

## 20. 拡散に支配された、2次元平面上における3次元粒子の成長

東和大学中央科学研究所 徳山道夫

## §1. はじめに

ここでは、2次元平面上で成長する3次元核の問題を統計力学的立場から議論しよう<sup>1)</sup>。この問題は、電気化学の広い分野でよく出会うものであり、その研究には長い歴史がある<sup>2)</sup>。電気化学的核成長過程を簡単に述べると次のようである。まず、電解溶液の中におかれた電極棒の表面に核が電気化学的に生成される。その後、電解溶液中の、核を構成する物質のイオンがそれらの核に向かって拡散、対流または泳動によって運ばれる。次に、それらのイオンは核の表面で放電され核に蓄積される。このようにして核は成長する。このような電気化学的核生成および核成長は実験的には非常にコントロールしやすいもので、他の分野の同じ問題より実験的に研究し易いという利点を持っている。しかし本論では、拡散に支配された核成長の問題に話を限るので、以下の議論は分野によらないと考えられる。

核の成長は、電流の時間変化として観測される。実際、平均電流  $\overline{I}(t)$  は核の平均体積の単時間当たりの変化に比例し、その漸近的振る舞いは、

$$\overline{I}(t) \sim t^{1/2}, \quad t \ll \tau, \quad (1)$$

$$\overline{I}(t) \sim t^{-1/2}, \quad t \gg \tau, \quad (2)$$

となることが知られている<sup>3)</sup>。ここで  $\tau$  はマクロな特性時間である。核の平均半径を  $\langle R \rangle(t)$  とすると、式(1),(2)に対応して

$$\langle R \rangle(t) \sim t^{1/2}, \quad t \ll \tau, \quad (3)$$

$$\langle R \rangle(t) \sim t^{1/6}, \quad t \gg \tau, \quad (4)$$

が求まる。時間が短いときは、核は近くのイオンの拡散のみによって、それぞれ独立に成長すると考えられる。それで(1),(3)式は拡散場中の一体核の成長の問題として理解される<sup>4)</sup>。しかし、時間がある程度経過すると、それぞれの核は拡散場を通して相互作用を始め、それらの成長はもはや独立ではなくなる。このようにして、成長が抑えられ(2),(4)式が得られると考えられる<sup>5)</sup>。

簡単なモデルとして、 $z = 0$  平面( $x-y$ 平面)上に  $N$  個の半球核が空間的にランダムに分布している体系を考える。各々の核の半径は初期にランダムに分布しており、その中心座標は固定されているとする。以下では簡単のために、核は初期にすでに生成されていると仮定し、途中での新たな核生成は考えない。また、核生成のメカニズムそのものも議論しない。従って、核の個数  $N$  は時間的に一定である。 $xy$  平面の面積を  $A$ 、体系の体積を  $V$  とし、以下では核の数密度  $n = N/A$  が小さく、核の平均半径

が体系の長さ  $L = V/A$  に比べて小さい場合

$$n \langle 1, \quad \langle R \rangle / L \ll 1 \quad (5)$$

を議論する。

次に、それぞれの核に向かって運ばれるイオンの運動を考えよう。一般に電極反応における物質移動は拡散、対流および泳動によって行われる。拡散は濃度場により、泳動は電場により、対流は速度場によっておこる物質移動である。ここでは対流および泳動の影響が拡散によるものに比べて無視出来るような体系を考える。実際、泳動の影響を除きたいときは電解溶液中に  $\text{NaClO}_4$  のような支持塩を多量に投入してやればよい。また、対流の影響を除きたいときは、条件  $C_s / \rho_m \ll 1$  を満足するような系を選べばよい。ここで  $C_s$  はイオンの表面濃度、 $\rho_m$  は核を構成している物質のモル密度である。イオンのバルク濃度を  $C_b$  とすると、ほとんどの体系では  $C_b / \rho_m \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  であり、 $\text{Max}[C_s] = C_b$  であるから上記の条件を満たす。従って、このような体系ではイオンの移動は拡散によってのみおこるとみなせる。

考えている体系には、二種類の特性の長さおよびそれらに対応する特性時間が存在する。一つは、核の平均半径  $\langle R \rangle$  とそれに対応するミクロの時間  $\tau_0 = \langle R \rangle^2 / D$  であり、他は、各核間の相関距離（あるいは、遮蔽距離） $l = 1 / 2 \pi n \langle R \rangle$  とマクロの時間  $\tau = l^2 / D$  である。このとき、(5)式より  $L \gg l \gg \langle R \rangle$  であるから

$$\frac{\langle R \rangle}{l} = 2 \pi \langle R \rangle^2 n \equiv \epsilon \ll 1 \quad (6)$$

