

# 相分離過程における不規則外乱の影響について

石川 昌明 (知能情報システム工学科)

宮島 啓一 (知能情報システム工学科)

## On the Influence of the Random Noise on Phase Separation

Masaaki ISHIKAWA (Department of Computer Science & Systems Engineering)

Keiichi MIYAJIMA (Department of Computer Science & Systems Engineering)

**Abstract** In this paper, the stochastic modeling of phase separation of a binary alloy is studied and the behavior analysis of phase separation is performed through numerical simulations. Thermal fluctuation and disturbance such as impurities in materials play an important role in phase separation. A simple description of the mechanism of phase separation is explained in section 2. The stochastic model of phase separation is given and the definition of the solution is stated in section 3. Section 4 is devoted to numerical simulations and the influence of the random noise on the phase separation is studied.

**Key Words** : phase separation, stochastic Cahn-Hilliard equation, random noise, numerical simulations

### 1 緒言

一般に物質は与えられた温度、圧力、磁場等のもとである平衡状態にあるがこれらの環境が変化するとともに平衡状態が不安定化し、新しい安定な平衡状態に向かって状態が変化することがある。たとえば、温度変化に伴う水から氷あるいは水蒸気への変化や磁性体の常磁性体から強磁性体への変化がその例である。このような変化は一般に相転移と呼ばれる<sup>1), 2)</sup>。相転移現象は上述の例に限らず、化学、生体工学、流体工学等の工学の種々の分野で観測される非線形現象の一つであり、これまで活発な研究がなされている<sup>3)</sup>。

相転移現象は秩序・無秩序転移(または規則・不規則転移とも呼ばれる)と相分離という2つの現象に分類することができる。秩序・無秩序転移と相分離はいずれも相転移により不安定化した相が時間と共に安定な相に変化していくという観点では同一の現象であるが、この両者の相違は原子間の相互作用力の特性から生じる。このことを図1のような簡単な正方格子モデルを用いて説明する。図1において白丸、黒丸は同数の異なる原子を表し、隣り合う原

子は互いに入れ代わられるものとする。この場合、原子間の相互作用力として次の2種類が考えられる。

(1) 斥力(同種原子間), 引力(異種原子間)

(2) 斥力(異種原子間), 引力(同種原子間)

このとき、系全体の相互作用力がもっとも小さくなる状態は(1)の場合は図2のA, Bのような2つの状態であり、(2)の場合には図3のように白丸、黒丸が分離した、相分離した状態である。図2の2つの秩序状態は互いに1格子ずれていることに注意。

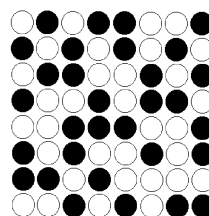


図 1: 無秩序状態

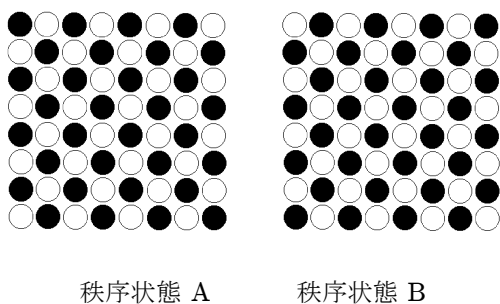


図 2: 2 種類の秩序状態

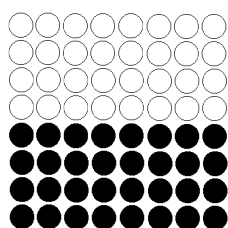


図 3: 相分離

図 1 から図 2 の状態への変化を秩序・無秩序転移、図 1 から図 3 への変化を相分離という。

本論文では図 1 から図 3 への変化，すなわち相分離現象のモデリングを行うが，その際，熱揺らぎの影響を考慮した確率的モデリングを行い，相分離現象への熱揺らぎの影響をシミュレーションによる挙動解析を通して考察する。

