

今枝辰博・川崎恭治

(16) Coarse grained free energy

今 枝 辰 博
 九 大 ・ 理 川 崎 恭 治

スピノーダル分解は、2成分系の2相共存不安定領域での相分離の過程である。特にその初期過程を問題にする際には、通常 Fokker-Planck 方程式を立てる事から出発する。この際、過程に対する駆動力は、系の“自由エネルギー” F を秩序変数 M で微分したものの $\partial F/\partial M$ に比例するとされる。しかし、この F として、どの様なものを選ぶかという事に対する処方箋はなかった。Langer 等¹⁾ は、 F として、

$$F_{LBM} = \frac{r}{2} M^2 + \frac{u}{4} M^4$$

という Ginzburg-Landau-Wilson 型のものを選んだ。又、Lebowitz 等²⁾ は更に M^6 の項を含んだ F を使って、彼等の計算機実験の結果を解析した。しかし、重要な点は、今必要なのは熱力学的自由エネルギーではなく、系の gross variable の dynamics に影響しない小さな scale のゆらぎについて繰り込んだ“粗視化した”自由エネルギーである、という事にある。

我々は、繰り込み群の方法を用いて、ad hoc な仮定をする事なくこの coarse-grained free energy を計算した。

通常の数式に従って、繰り込みパラメータ l を次の様に定義する。

$$e^{-l} = q/k_m \quad (q \text{ は波数, } k_m \text{ は lower cut off で以下 1 とする})$$

自由エネルギーに対する表式は、1-loop 近似で

$$F(M, l) = \frac{1}{2} r_e e^{-2l} + \frac{1}{4} u_e e^{-\epsilon l} + \int_0^l d\ell e^{-d\ell} \left[\ln(e^{-2\ell} + r_e e^{-2\ell} + u_e e^{-\epsilon \ell} M^2) - \frac{3u_e e^{-\epsilon \ell} M^2}{e^{-2\ell} + r_e e^{-2\ell}} + \frac{1}{2} \left(\frac{3u_e e^{-\epsilon \ell} M^2}{e^{-2\ell} + r_e e^{-2\ell}} \right)^2 \right] \quad (1)$$

(16) Coarse grained free energy

と得られる³⁾ ($\varepsilon = 4 - d$)

r_ℓ, u_ℓ は通常の記法で、くりこみ群方程式

$$\begin{aligned} \dot{r}_\ell &= 2r_\ell + 6u_\ell / (1 + r_\ell) \\ \dot{u}_\ell &= \varepsilon u_\ell - 18u_\ell^2 / (1 + r_\ell)^2 \end{aligned} \quad (2)$$

を満たす。

ここで、上の議論に従って、($\ell \rightarrow \infty$ にしないで)有限の ℓ まででくりこみを止めたものを、我々の求める coarse-grained free energy $F(M, \ell)$ とする。

non-linear scaling field の方法を用いて (2) を解いた値を使い、(1) の数値計算した結果を図1に示す。期待されるように、粗視化のスケールを大きくするにつれて、flat になっていく。更に critical region に近づいて ℓ の値が大きくなっても傾向は同じである。(1) 式の \log の引数 $\chi_0^{-1}(\ell) \equiv e^{-2\ell} + r_\ell e^{-2\ell} + 3u_\ell e^{-\varepsilon\ell}$ は、 $T < T_c$ では0になりうる。すなわち $\chi_0^{-1}(\ell_c) = 0$ から、系の不安定さの目安 $\ell_c(M, t)$ が得られる。(但 $t = r_0 + 3u_0 / (1 + r_0) \propto (T - T_c)$) その結果を図2に示す。 $\ell_c \rightarrow \infty$ の曲線は、“spinodal line” に相当する。すなわち、 ℓ の値を大きくしていくと、 ℓ_c の所で不安定モードに行き当たり、 $F(M, \ell)$ に特異性が現われる。それを更にくり込み、 \log を解析接続すれば、 F は複素となる。従って、 t を fix し、 M の全領域にわたって、実の F を得るためには