となり、この体系の小さいパラメータは核の表面積比  $\epsilon$  であると予想される。また同様に、式(5),(6)より核の体積比  $\phi$  も小さい。

$$\phi = \frac{4 \pi}{3} \langle R^3 \rangle \frac{N}{V} = \frac{2 \langle R \rangle}{3 L} \langle \rho^3 \rangle \epsilon \quad (7)$$

ここで  $\rho = R / \langle R \rangle$  は核の相対半径である。

$n \rightarrow 0$  ( $\epsilon \rightarrow 0$ ) の極限の場合は、拡散場中の一体核の成長の問題として多くの人々によって議論されている<sup>2-4)</sup>。本論では、表面積比  $\epsilon$  が小さいけれどゼロではない場合の、拡散場中の多体核の成長の問題を考える。簡単なモデルから出発して、核の間に働く拡散長距離相互作用の効果（多体効果）を  $\epsilon$  のオーダーまでの範囲で組織的に調べ、電流、半径などの平均的な時間発展のみならず、その周りの揺らぎの性質をも議論できる統計力学的理論<sup>1)</sup>を提案する。今まで、この分野のマクロの揺らぎに関する理論的研究は全くなされていらない。その大きな理由の一つは、揺らぎの大きさは平均運動のそれに比べて無視できると考えられていたことにあるであろう。実際、揺らぎの平均運動に対する相対的大きさは  $\epsilon^{(d-2)}$  であり、 $d > 2$  のとき小さい。しかし、マクロの揺らぎは次の二点で重要である。第一に、マクロの揺らぎは実験によって観測される。第二に、マクロの揺らぎは核の半径、空間座標に関する初期の熱的な

ノイズによるものと、核の間の相関相互作用によって励起される非熱的なものの二種類存在し、特に相関によるものは多体効果として間接的に平均運動に寄与し、時間スケールが $\tau$ 程度以上ではその効果は無視出来ない。

## § 2. 核の成長速度と電流

イオンの移動は拡散によってのみ行われるので、時刻 $t$ 、場所 $r$ でのイオンの濃度を $C(r, t)$ とすると、それは次のような拡散方程式を満足する。

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r, t) = D \nabla^2 C(r, t) \quad (8)$$

ここで $D$ はイオンの拡散係数である。境界条件と初期条件は次のように設定される。

$$\begin{aligned} r = r_i, \quad t > 0 \quad \text{では} \quad C = C_b, \\ |r| = \infty, \quad t > 0 \quad \text{では} \quad C = C_s, \\ |r| > |r_i| \quad t = 0 \quad \text{では} \quad C = C_b. \end{aligned} \quad (9)$$

ここで $r_i = X_i + R_i$ は原点から $i$ 番目の核の表面への位置ベクトルであり、 $X_i = (x_i, y_i, 0)$ は原点から $i$ 番目の核の中心への位置ベクトル、 $R_i$ は $i$ 番目の核の中心からその核の表面への半径ベクトルである。

質量保存より、核の成長速度は核の表面での拡散流に等しいので

$$\rho_m \frac{d}{dt} \frac{4\pi R_i(t)^3}{3} = D R_i^2 \int d\Omega_i (n_i \cdot \nabla C) \Big|_{r=r_i} \quad (10)$$

が成り立つ。ここで $n_i$ は単位ベクトル、 $\Omega_i$ はベクトル $R_i$ の方位角である。従って、(5),(6)式を解いて(7)に代入すると、 $i$ 番目の核の半径 $R_i$ に対する方程式が求められる。実際、空間スケールが $l$ 程度以上、時間スケールが $\tau$ 程度以上のときは、その式は次のようになる。

$$\frac{d}{dt} R_i(t)^2 = 2 Q D M_i(t), \quad (11)$$

$$M_i(t) = 1 - 4\pi D \sum_{j \neq i} \int_0^t ds g_0(X_i - X_j, t-s) R_j(s) M_j(s). \quad (12)$$

ここで $Q = (C_b - C_s) / \rho_m$ は初期の過飽和度であり、 $g_0$ は自由プロパゲーターで $g_0(x, t) = \exp(-|x|^2/4Dt) / (4\pi Dt)^{3/2}$ で与えられる。式(12)の第一項は1体核からの効果であり、第二項は多体効果である。このようにして、式(11),(12)は電流への多体効果を議論するための出発式を与える。