## 2 相分離現象

臨界温度  $T_c$  より高い温度  $T_h$  で熱平衡状態にある 2 成分合金 (成分を A, B とする) を考える. 成分 A の時間  $t$ , 位置  $x$  における濃度を  $u(t, x)$  とする. 今, この 2 成分合金が温度  $T_h$  から臨界温度以下の温度  $T_l$  に急冷されたとするともとの平衡状態が不安定化し, 2 成分が一様に混合した状態から異なった濃度  $u_a, u_b$  をもつ 2 つの相に空間的に分離し始め, 相分離が進行する. 図 4 に示されたスピノダル区間と呼ばれる区間に属する  $u \in [u_{as}, u_{bs}]$  に対して,  $\partial^2 W(u, T) / \partial u^2 > 0 (T > T_c), \partial^2 W(u, T) / \partial u^2 < 0 (T < T_c)$  を満たす自由エネルギー  $W(u, T)$  を考える.  $W(u, T)$  の変曲点および極小点を各温度毎に図示したものはそれぞれスピノダル曲線 (図 5 の点線 S) および共存曲線 (図 5 の実線 C) と呼ばれ, スピノダル曲線の内側は不安定領域であり, この領域

に急冷すると連続的に相分離が進行する. また, 共存曲線の外側は安定な領域である. さらに, スピノダル曲線と共存曲線に囲まれた領域は準安定な領域であり, ある程度の大きさの揺らぎが生じて初めて相分離が生じる領域である.

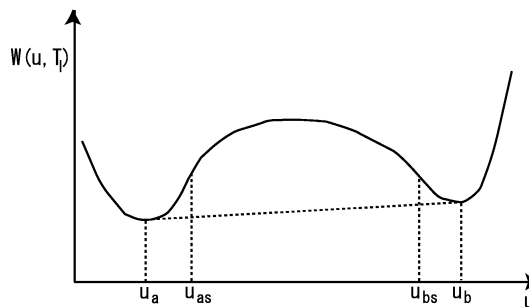


図 4: 自由エネルギー

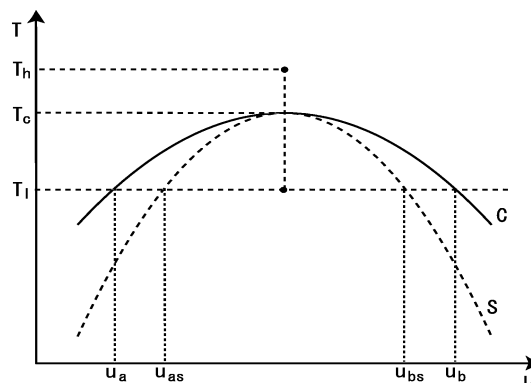


図 5: スピノダル曲線 S と共存曲線 C

相分離現象をモデル化するため, 界面 (2 層の境界) の表面エネルギーを考慮して, Cahn-Hilliard が導入した次の Ginzburg-Landau 自由エネルギー  $F(u)$  を考える. 以後, 記述の簡単のため,  $W(u, T)$  を  $W(u)$  と表現する.

$$F(u) = \int_G \left[ \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla u|^2 + W(u) \right] dx \quad (1)$$

ここで,  $G \subset R^3$ ,  $\varepsilon$  は界面 (境界相) の厚さを表す正定数であり,  $\nabla(\cdot) = [\partial(\cdot) / \partial x_1, \dots, \partial(\cdot) / \partial x_n]$ ,  $W(u)$  は次のような関数である.

$$W(u) = u^2(u - 1)^2$$

次のように求められる.

### 3 相分離の確率的モデリング

濃度  $u(t, x)$  は保存量であるから、質量保存則より次式を得る。

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} + \nabla \cdot q(t, x) = 0 \quad (t, x) \in \Theta \times G \quad (2)$$

ただし、 $q$  は質量流束を表す。

閉じられた系では境界 ( $\Gamma$  とする) を通しての物質の流入は無いことと式 (1) に関連した自然境界条件を考慮して、次の境界条件を得る。

$$\frac{\partial^3 u(t, x)}{\partial \nu^3} = 0 \quad (t, x) \in \Theta \times \Gamma \quad (3)$$

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial \nu} = 0 \quad (t, x) \in \Theta \times \Gamma \quad (4)$$

ここで、 $\partial(\cdot)/\partial \nu$  は境界  $\Gamma$  における外向き法線方向微分を表す。

自由エネルギー  $F(u)$  は時間と共に増加することはないので、次式を得る。

$$\frac{dF(u)}{dt} = \int_G \frac{\delta F(u)}{\delta u} \cdot \frac{\partial u(t, x)}{\partial t} dx \leq 0 \quad (5)$$

