37. Statistics of Kinks which Nucleate and Drift

九大・理　関本　謙，川崎恭治

§1. Introduction

質点の運動や場の発展をフルに記述するのに比べて，それらの呈する特定のパターンの発展に着目して理論やシミュレーションで解析する際に固有の事情は，パターンを記述する変数の数が時間と共に変化しうることであろう。

本稿では，1次元上に核生成を繰り返す粒子（kink）系の統計力学を論じる。液晶板の SmC→SmC* 転移[1)]や強誘電体 K_2ZnCl_4 などの分極反転[2)]の途上，擬一次元的な回位や，discommensuration が次々発生する過程の物理への一つのアプローチのつもりである。

これらの系で考えられるのは，核生成の頻度は核生成しようとする場所での既存の粒子（kink）の混雑度に依存し，ある程度以上混んでいれば最早核生成は起こらなくなるという，局所的な負触媒効果である。

又，偶然近接して核生成が起こった場合，kink 間に斥力が働き，kink間隔を拡げるようにドリフトが起こると仮定する。

次§でモデルを設定し，§3で平均の kink 密度による regime の分類を行ない，§4で揺らぎが Gauss 的にみえるスケールでのゆらぎ相関函数を導びく。

§2. モデルの設定

時刻 t での kink 位置を

$$-\infty < x_1(t) < x_2(t) \cdots\cdots < x_n(t) < x_{n+1}(t) < \cdots < \infty$$

とする。核生成をぬきにした，斥力ドリフトの運動方程式を

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} x_n = -\frac{\Gamma}{\xi}\left[\mathrm{e}^{-(x_{n+1}-x_n)/\xi} - \mathrm{e}^{-(x_n-x_{n-1})/\xi}\right] \tag{1}$$

とする。ξ，Γ は定数。ミクロな kink 密度 $\hat{\rho}_x(t)$ を

$$\hat{\rho}_x(t) = \sum_n \delta(x - x_n(t)) \tag{2}$$

で導入し，核生成も込めて (1) を書きかえると，

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_x(t)=\frac{\partial}{\partial x}\{\hat{\rho}_x(t)\frac{\partial}{\partial x}\int \mathrm{d}y\,\mathrm{e}^{-|x-y|/\xi}\hat{\rho}_y(t)\}+\hat{S}_x(t) \tag{3}$$

となる。$x=\tilde{x}$, $t=\tilde{t}$ に起こる核生成は，$\hat{S}_x(t)$ 中に $\delta(x-\tilde{x})\delta(t-\tilde{t})$ という項が有る事で表現される。勿論，どこで何時核生成が起こるかはランダムで，ランダム source $\hat{S}_x(t)$ はポアソン・ノイズと呼ばれる。ノイズは局所的な核生成率で特徴づけられると仮定する。A の起こる確率を Prob(A) と書くと，

$$\mathrm{Prob}\,(\int_t^{t+\Delta t}\mathrm{d}t'\int_x^{x+\Delta x}\mathrm{d}x'\,S_{x'}(t')=N)\simeq \mathrm{e}^{-\bar{N}}\frac{\bar{N}^N}{N!} \tag{4}$$

$$\bar{N}=I_x[\hat{\rho}(t)]\,\Delta x\,\Delta t \tag{5}$$

が，Δx, $\Delta t\to 0$ で成り立っていると表現される。$I_x[\hat{\rho}(t)]$ は，時刻 t の kink 分布に依存する。場所 x での時刻 $t+0$ での核生成率である。今，$I_x[\hat{\rho}(t)]$ のモデルとして，次のようなものをとる。

$$I_x[\hat{\rho}(t)]=\mathscr{I}([M_*\hat{\rho}(t)]_x) \tag{6}$$

$$\mathscr{I}(z)=\mathscr{I}_0\exp(-\frac{b\rho_{eq}}{\rho_{eq}-z}+b) \tag{7}$$

$$[M*\hat{\rho}(t)]_x=\int \mathrm{d}y\,M(x-y)\,\hat{\rho}_y(t)\ ;\ [M(y)=\frac{1}{2l}\mathrm{e}^{-|y|/l}\ \text{等}] \tag{8}$$

ここで$\mathscr{I}_0$, b, ρ_{eq}, l は定数。$\mathscr{I}(z)$ の z にはいる量は，場所 x の近所 l にわたって $\hat{\rho}(t)$ を加重平均して決めた，x での kink 混雑度である。ρ_{eq} よりも大きな z に対しては$\mathscr{I}(z)=0$とする。物理的には$I_x[\hat{\rho}(t)]$ の決め方は，臨界核を作る活性化エネルギーの環境依存性を反映している筈で，(7) の形は3次元の C-IC 転移のモデル[3] を念頭においた。 (2)～(5) は等価なマスター方程式を作ることができる。(3) は通常のランジュバン方程式ではない。

§3. 平均の kink 密度による regime の分類

不均一な間隔で配置された kink は，斥力相互作用によって (1) に従い均一化される。ある程度間隔の変化が空間的にゆるやかになれば，$x_{n+1}(t)-x_n(t)$ を n，従って場所 x の slowly varying な変数と思って連続体的記述が成り立ち，ここでの緩和は集団的 (〝液体的〟)となる。