電極棒を流れる全電流は

$$I(t) = (Z F \rho_m) \int i(r, t) dr \quad (13)$$

$$i(r, t) = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^N \int dR_i \delta(r - r') \quad (14)$$

で与えられる。ここで $Z$ はイオンの原子価、 $F$ は電子1モルの電荷である。従って、

核の半径、座標に関する初期分布を  $\rho_0(\{R_i(0), X_i(0)\})$  として、式(14)を平均すると平均電流密度は次のようになる。

$$\overline{i(r,t)} = \delta(z) \frac{\partial}{\partial t} \int dR \frac{2\pi R^3}{3} \overline{N(R,x;t)} \quad (15)$$

ここでバーは初期分布  $\rho_0$  についての平均を表す。  $N(R,x;t)$  は核の粒子密度であり、

$$N(R,x;t) = \sum_{i=1}^N \delta(R-R_i(t)) \delta(x-X_i(0)) \quad (16)$$

で与えられる。同様に、電流密度の揺らぎ  $\delta i(r,t)$  は、そのフーリエ変換を  $\delta i_k(t)$  とすると

$$\delta i_k(t) = \frac{\partial}{\partial t} \int dR \frac{2\pi R^3}{3} \psi(kR) \delta N_k(R,t) \quad (17)$$

で与えられる。ここで  $\delta N_k(R,t)$  は密度の揺らぎ  $\delta N(R,x;t) = \overline{N(R,x;t)} - N(R,x;t)$  のフーリエ変換であり、  $\psi(x) = 3(\sin x - x \cos x)/x^3$  は1体核の構造関数である。

式(15)より平均電流密度  $\overline{i(r,t)}$  を計算するには、1体核の分布関数  $\overline{N(R,x;t)}$  の時間発展を議論すればよい。しかし、式(12)の多体効果のためにその時間発展は、多体分布関数によることになり、BBGKYのような階層式になる。従って、次に多体分布関数を考えよう。  $m$  個の核の確率分布関数を

$$f_m(1, \dots, m; t) = \prod_{i \neq j}^m \theta(|x_i - x_j| - R_i - R_j) \overline{N(1;t) \dots N(m;t)} \quad (18)$$

と定義しよう。ここで  $i = (R_i, x_i)$  は  $i$  番目の核の半径と位置ベクトルである。このとき、式(18)は規格化条件

$$\int d(1) f_1(1) = N, \quad \int d(m+1) f_{m+1}(1, \dots, m+1) = N f_m(1, \dots, m) \quad (19)$$

を満足する。また、平均半径  $\langle R \rangle(t)$ 、核数密度  $n$  は

$$\langle R \rangle(t) = \frac{\int d(1) R_1 f_1(1;t)}{\int d(1) f_1(1;t)}, \quad n = \frac{N}{A} = \frac{\int d(1) f_1(1;t)}{A} \quad (20)$$

で与えられる。

1体分布  $f_1(1)$  を使って、核の粒子密度  $N(R,x;t)$  はCausalな部分と揺らいでいる部分に分けることができる：

$$N(1;t) = f_1(1;t) + \delta N(1;t) \quad (21)$$

後に示すように、一般に揺らぎの  $\epsilon$  依存性と平均運動のそれとは異なるので、式(21)の分割は本質的である。従って、式(21)を式(18)に代入して、  $m$  体分布関数を1体分布関数  $f_1$  と揺らぎによる相関関数  $G_m$  とでかくことができる。実際、Ursell-Mayerの方法に従って  $f_m$  を書き直すと

$$f_2(1,2) = f_1(1)f_1(2) + G_2(1,2)$$

$$f_3(1,2,3) = f_1(1)f_1(2)f_1(3) + (1+P_{12}+P_{13})f_1(1)G_2(2,3) + G_3(1,2,3) \\ \dots \dots \dots (22)$$

となる。ここで $P_{ij}$ は*i*と*j*との交換演算子である。また、揺らぎは相関関数 $G_2$ よりも一般に揺らぎの2乗平均(variance)

$$\chi(1,2) = \overline{\delta N(1;t) \delta N(2;t)} = \delta(1-2) + G_2(1,2;t) \quad (23)$$

によって記述される。

このように一般に、多体分布関数は1体分布関数と相関関数によって書くことが出来るので、電流を求めるには1体分布関数 $\overline{N(R,x;t)}$ の時間発展のみならず揺らぎ $\delta N$  (即ち、 $\chi(1,2)$ ) のそれも議論し、適当な手段で階層式をカットする必要がある。これはスケーリング展開法により組織的に行われる。次にそれを簡単に示そう。