式 (2), (4) および (5) から、次式が得られる。

$$\frac{dF(u)}{dt} = \int_G \nabla F'(u) \cdot q(t, x) dx \leq 0 \quad (6)$$

$q$  は  $F$  に関して線形であると仮定し、式 (6) より次式を得る。

$$q(t, x) = -K \nabla (F'(u)) \quad (7)$$

ここでは簡単のため、 $K$  は正定数とする。

結局、式 (1), (2) および (7) より、次式が導かれる。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -K \Delta (\varepsilon^2 \Delta u - g(u)) \quad (8)$$

ただし、 $g(u)$  は次のような関数である。

$$g(u) = 2u(u-1)(2u-1) \quad (9)$$

式 (8) は Cahn-Hilliard 方程式と呼ばれる。式 (8) は熱揺らぎの影響を考慮しない確定的な相分離のモデルである。従来、式 (8) の初期条件にのみ熱揺らぎを考慮して解析が行われていたが、相転移においては熱揺らぎが重要な役割を果たすので、本論文では初期値だけではなく、相分離過程においても熱揺らぎが関与するものとしてモデリングを行う。

まず、 $(\Omega, \mathcal{F}, P)$  を完備な確率空間、 $\mathcal{F}_t$  を  $\mathcal{F}$  の部分  $\sigma$ -代数族の増大列とする。  $\{w(t, x); t \in \Theta, x \in$

$G\}$  を  $\mathcal{F}_t$ -Brownian sheet<sup>4), 5)</sup> とする。すなわち、 $w(t, x)$  は連続な  $\mathcal{F}_t$ -適度な平均値 0、次のような共分散をもつガウス過程

$$E\{w(s, x)w(t, y)\} = (s \wedge t)(x \wedge y),$$

であり、任意の  $0 \leq t \leq r \leq s$ ,  $x, y \in G$  に対して  $w(s, x) - w(r, x) - w(s, y) + w(r, y)$  と  $\mathcal{F}_t$  は独立である。

本論文では熱揺らぎの不規則性を空間・時間ホワイトノイズ  $\partial^2 w(t, x)/\partial t \partial x$  としてモデル化し、次の確率 Cahn-Hilliard 方程式を考える。

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(t, x)}{\partial t} &= -\varepsilon^2 K \Delta^2 u(t, x) + K \Delta g(u(t, x)) \\ + \frac{b}{2} \nabla \frac{\partial^2 w(t, x)}{\partial t \partial x} &= 0 \quad (t, x) \in \Theta \times G \end{aligned} \quad (10)$$

初期条件

$$u(0, x) = u_0(x) \quad x \in G \quad (11)$$

境界条件

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial \nu} = \frac{\partial^3 u(t, x)}{\partial \nu^3} = 0 \quad (t, x) \in \Theta \times \Gamma \quad (12)$$

ここで、式 (10) の右辺第 3 項の微分作用素は揺動散逸定理<sup>2)</sup> より、必然的に現れることと空間・時間ホワイトノイズ  $\partial^2 w(t, x)/\partial t \partial x$  は次のように超関数の意味で定義されており、ほとんど至るところ確率 1 で  $t, x$  について微分可能であることに注意。

$$\begin{aligned} &\iint_{\Theta \times G} \phi(t, x) \frac{\partial^2 w(t, x)}{\partial t \partial x} dt dx \\ &= \iint_{\Theta \times G} \frac{\partial^2 \phi(t, x)}{\partial t \partial x} w(t, x) dt dx \end{aligned}$$

ここで、 $\phi(t, x)$  は  $\Theta \times G$  にコンパクトな台をもつ任意のなめらかな関数である。

次に式 (10)-(12) の解の定義を与える。

【定義】 次の条件を満たす  $u$  を式 (10)-(12) の解という。

- (i)  $u = \{u(t, x), (t, x) \in \Theta \times G\}$  は  $\mathcal{F}_t$  適合、かつ境界条件 (12) を満たす。
- (ii) 任意の  $\phi \in C^\infty(G)$  に対して、次式を満足する。

$$\begin{aligned} (u(t), \phi) &= (u_0, \phi) - \varepsilon^2 K \int_0^t (u(s), \Delta \phi) ds \\ &\quad + K \int_0^t (g(u(s)), \Delta \phi) ds \\ &\quad - \frac{b}{2} \int_0^t \int_G \nabla \phi(x) w(ds, dx) \end{aligned}$$

