$\langle R \rangle(t) = (3 f_0 t)^{1/3} \quad (12)$$

を得る。又、(11) 式と (9) 式を使えば (10) 式は次式になる。

$$-f_0 \left(4 + x \frac{d}{dx}\right) f(x) = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{x^2} (1-x) f(x) \right] \quad (13)$$

この方程式を解けば $f(t)$ が求まる。ここまでは順調に話が進んできた。

(13) 式は線形常微分方程式であるから簡単に解けそうである。まず $x \rightarrow \infty$ での漸近形を求めよう。 $x \rightarrow \infty$ では (13) 式の右辺は無視できるから、

$$(13) \text{ 式は } \left(4 + x \frac{d}{dx}\right) f(x) = 0 \text{ となり、 } f(x) \sim x^{-4} \text{ を得る。}$$

ところが、これを (9) 式に代入すると $\int_0^\infty dx x^3 f(x)$ は発散する! (13) 式は間違っているのだろうか。L-S はそこの所を真剣に考えて、(13) 式を正しく解けば破綻のない正しい解が得られることに気付いた。注意して (13) 式を見ると、それは単純な線形常微分方程式でない。係数として f_0 がかかっている。

f_0 は $f(x)$ の x が小さいところでのふるまいに関係しているから、(13) 式を consistent に解かねばならない。それを以下で説明しよう。簡単のために次の変数変換をする:

$$f(x) dx = F(x^3) 3x^2 dx = F(y) dy \quad .$$

このとき、 $f_0 = F(0)$ 。これを (13) 式に代入して整理すると

$$\frac{dF(y)}{dy} = - \left[\frac{2 f_0 - 3^{-1} y^{-2/3}}{f_0 y - y^{1/3} + 1} \right] F(y)$$

となり、形式的に積分すると次式を得る。

$$F(y) = F(0) \exp \left[- \int_0^y dy \frac{2 f_0 - 3^{-1} y^{-2/3}}{f_0 y - y^{1/3} + 1} \right] \quad (14)$$

ここで、L-S は次の事に気が付いた；
 f_0 の値が、被積分関数の分母 = 0 という方程式が重根をもつような特別の値になっていれば（図.4）、 y がある値より大きいところで恒等的に 0 になる解 $F(y)$ が存在する。
 結局、（14）式において、 $f_0 = 4/27$ とおけば正しい解が求まる。

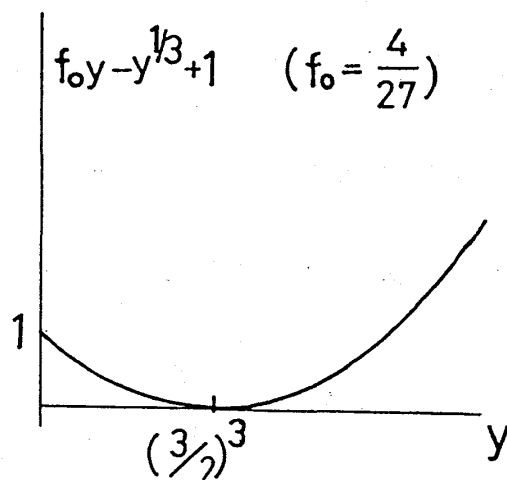


図. 4: $f_0 y - y^{1/3} + 1$ ($f_0 = 4/27$ のとき)

$$f(x) = \begin{cases} 3^4 \cdot 2^{-5/3} x^2 (x+3)^{-7/3} \left(\frac{3}{2} - x \right)^{-11/3} \exp \left[- \frac{x}{\frac{3}{2} - x} \right] & \text{for } x < \frac{3}{2} \\ 0 & \text{for } x \geq \frac{3}{2} \end{cases} \quad (15)$$

（15）式を図にしたのが図.5である。
 以上で確かにスケーリング則（6）を満たす解が存在することを示した。
 $x \geq 3/2$ で $f(x) = 0$ という特徴的な形をしている。これは、大きい droplet が更に大きくなるためには小さい droplets をたくさん取り込まねばなら