他方，与えられた核生成率函数 $I_x[\hat{\rho}(t)]$ のもとでランダムに核生成した新しい kink は，

その近傍の kink 間隔を局所的に著しく乱す。この場合の緩和は，初め最寄りの kink との2体問題で扱えて，それら kink が，平均の kink 間隔（=[平均の kink 密度：ρ^*]$^{-1}$）程度動いた後に先述の集団的緩和に移行するだろうと考えてよいだろう。もし，この移行が完了するよりも早く，その近辺に新たな核生成が起こるような状況下では， kink 間の相互作用は常に2体的で， kink 間隔の短距離秩序はみられない（〝気体的〟）であろう。

この気体的 regime と液体的 regime の分類の条件を定性的に求めてみる。２体的緩和により，kink 間隔が，その時の平均間隔

$$x_c = \rho^*(t)^{-1}$$

程度広がるのに要する時間 τ_c は，(1) を参考に

$$\tau_c = (\xi^2/\Gamma)\exp(1/\rho^*\xi) \tag{9}$$

と見積られる。（勿論，指数の中の分子１は，１程度の量という意味しかない。） 従って，或る核生成が１つおこると，以後 τ_c にわたって広がり x_c 程度が著しく乱れることになる。この時空の乱れが全体の中で占める割合は，次元解析から

$$\begin{aligned}\phi(\rho^*) &= \mathscr{I}(\rho^*)\,x_c\,\tau_c \\ &= \mathscr{I}(\rho^*)(\xi^2/\rho^*\Gamma)\exp(1/\rho^*\xi) \end{aligned} \tag{10}$$

となり，

$$\phi(\rho^*) \ll 1 \quad (\rho^* \gtrsim \rho_{GL})$$

が液体的，

$$\phi(\rho^*) \gg 1 \quad (\rho^* \lesssim \rho_{GL})$$

が気体的 regime であると結論される。

§4.　Gauss 的揺らぎのスケールにおける kink 密度相関函数

Kink の分布とその時間発展を hydrodynamic に記述できる為には， 観測の空間スケール，Λ^{-1} は，$\Lambda \ll \rho^*(t)$ を満たす事が必要である。 これ以外では所謂 kinetic region に属する。以下では，十分に kink 分布が疎で，相互作用によるドリフトが無視できる気体 regime（＝

初期過程）と，kink の平均密度が平衡での飽和値に近い液体 regime（＝後期過程）での，粗視化された密度 $\rho_x(t)$（$\hat{\rho}_x(t)$ ではない）の時間発展，とりわけ，ゆらぎ，

$$\delta\rho_x(t)=\rho_x(t)-\rho^*(t)$$

が Gauss 的に振舞う時空スケールでの，ゆらぎの発展について述べる。流体力学的な $\rho_x(t)$ の発展方程式は，(3) を粗視化して次の様に与えられる。液体 regime では[4)]，

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_x(t)=\frac{\Gamma}{\xi}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\exp\left(-\frac{1}{\rho_x(t)\,\xi}\right)+S_x(t) \tag{11}$$

ここで，$S_x(t)$ は $\hat{S}_x(t)$ を粗視的に見直した，ポアソン・ノイズで，$S_x(t)$ に対する核生成率は $I_x[\hat{\rho}(t)]$ の粗視化によって与えられる。これを式(6)～(8)と同じ記号で表わすことにする（但し，$\hat{\rho}\to\rho$ と読みかえる。）希薄気体 regime では，単に (11) の右辺第1項を削除したものになる。核生成率の非局所性を表わす式 (8) のパラメータ l が，流体力学的記述の空間尺度 Λ^{-1} より長い場合は，粗視化された核生成率も，ひろがり～l の非局所性をもつ。

さて，空間スケール Λ^{-1}（$\gg\rho^*(t)$）で観測される (11) の過程が Gauss 過程で近似されるには，時間粗視化の尺度 Ω^{-1} が長くなければならない：空間～Λ^{-1}，時間～Ω^{-1} にわたって積分された核生成の個数は，

$$\sim\mathscr{I}(\rho^*(t))\,\Lambda^{-1}\,\Omega^{-1}$$

であるが，これが $\gg 1$ で，且つ Ω^{-1} の間に粗視化された核生成率があまり変化しなければ，$S_x(t)$ はその尺度では平均値 $I_x[\rho(t)]$ のまわりに小さく Gauss 的に揺らぐとみなせる（中心極限定理）。即ち，条件は，

$$\Omega\ll\mathscr{I}(\rho^*(t))\,\Lambda^1,\quad\left|\frac{d}{dt}\log\mathscr{I}(\rho^*(t))\right|\ll\Omega. \tag{12}$$