### § 3. スケーリング展開法による時空の粗視化

ここで考えている体系には、時空スケール $(\langle R \rangle, \tau_0)$ によって特徴づけられるミクロのプロセスと時空スケール $(\ell, \tau)$ によって特徴づけられるマクロのプロセスの二種類があり、階層構造をなしている。1体分布に対する方程式は一般に核の間の長距離相関のために多体分布を含む階層方程式になる。我々は、マクロのプロセスのみに着目しているので適当な手段でミクロの情報を消去し、この鎖を断ち切り、マクロに固有な方程式(1体分布に対する閉じた式)を導く必要がある。このためには、適当な小さいパラメータと1体分布の揺らぎの相対的な大きさ $|\delta N/\overline{N}|$ による組織的な展開が必要である。次に示すように、これはスケーリング展開法により実行され、ミクロのプロセスからマクロのプロセスが組織的に抜き出される。

二つの時空スケールの大小関係は $\ell \gg \langle R \rangle, \tau \gg \tau_0$ であるから、次のようなスケール変換を導入し、その違いをはっきりと表そう。

$$\ell \rightarrow S\ell, \quad \tau \rightarrow S^\theta \tau, \quad \epsilon \rightarrow S^{-1} \epsilon \quad (24)$$

ここで $S$ は $S \gg 1$ を満足する無次元のパラメータである。ただし、 $(\langle R \rangle, \tau_0)$ および $D$ や $\rho_m$ のようなすべてのミクロの物質定数は上記のスケール変換に関して不変であるとする。マクロの時間指数 $\theta$ は、 $\tau = \ell^2/D$ の関係より $\theta = 2$ で与えられる。従って、着目しているマクロの時空スケールは

$$r \rightarrow Sr, \quad t \rightarrow S^2 t \quad (25)$$

とスケールされる。これは時空の粗視化を与える。同様に、他のマクロのパラメータはスケール変換(24)の下で

$$N \rightarrow SN, \quad A \rightarrow S^{d-1}A, \quad V \rightarrow S^d V, \quad n \rightarrow S^{-1}n \quad (26)$$

となり、これは熱力学的極限に対応する。また、式(11)の両辺を $r$ で積分すると、次のような保存則が得られる。

$$\phi(t) + \Delta(t) = Q \quad (27)$$

ここで  $\Delta(t) = [\overline{c(t)} - C_0] / \rho_m$  は時刻  $t$  での過飽和度であり、 $\overline{c(t)} = V^{-1} \int dr C(r, t)$  である。従って、スケール変換を使って

$$Q \rightarrow S^{-2}Q, \quad \phi \rightarrow S^{-2}\phi, \quad \Delta \rightarrow S^{-2}\Delta \quad (28)$$

を得る。

同様に、式(18),(19)のスケーリングにより1体分布関数は

$$f_1(R, x; t) = \epsilon \tilde{f}(R, x/\ell, t/\tau) \quad (29)$$

のようにスケールされる。また、揺らぎの大きさを表す指数を  $\gamma$  とすると

$$\delta N(R, x; t) = \epsilon^\gamma \tilde{\delta N}(R, x/\ell, t/\tau) \quad (30)$$

$$\chi(1, 2; t) = \epsilon^{2\gamma} \tilde{\chi}(R_1, R_2, x_1/\ell, x_2/\ell, t/\tau) \quad (31)$$

と書くことができる。

次に、指数  $\gamma$  を求めよう。我々が着目している体系では、空間スケールが  $\ell$  程度の長距離相互作用のみが重要であり、核間の空間的相関はそれに基づいている。従って、 $m$ 体の相関関数  $G_m$  の指数を  $\nu(m)$  とすると

$$G_m(1, \dots, m; t) = \epsilon^{\nu(m)} \tilde{G}_m(R_1, \dots, R_m, x_1/\ell, \dots, x_m/\ell, t/\tau) \quad (32)$$