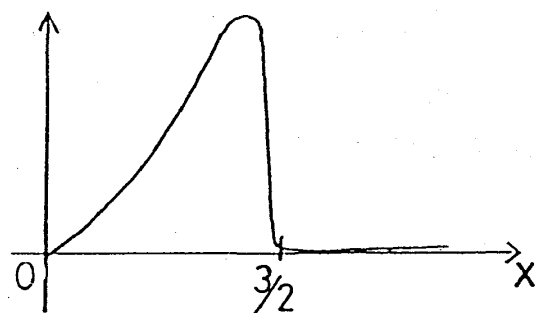


図. 5: スケーリング関数

ないから、大きい droplets はなかなか大きくなれないということからきている。（15）式（図. 5）と一致する実験結果はほとんどないようである。その理由は、dilute limit が実現されていないとか、弾性等のここでは考慮しなかった効果²³⁾が効いているためであろう。相関関数を求める話も少しずつ進展しているが、ここでは省略する。

体積比が $1/2$ の場合に話を移す。2つの相が入り組んだ複雑なパターンがどのような時間変化をするか。まず、偏微分方程式の計算機シュミレーションの結果（図.6）を見てみよう。

図.6は相分離が非常に進んだ後期過程のものである。全体的な特徴は斜線部（ $C = 1$ ）と空白部（ $C = -1$ ）とが乱雑な縞模様をなしていることで、この縞は初期過程において最速の成長モードの波数が有限値であったことによる。図6の複雑なパターンを snake pattern と呼んでいる。これらのパターンは時間的にどのような変化をしているであろうか。図.6をしばらく眺めていると少し感じが分かってくる。snakeの頭と尻尾が食われて胴が太っていく。つまり、斜線部の頭と尻尾が source なっていて、斜線部の凹んだ部分（空白部の頭と尻尾）が sink になっている（図.7）。

このようなダイナミクスを何とかして扱いたい。そこで最も簡単な方法として“平均場アプローチ”を考えてみたので、ここでそれを述べてみたい²⁴⁾。現在、保存系、特に上記のような系で、相関関数に対する誰もが納得するような理論はないから出発点として役立つであろう。この“平均場アプローチ”は、現時点ではこの正当性が十分根拠づけられていないが計算機シュミレーションの結果とよく一致している。

2次元で話をしよう。いま、界面の1部分（図.7の太線部）に注目し、その界面は

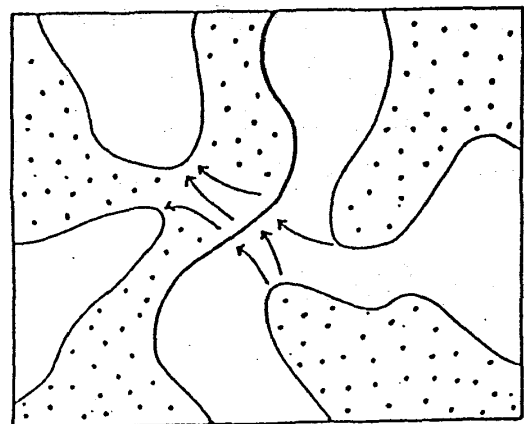
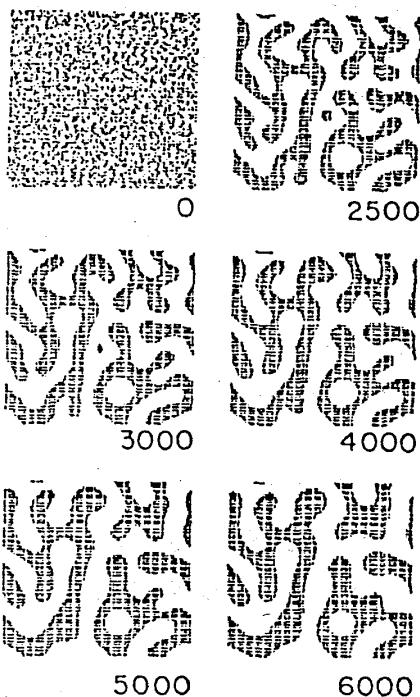