一意解の存在の証明に関しては、文献 4) - 7) を参照。

## 4 シミュレーション

本節では提案した確率 Cahn-Hilliard 方程式を用いて、空間領域  $G$  が 1 次元領域  $G = (0, 1)$ , と 2 次元領域  $G = (0, 1) \times (0, 1)$  の 2 つの場合について、不規則外乱の相分離過程への影響を考察する。

まず、濃度  $u(t, x)$  が 0 を対称点とするように次のような変換を行う。

$$v(t, x) = 2u(t, x) - 1 \quad (13)$$

空間 1 次元の場合、初期値  $u_0$  を平均値 0, 分散 0.02 の正規乱数で与え、 $\varepsilon^2 = 0.0025$  として、不規則外乱のある場合 ( $b = 0.2$ ) とない場合を比較したのが図 6 である。図 6 の最上段が初期値、左側が外乱なし、右側が外乱ありの場合である。図 6 より外乱の存在する方が相分離が早く進行していく様子が分かる。

次に空間 2 次元の場合、初期値  $u_0$  を平均値 0, 分散 0.02 の 2 次元正規乱数で与え、 $\varepsilon^2 = 0.0025$  として、不規則外乱のある場合 (強度  $b = 0.2$ ) とない場合を比較したのが図 7 である。この場合も、不規則外乱が存在する右側の白黒ドメインの輪郭が左側より早く、明確になっていることと同時刻で形成されている白黒ドメインが右側の方が大きいことより、1 次元の場合と同じく外乱は相分離を促進する働きがあると思われる。

最後に空間 2 次元の場合において、初期値の平均が 0.25 の場合のシミュレーション結果を図 8 に示しておく。初期値の平均が 0 でない場合には平均が 0 の図 6 とは異なったドメインが形成されていることが分かる。すなわち、最初、小さな丸いドメインが形成され、小さなドメインは大きなドメインに吸収され、消滅し、大きな丸いドメインが成長していく様子が分かる。これはギブス・トムソン効果により、小さな丸いドメインの周囲の濃度が大きな丸いドメインの周囲の濃度より大きくなるため、小さな領域から大きな領域への拡散流が生じるためである。

## 5 結言

本論文では相転移現象の一種である相分離を対象に熱揺らぎを考慮した確率的モデリングを行い、シミュレーションを通して熱揺らぎが相分離に及ぼす影響を考察した。シミュレーション結果から熱揺らぎが存在する方が相分離が早く進行することが確かめられ、熱揺らぎは相分離を促進する働きがあると思われる。

揺らぎの不規則性を時間・空間ホワイトノイズとしてモデル化を行ったが、時間・空間ホワイトノイズは超関数の意味でしか数学的意味を持たず、空間次元が高い程、特異になるため、解の存在を示すためには空間 1 次元の場合と多次元の場合に分けて考察する必要があることを注意する必要がある。また、空間 2 次元以上の場合には解は通常の間数としての意味は持たなくなることに注意を要する。

## 6 謝辞

本論文の遂行にあたり、財団法人マツダ財団助成金による援助を受けたことを記し、謝意を表する。

## 参考文献

- [1] 太田 隆夫：界面ダイナミクスの数理，日本評論社，1997
- [2] 北原和夫：非平衡系の統計力学，岩波書店，1998
- [3] Gunton, J. D., Miguel S. M. and Sahni P. S., The Dynamics of First-order Phase Transitions, in Phase Transitions and Critical Phenomena **8**, Academic Press, New York, 1983, pp.267-483.
- [4] Kallianpur, G. and Xiong, J., Stochastic Differential Equations in Infinite Dimensional Spaces, IMS Lecture Notes-Monograph Series **26**, Institute of Mathematical Statistics, 1995.
- [5] Walsh, J. B., An Introduction to Stochastic Partial Differential Equations, Lecture Notes in Mathematics, Springer **1180**, New York, 1984, pp.265-439.
- [6] Funaki, T., Regularity Properties for Stochastic Partial Differential Equations of Parabolic Type, Osaka J. Math., **28**, 1991, pp.495-516.
- [7] W. Grecksch and C. Tudor: Stochastic Evolution Equations - A Hilbert Space Approach, Akademie Verlag, 1995 Equations, Springer-Verlag, 1971 Monotones, Thesis, Université Paris Sud, 1975