と書ける。表面積  $\ell^{d-1}$  のまわりで、 $m$ 体分布  $f_m$  を  $x_1 \dots x_m$  に関して積分すると

$\int d(1) \dots \int d(2) f_m \sim (n\ell^{d-1})^m$  である。また、相関  $G_m$  は  $\ell$  より短い相対距離に対してのみゼロではないので、同様にして  $\int d(1) \dots \int d(2) G_m \sim n\ell^{d-1}$  である。それで  $G_m \sim f_m (n\ell^{d-1})^{-(m-1)} \sim n\ell^{-(d-1)(m-1)}$  となる。これより指数は

$$\nu(m) = (m-1)(d-1) + 1, \quad \gamma = \nu(2)/2 = d/2 \quad (33)$$

と求まる。従って、揺らぎの平均運動に対する相対的な大きさは

$$\begin{aligned} |\delta N/f_1|^2 &\sim |\chi/f_1^2| \sim \epsilon^{d-2} \\ |G_2/f_1^2| &\sim |G_3/f_1G_2| \sim \epsilon^{d-2} \end{aligned} \quad (35)$$

で与えられるので、 $d > 2$  のとき揺らぎは平均運動に比べて小さいことが分かる。

このようにして、スケーリング展開法はスモール・パラメータ  $\epsilon$  によって時空スケールおよびマクロの物理量を自己矛盾なく同時に展開する組織的方法を与えることが理解されるであろう。次に、 $\epsilon$  (即ち、 $S^{-1}$ ) 展開によって得られた主な結果を示す。

#### § 4. 平均電流とその揺らぎ

平均運動と揺らぎに対する長距離空間相互作用の効果を別々に議論しよう。

(詳細は文献1を参照)

##### [1] 平均運動

まず、1体分布関数に対する方程式を議論する。1体分布関数  $f_1$  に対する方程式は、式(11)を使って書き表すと、BBGKYのような階層式になる。それらの式にスケーリングを適用して  $S^{-1}$  で展開し、 $S^{-1}$  (即ち、 $\epsilon$ ) のオーダーまで求めると、時空ス

ケール( $r$ ,  $\rho$ ,  $t$ )  $\tau$ )では1体分布関数に対する式はFokker-Planck型方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(R, x; t) = Q D \lambda(t) \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \{-1 + \kappa [v(\rho) + \Lambda(\rho)]\} f_1 \quad (36)$$

となる。ここで $v(\rho)$ は長距離空間相互作用の静的(遮蔽)効果を表し

$$v(\rho) = \mu_2 - \rho \quad (37)$$

で与えられる。 $\Lambda(\rho)$ は長距離空間相互作用の動的(相関或は揺らぎ)効果を表し

$$\Lambda(\rho) = \rho + \frac{\mu_2}{\mu_{-1}} \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{1}{\rho} \quad (38)$$

で与えられる。また、 $\mu_n = \langle \rho^n \rangle$ は $n$ 次のモーメントを表し、 $\lambda$ 、 $\kappa$ は

$$\lambda(t) = 1 - n(4\pi D)^{1/2} \int_0^t ds (t-s)^{-1/2} \langle R \rangle(s) \lambda(s) \quad (39)$$

$$\kappa(\epsilon) = \epsilon \int_0^\infty dx J_0(x) \ln[(x+2\epsilon)/2\epsilon] \quad (40)$$

で与えられる。ここで式(36)より展開パラメータは面積比 $\epsilon$ ではなく、二次元の効果を含むパラメータ $\kappa$ であることが分かる。

長距離相互作用の効果は、 $\kappa^0$ のオーダーでは、式(39)の第二項(遮蔽効果)に現れる(ここで第一項は一体効果である)。 $\kappa$ のオーダーでは、それは遮蔽効果 $v$ と相関効果 $\Lambda$ の二種類あり、それらの補正項が重要になるのは、時間スケールが $\tau' = \tau/\kappa$ のオーダーになるときである。

式(15), (36)より平均電流は

$$\overline{I(t)} = (AZF\rho_m)(2\pi nQD)\lambda(t)\langle R \rangle(t) \quad (41)$$

で与えられる。また、核の成長則も同様に

$$\frac{d}{dt} \langle R \rangle^3 = 3QD\lambda(t)\langle R \rangle(t) \quad (42)$$

で与えられる。

このように、式(36)の解によってすべて求められる事が分かる。しかし、式(36)は解析的には解けないので、現在数値計算を実行中である。それで、ここでは時間のスケールが短い場合 ( $t \ll \tau$ ) と長い場合 ( $t \gg \tau$ ) の二通りを考え、それらの特殊解を $f_1(R, x; t) = (n/\langle R \rangle) F(\rho)$ とおいて、 $F(\rho)$ の漸近解のみを議論しよう。