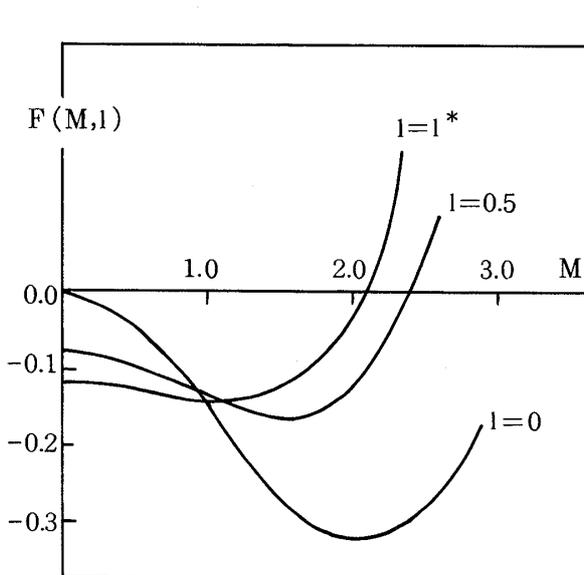


図1

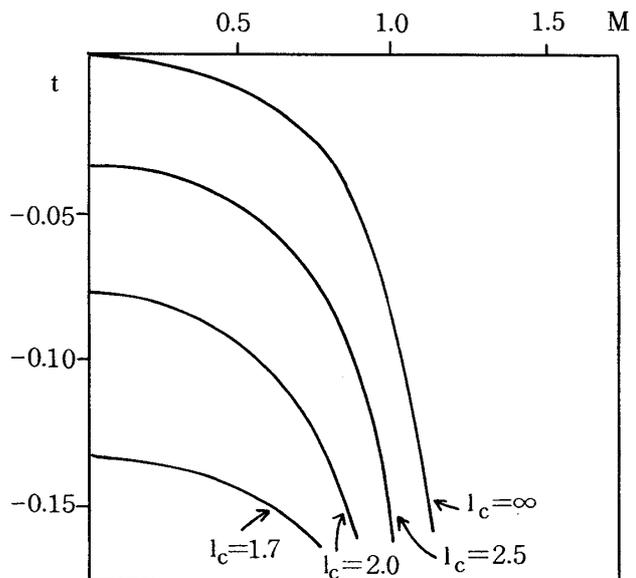


図2

今枝辰博・川崎恭治

$l < l_c (M=0, t)$ でなければならない。初期過程を問題にする場合、 l として、 $T < T_c$ での相関距離 ξ に対応した値 l^* をとる事ができるが、幸い、 $l^* < l_c (M=0, t)$ である事が示せる。 $T \rightarrow T_c$ に近づけば、この不等式を満足しながら、両辺の値は大きくなっていく。その領域では、(1)の積分を解析的に評価できて、それを共存線上での M の値 M_s を用いて scale すると、

$$F(M, l^*) = \xi^{-d} f_0 \phi^*(M/M_s)$$

$$\phi^*(x) = -\frac{x^2}{2} + \frac{1}{4} \left(1 + \frac{1 + \ln 2}{6} \varepsilon \right) x^4$$

$$+ \frac{\varepsilon}{18} \left\{ \frac{3}{4} (x^2 - 1) (3x^2 + 1) \ln \frac{3x^2 + 1}{2} + \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} - \ln 2 \right) x^2 \right.$$

$$\left. + \frac{9}{8} (2 \ln 2 - 1) x^4 - \frac{3}{4} \ln 2 \right\}$$

と書ける。Langer 等の用いたものは、

$$F_{LBM}(M) = \xi^{-d} f_{OLBM} \phi_{LBM}(M/M_s)$$

$$\phi_{LBM} = -\frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4}$$

である。そして、 $f_0/f_{OLBM} = 1 - \frac{\varepsilon}{6} (1 + \ln 2)$ となる。 $\varepsilon = 1$ とした、 ϕ^*, ϕ_{LBM} を図3に示す。併せて、 $F(M, l \rightarrow \infty)$ の scaling function ϕ_∞ も示した。この関数は、前述の通り、 $x \geq 1/\sqrt{3}$ のみで実の値をもつ。初期過程に対して Langer 等の選択はよい。

ここで出て来た $F(M, l)$ の特異性、複素自由エネルギー等は、 ε -展開の1次で止めた事による artifact であると考えられる。より定量的な議論、特異性の性質、具体的な応用が今後の問題として残されている。

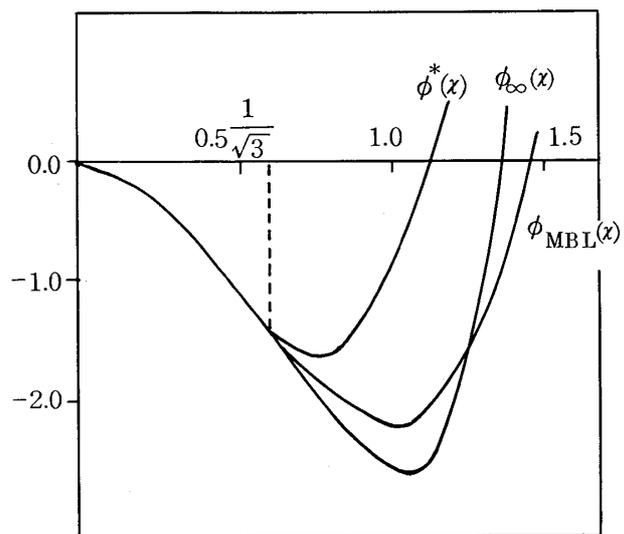


図 3