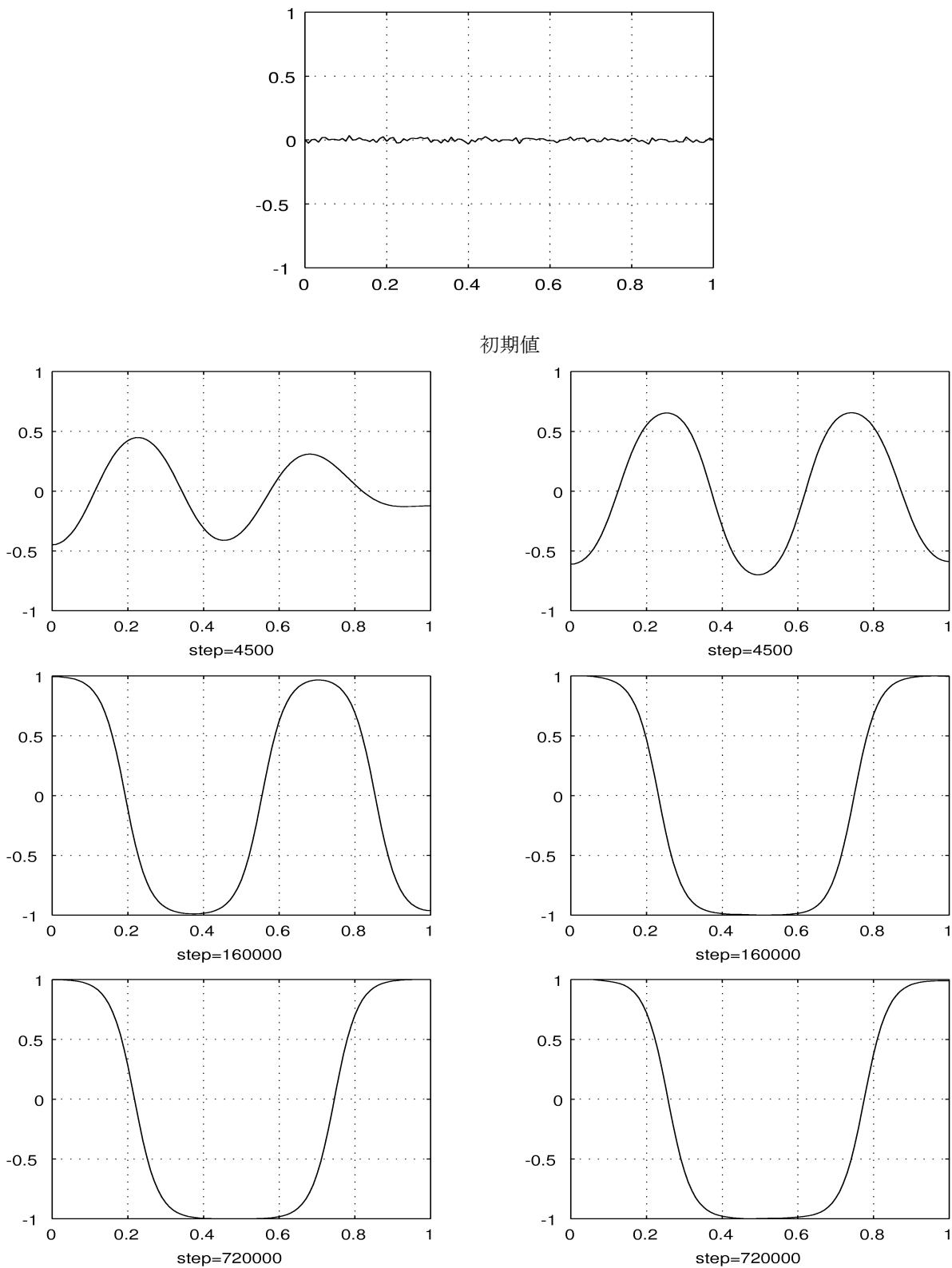


図6 1次元における外乱の有無による相分離