#### (A) $t \ll \tau$ のとき

この場合は、オーダー $\kappa^0$ の遮蔽効果もオーダー $\kappa$ の補正項も重要でないので、 $\lambda=1$ となり、式(36)より漸近解は

$$F(\rho) = \delta(\rho-1) \quad (43)$$

となる。従って、

$$\overline{I(t)} = \pi(\rho_m Z N F)(2QD)^{3/2} t^{1/2} \quad (44)$$

$$\langle R \rangle(t) = (2 Q D t)^{1/2} \quad (45)$$

となり、式(1),(3)の時間指数と一致する。

(B)  $t \gg \tau$  のとき

この場合は、補正項が重要となり、式(36)の漸近解は

$$F(\rho) = \frac{\rho \exp[-(\rho^2 - b)^2/4a]}{\int_0^\infty d\rho \rho \exp[-(\rho^2 - b)^2/4a]} \quad (46)$$

となる。ここで  $a = \kappa(\mu_2 \mu_3 / \mu_{-1})$ ,  $b = \mu_3(1 - \mu_2 \kappa)$  である。 $t \gg \tau$  のとき、 $\lambda \sim 0$  であるので、平均電流および平均半径は

$$\overline{I(t)} = (A Z F Q \rho_m)(D/\pi t)^{1/2} \quad (47)$$

$$\langle R \rangle = (9/m_3^2)^{1/6} (t/t_0)^{1/6} \quad (48)$$

となり、式(2),(4)の時間指数と一致する。

このように、0次の多体効果(遮蔽効果)は平均電流の時間指数を1/2から-1/2に変えるが、一次の多体効果(補正項)はそれには寄与せず、モーメントを通してその係数に影響を及ぼすのみである。中間の時間スケールで補正項がどの程度寄与するかは現在計算中である。

[2] 揺らぎ

式(35)に見られるように、揺らぎは平均運動に比べて小さい。しかし、それは電流密度相関  $\overline{\delta i_k(t)^2}$  によって実験的に観測できるので重要である。次にそれを議論しよう。

1体分布と同様に、variance  $\chi(1,2)$  に対する式も階層式になる。式(36)の導出の場合と同様に、それらの式にスケーリングを適用して  $S^{-1}$  のオーダーまで求めると、 $\chi(1,2)$  のフーリエ変換を  $\chi_k(R_1, R_2; t)$  として

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \chi_k(R_1, R_2; t) = & Q D \lambda (1 + P_{12}) \frac{\partial}{\partial R_2} \frac{1}{R_2} \{ - M_q(\rho_2) \chi \\ & + \kappa \int d\rho_3 [v_q(\rho_2, \rho_3) + \Lambda_q(\rho_2, \rho_3)] \chi_k(R_3, R_1; t) \\ & + E_q(\rho_2, \rho_1; F) \} \end{aligned} \quad (49)$$

が求まる。ここで  $q = \ell(k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$  であり、遮蔽演算子  $M_q$  は

$$M_q(\rho_2) = 1 - [F(\rho_2)/(q+1)] \int d\rho_3 \rho_3 P_{32} \quad (50)$$

で与えられる。(50)式の第二項は0次のオーダーの遮蔽効果である。 $v_q$  は一次のオーダーの遮蔽効果で、(37)式の  $v$  に対応するもので

$$v_q(\rho_2, \rho_3) = (\mu_2 - \rho_3) [\delta(\rho_2 - \rho_3) - \rho_3 F(\rho_2)/(q+1)] \quad (51)$$

である。 $\Lambda_q$  は一次のオーダーの相関効果で、(38)式の  $\Lambda$  に対応するもので

$$\Lambda_q(\rho_2, \rho_3) = [\rho_3 - \frac{\mu_2}{\mu_{-1}} \frac{1}{\rho_3} \frac{\partial}{\partial \rho_3} [\delta(\rho_2 - \rho_3) - \rho_3 F(\rho_2)/(q+1)]] \quad (52)$$

である。E<sub>q</sub>(ρ<sub>2</sub>, ρ<sub>1</sub>; F)は核間の相関によって励起されるnoiseによるsource termを表す(詳細は文献1の式(3.41)参照)。

式(17),(49)より、電流密度の相関関数は次のように求まる。

$$\overline{\delta i_k(t)^2} = \epsilon (Q D \lambda)^2 B(\kappa) \Pi(p, q; \kappa) \quad (53)$$