この場合，(4) で

$$\Delta x=\Lambda^{-1},\quad \Delta t=\Omega^{-1}$$

とした式の時空についての乗積をとり，$N\gg 1$ とした Stirling 公式を用いて，径路積分の形で $\rho_x(t)$ の path-probability を表わせる。それの最尤函数及びそのまわりの2次の展開が，Gauss 近似を与える。結果は当然乍ら，次の決定論的方程式とランジュバン方程式に帰着される。

$$\frac{d}{dt}\rho^*=\mathscr{I}(\rho^*) \tag{13}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_x(t)=D(\rho^*)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\delta\rho_x(t)-\frac{1}{\tau(\rho^*)}[M*\delta\rho(t)]_x+f_x(t) \tag{14}$$

ここで，

$$D(\rho^*)=(\Gamma/\xi^2)\exp(-1/\rho^*\xi),$$

$$-1/\tau(\rho^*)=\mathrm{d}\mathscr{I}(\rho^*)/\mathrm{d}\rho^*.$$

又，$f_x(t)$は，

$$\begin{aligned} f_x(t) &= S_x(t)-I_x[\rho(t)] \\ &\simeq S_x(t)-\{\mathscr{I}(\rho^*(t))+\frac{\mathrm{d}\mathscr{I}}{\mathrm{d}\rho^*}[M*\delta\rho(t)]_x+\cdots\} \end{aligned} \tag{15}$$

である。これは$S_x(t)$の瞬間の最尤値$I_x[\rho(t)]$のまわりのGauss的ゆらぎで，平均はゼロ，分散は

$$\langle f_x(t)f_{x'}(t')\rangle=\mathscr{I}(\rho^*(t))\,\delta(x-x')\,\delta(t-t') \tag{16}$$

で与えられる。(14) を空間フーリエ分解した形から， 粗視化スケールより長波長のゆらぎ($k<\Lambda^{-1}$)の緩和速度は，高々

$$\Lambda^2D(\rho^*)+1/\tau(\rho^*)$$

である。これが，時間粗視化スケールΩ^{-1}でみてゆっくりしておれば，上のGauss 近似はコンシステントということになる。そこで条件は

$$\Lambda^2D(\rho^*)+1/\tau(\rho^*)<\Omega. \tag{17}$$

$S_x(t)$が元来，ポアソン分布に属する事に起因して，核生成率の変化率$|\mathrm{d}\log\mathscr{I}(\rho^*)/\mathrm{d}t|$は核生成率の負帰還によるゆらぎ緩和速度$1/\tau(\rho^*)$に等しいことが(13) から示せるので，(12)の第2の条件は(17)に含まれる。最後にゆらぎの空間スペクトルは，$\rho^*(t)\xi\ll1$ の場合次のようになる。

$$\langle\delta\rho_k(t)\,\delta\rho_{k'}(t)\rangle=\frac{1}{2\pi}\delta(k+k')\int_0^{min(\rho^*,\rho_k)}[\mathscr{I}(\rho^*)/\mathscr{I}(\rho)]^{2M_k}\mathrm{d}\rho \tag{18}$$

$$2k^2 \rho_{eq} D(\rho_k) / \mathscr{I}(\rho_k) = 1 \tag{19}$$

ここで，M_k は $M(y)$ のフーリエ成分で，$M_0 = 1$ と規格化してあるとする。(19) は ρ_k を定める式。気体 regime では，$\rho_k = \infty$ とする。これから，全 kink 数のゆらぎ（$k = 0$）の２乗平均が，初期に $\propto t$ にて増大し，最大値を経て，$\mathscr{I}(\rho^*)$ の負帰還の効果で終期には速やかにゼロにゆくこと，又，(18) の逆変換で得られる空間相関には，着目する kink から距離 $l^*(t)$（$\leq l$）のところに相関空孔があらわれることがわかる（$l^*(t)$ は t の減少函数）。この空孔は斥力相互作用に起因するのではなく，既に kink が有る近所には核生成しにくいという，履歴を含んだ今のモデルの特徴を反映するものである。

文　献

1) H. Orihara & Y. Ishibashi: Ferroelectrics, **58** ('84) 179.
2) J. J. A. P. Supplement, **24**-2（第６回強誘電体国際会議録）Session P15・401.
3) K. Kawasaki: Physica, **124B** ('84) 156.
4) K. Kawasaki, K. Sekimoto & S. Yamanaka: to be published.

40. Transient behavior of Ostwald ripening

九 大・理　榎本美久，川崎恭治

東和大・教養　徳山道夫

一相状態にある二元合金や混合液体などにおいて，温度や圧力などの外部パラメーターを急激に変化させ準安定状態にすると，二相状態への相分離が起こり，マイノリティ相がドロプレットとして成長していく[1)]。特に，Ostwald ripening[2)] と呼ばれる相分離の復期段階では，大きなドロプレットが小さなドロプレットを犠牲にして成長する。

最近我々は，簡単なモデルの下に，マイノリティ相のドロプレットのサイズ分布を記述しうる kinetic 方程式を導出した[3)]。この理論は，平均的な運動のまわりの揺らぎをも議論しうる統計力学的な理論である[4)]。後期段階におけるサイズ分布 $f(R, t)$ に対する主な結果は，次