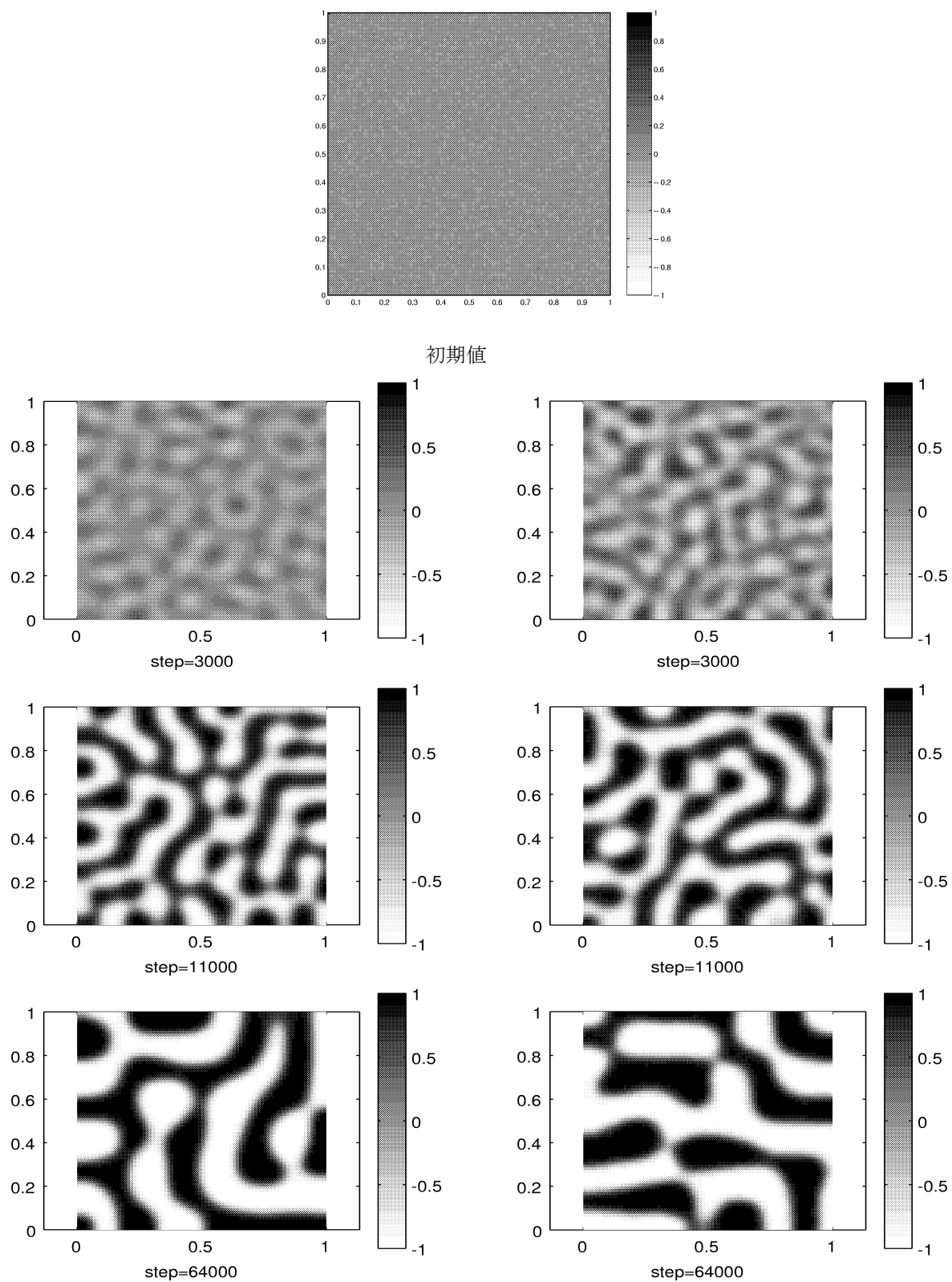
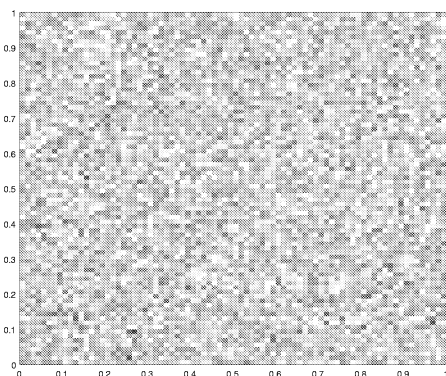