ここで  $p = k \langle R \rangle$  であり、スケールされた相関関数  $\Pi(p, q; \kappa)$  は

$$\Pi(p, q; \kappa) = [2\pi/B(\kappa)] [h_0(p, q; \kappa) + \kappa h_1(p, q; \kappa)] \quad (54)$$

$$h_0(p, q; \kappa) = \Upsilon_{22} - 3\Upsilon_{11}\Upsilon_{21}/(q+1) + 2\mu_2\Upsilon_{11}^2/(q+1)^2 + \mu_2\Upsilon_{11}^2q/(q+1)^3 \quad (55)$$

$$h_1(p, q; \kappa) = j_1(p) \{1 + j_2(p) [\Upsilon_{01}^2 - \Upsilon_{11}^2/(q+1)^2]\} q/(q+1) \quad (56)$$

$$j_1(p) = (2/3)\Upsilon_{01} [(\mu_2/\mu_{-1})(6\Upsilon_{21} + \langle \rho^2 \psi \rangle) - \langle \rho^5 \psi \rangle] \quad (57)$$

$$j_2(p) = (3/4)(3\mu_2/\mu_{-1} - \mu_3)/j_1(p) \quad (58)$$

$$\Upsilon_{mn}(p) = \langle \rho^m [\sin(\rho p)/(\rho p)]^n \rangle \quad (59)$$

で与えられる。B(κ)は

$$B(\kappa) = \int dp (h_0 + \kappa h_1) \quad (60)$$

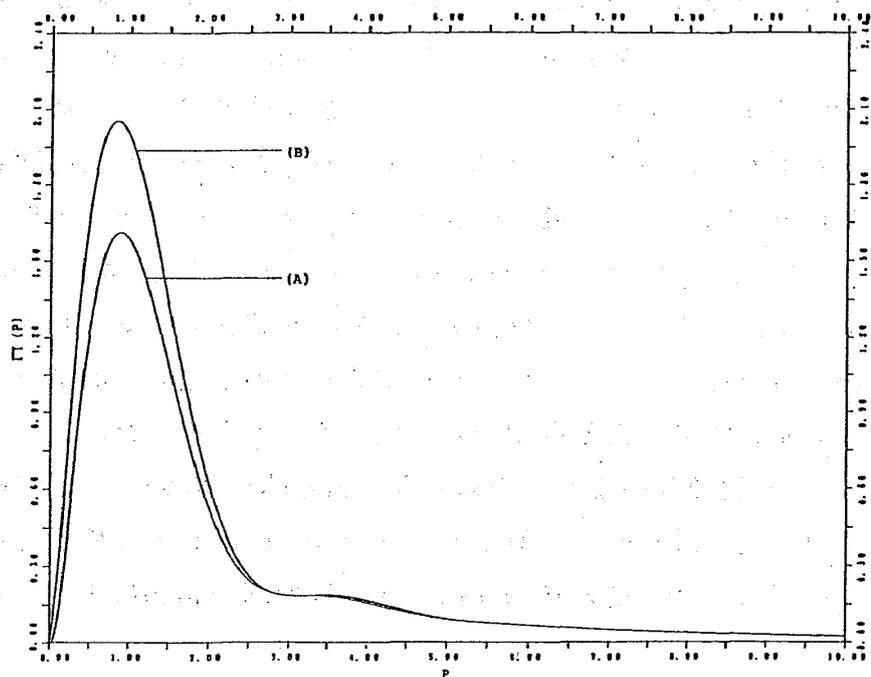
を満足する規格化定数である。h<sub>0</sub>項は初期の揺らぎに関係した項であり、分布関数Fを通してκに依存する。h<sub>1</sub>項はsource term E<sub>q</sub>に関係した補正項である。

平均運動に対する漸近解(A),(B)を使って、

$$\overline{\delta i_k(t)^2} \sim \begin{cases} t & \text{for } t \ll \tau \\ t^{-1} & \text{for } t \gg \tau \end{cases} \quad (61)$$

を得る。また、電流密度相関  $\overline{\delta i_k(t)^2}$  の波数 k は二種類の長さ  $\langle R \rangle$ ,  $l$  によってスケールされる事が分かる。従って、スケールされた相関関数  $\Pi(p, q; \kappa)$  は二つの変数 p, q の関数であり、k の大小によってその漸近的振る舞いが異なる。実際、式(54)より