図.7：濃度の流れの概念図

図.6：snake pattern の時間変化（偏微分方程式の計算機シュミレーション）[OHP]
(Phy. Rev. A38 434 (1988), Fig.10)

$$x = f(y, t)$$

(16)

であるとする(図.8)。その他の界面は平均場で置き換える。簡単のために source と sink は $x = X_1, X_2$ の直線上にあるとし、current の強さ $J(t)$ は y によらず時間 t だけによるとする。ここで 図.7 に戻り source は snake の頭や尻尾の部分で sink は凹んだ部分であると考えたから、current の強さ $J(t)$ は界面の曲率 K に関係することになる。曲率の平均 $\langle K \rangle$ は体積比が $1/2$ の場合 0 であるから、 $\langle K \rangle$ と $J(t)$ とを結びつけることはできない。次のような関係を要請するのがよいであろう：

$$\tilde{J}(t) = A \langle K^2 \rangle$$

。

(17)

ここで A は未知の定数である。実は、この関係式はスケールリング則を先取りしたものである。平均場を考えるとということは、source や sink の位置での界面の曲率が注目している界面の曲率と同じだということである。即ち、(17) 式の K は注目している界面 $x = f(y, t)$ の曲率でもあり、(17) 式は self-consistent equation になる。秩序変数 $C(\underline{r}, t)$ に対する §.3-2 のモデル方程式に source と sink の効果を加えて

$$\frac{\partial C(\underline{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 [-\nabla^2 C - C + C^3] + \tilde{J}(t) \{ \delta(x - X_1) - \delta(x - X_2) \} \quad (18)$$

を得る。以上で“平均場アプローチ”の基礎方程式が与えられた。

途中の計算は省略し 筋道だけを述べよう。まず、(18) 式から §.2-2 の Green 関数を導入した技法を使って、界面 $f(y, t)$ に対する線形近似の方程式を求める。 $f(y, t)$ を y について Fourier 変換

$$f_q(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dy f(y, t) e^{iqy}$$

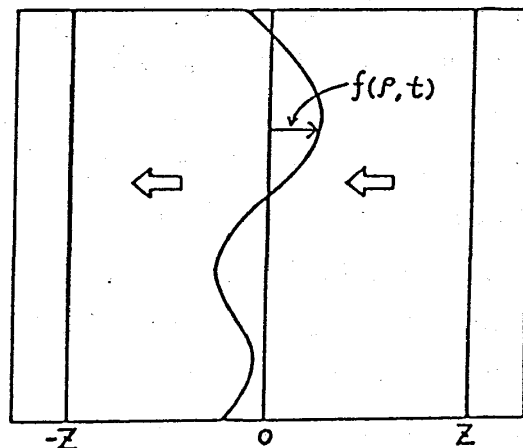


図.8：平均場アプローチの説明のための図

すると、 $f_q(t)$ に対する線形方程式は

$$\frac{\partial f_q(t)}{\partial t} = |q|^1 (-q^2 + 2\tilde{J}(t)) f_q(t) \quad (19)$$

$\tilde{J}(t)$ が時間によらない場合には、結晶成長の方で有名な Mullins-Sekerka の不安定性²⁵⁾を記述する方程式と同じである。次に

$$u(\underline{r}, t) \equiv x - f(y, t)$$

を導入し (8.5-1 参照)、 $u(\underline{r}, t)$ を (19) 式と (17) 式とから求める。 $u(\underline{r}, t)$ が求まれば相関関数 $G(\underline{r}, t)$ は、

$$\begin{aligned} G(\underline{r}, t) &\equiv \langle C(\underline{r}, t) C(\underline{0}, t) \rangle \\ &= \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{\langle u(\underline{r}, t) u(\underline{0}, t) \rangle}{\langle u^2(\underline{0}, t) \rangle} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

から計算できる。理論結果と偏微分方程式の計算機シュミレーションの結果²⁶⁾を図.9に示す。ここでは2次元のスケーリング関数の例を取り上げた。振動するのは保存系の特徴である (この節の (19) 式と 8.5-1 の (7) 式とを比較せよ)。理論に含まれる未知の定数 A を adjustable parameter として、 $A=5$ にとっている。parameter を1個含んでいるとはいえ、理論結果はシュミレーションの結果とおどろくほど一致している。