図7 2次元における外乱の有無による相分離



初期値

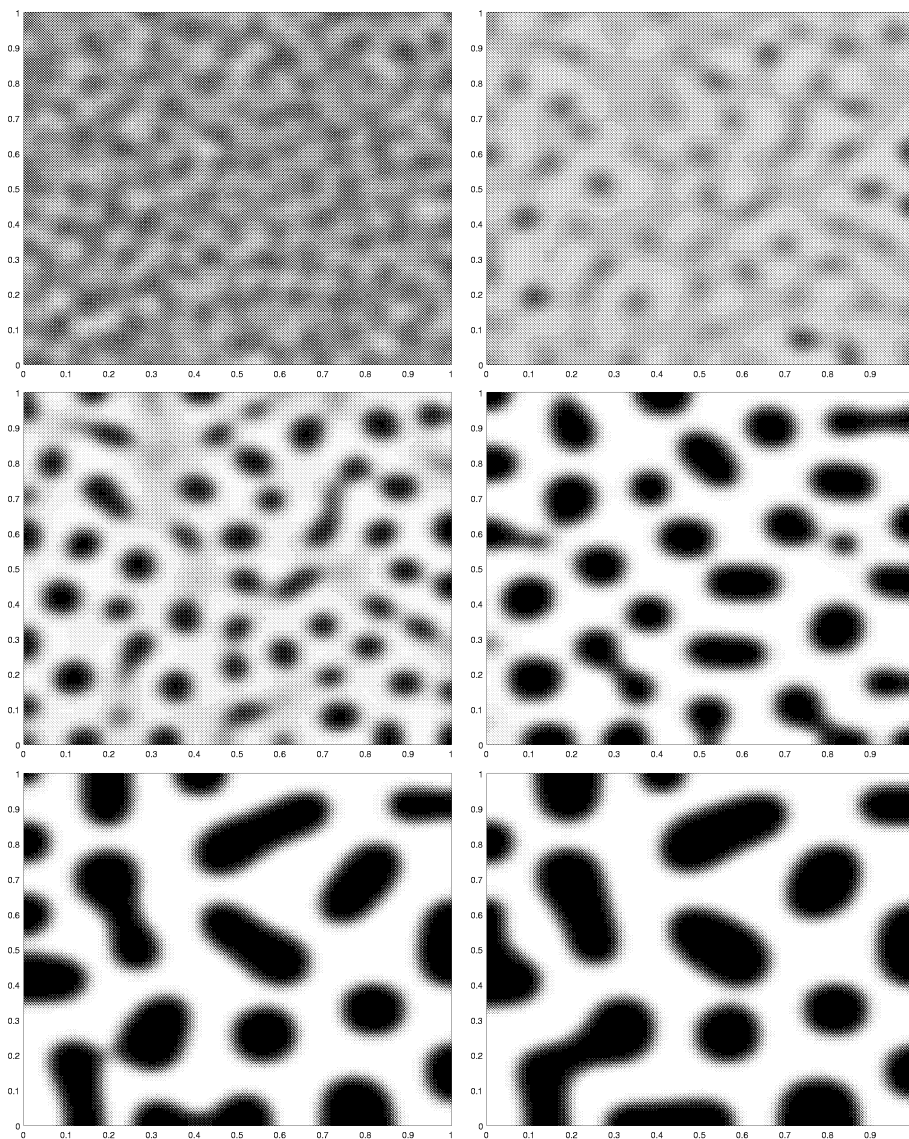


図8 初期値の平均が0.25の場合の2次元における相分離

□

(平成12年8月31日受理)  
山口大学工学部研究報告