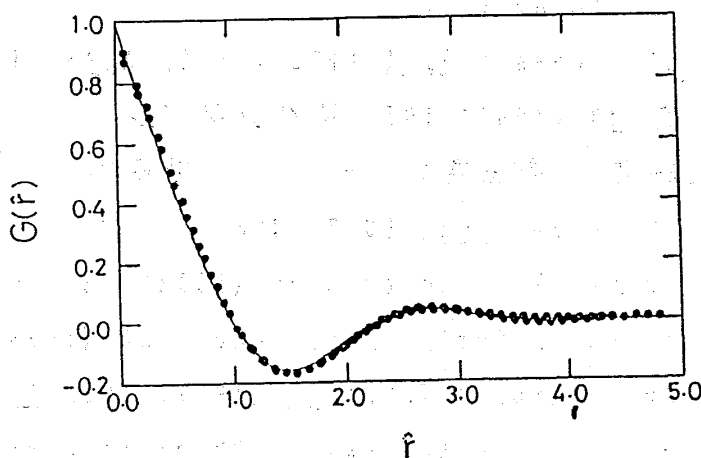


図.9: スケーリング関数

参考文献

- (1) J. D. Gunton et al, Phase Transitions and Critical Phenomena, vol.8 (ed. C. Domb and J. L. Lebowitz), New York Academic 1983.
- (2) H. Furukawa, Adv. Phys. 34 (1985) 703.
- (3) S. Komura and H. Furukawa (eds), Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter(plenum) 1988.
- (4) W. K. Burton et al, Phil. Trans. Roy. Soc. A243 (1951) 299.
- (5) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.
- (6) S. M. Allen and J. W. Cahn, Acta. Meta. 27 (1979) 1085.
- (7) K. Kawasaki and T. Ohta, Physica A118 (1983) 175 及び引用文献
- (8) J. J. Tyson et al, Physica D32 (1988) 327.
- (9) T. Ohta, M. Miura and R. Kobayashi, Physica D34 (1989) 115.
- (10) 太田隆夫, 「界面の不安定性とパターン形成」 物理学最前線 10 共立出版 (1985)
- (11) 川崎恭治, 日本物理学会誌 38 (1983) 919.
- (12) Y. Kuramoto, in the Proceedings for the International Conference on Spatial Inhomogeneities and Transient Behavior in Chemical Kinetics(Manchester Univ. 1988)
蔵本由紀, 物性研究 49 (1987) 299.
- (13) E. A. Spiegel et al, Phys. Rev. Letters 61 (1988) 496.
- (14) K. Oki. et al, J. Phys. (Paris) 38 (1977) C7-414.
- (15) J. Weins and J. Cahn, in Sintering and Related Phenomena (ed. G. C. Kuczynski) Plenum (1973)
- (16) M. Tokuyama et al, Physca A134 (1986) 323, A143 (1987) 183.
- (17) 関本謙, 物性研究 43 (1984) 107 及び引用文献
- (18) 太田成俊, 学位論文 (の主要なパート), 準備中
S. Ohta et al, Physica 140A (1987) 478.
- (19) T. Ohta et al, Phys. Rev. Letters 49 (1982) 1223.
- (20) たとえば Y. Oono and S. Puri, Phys. Rev. A38 (1988) 434, 1542.
- (21) J. S. Langer, Ann. Phys. (N.Y.) 41 (1967) 108, 54 (1969) 258.
- (22) E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevski, Physical Kinetics, Pergamon (1979).
- (23) K. Kawasaki, and Y. Enomoto, Physica A150 (1988) 463.

- (24) T. Ohta and H. Nozaki, in Proceedings for the Taniguchi Conference on Space-Time Organization of Macro-molecular Fluids (eds. F. Tanaka et al) Springer (1989).
- (25) 黒田登志雄, 物性研究 39 (1982) 7.
- (26) R. Toral et al, Phys. Rev. Letters 60 (1988) 2311.
E. T. Gawlinski et al, preprint.