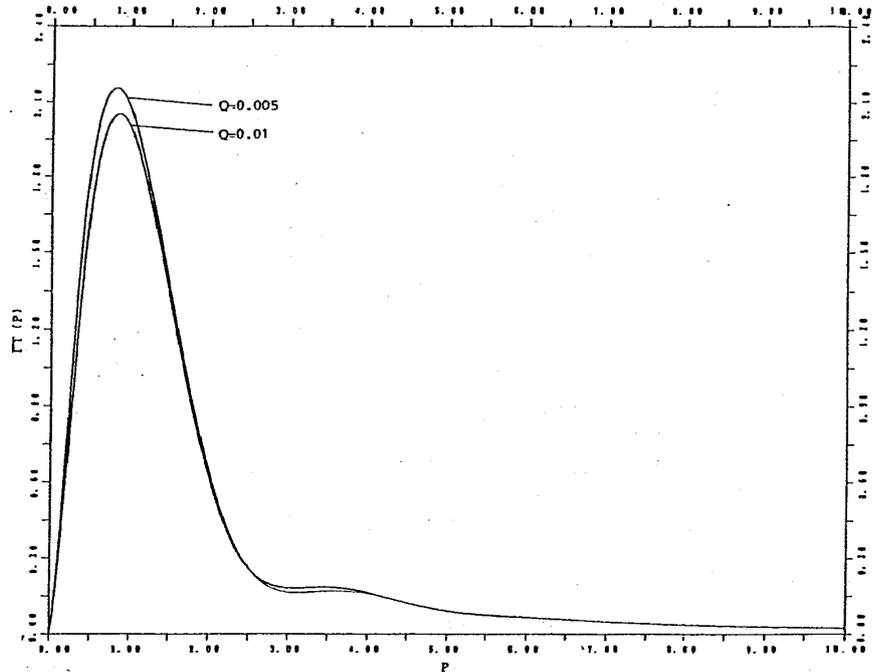
図1



$$\Pi(p, q; \kappa) \sim \begin{cases} q, & \text{for } p \ll q \ll 1 \\ p^{-2}, & \text{for } p \gg q \gg 1 \end{cases} \quad (62)$$

となる。図1, 2に、漸近解(46)を使って、関数  $\Pi(p, q; \kappa)$  を  $p$  に対して示す。図1では、パラメータは  $Q=0.01$ ,  $t=10t_0, p_z=0$  と設定されている。ただし、 $t_0$  はマクロの時間で  $t_0 = (2Q/\pi)^{1/2}/4\pi nQD$  である。補正項  $h_1$  を含まない場合が(A)であり、補正項を含む場合が(B)である。図2では、パラメータは  $t=10t_0, p_z=0$  であり、 $Q=0.005, 0.01$  の二つの場合の、補正項を含む相関関数  $\Pi(p, q; \kappa)$  の  $Q$  依存性を示す。

図2



§5. まとめ

本論では、核の間に働く長距離空間相互作用の、核成長および電流への効果を統計力学的観点からきちんと議論した。スケーリング展開法を使って、 $S^{-1}$  のオーダーまで求めて、一体分布関数に対してFokker-Planck型の非線形方程式を導き、着目している体系の小さなパラメータは、最初に提案した面積比  $\epsilon$  ではなく、二次元性の影響が加わった小さなパラメータ  $\kappa$  であることを示した(式(40)参照)。このようにして、長距離空間相互作用は  $\kappa$  の0次のオーダーでは、遮蔽効果として、平均電流の時間指数を  $1/2$  から  $-1/2$  に、平均半径のそれを  $1/2$  から  $1/6$  に変える役割を果たすことを示した。 $\kappa$  の1次のオーダーでは、それは静的な遮蔽効果  $v$  と動的な相関効果の二種類の寄与があることを示し、それらは平均電流や平均半径の時間指数には影響せず、それらの係数を定量的に変える役割のみを演じることを示した。

平均運動のまわりの揺らぎも組織的に議論し、一体分布関数に対する揺らぎの二乗平均(variance)に対する、source term をもつ線形方程式を導き、二種類のマクロの揺らぎ(初期の熱的な揺らぎと核の間の相関によって励起される非熱的な揺らぎ)

が存在することを示した。また、電流密度の二乗平均を計算し、その波数は二つの長さ ( $\langle R \rangle, \ell$ ) によってスケールされることを示し、波数の大小によるその漸近的振る舞いが全く異なることを示した。

式(36),(49),(53)は  $\kappa$  のオーダーまでにおいては正確な式である。式(36)から平均電流が計算でき、また、式(53)に式(36)の結果を使って電流密度相関が求められる。しかし、式(36)は一般に解析的には解けない。平均電流に関しては沢山の実験結果があり、それらと現理論の結果とを比較するために、現在、式(36)を数値計算によって計算中であり、また、出発式(11)のシミュレーションも同時に遂行中である。一方、電流の揺らぎに関する実験はあまり多くない。理論で予想された電流の揺らぎは、熱的な雑音ではなく、それよりも十分に大きく観測されるものと思われる。これからの実験が望まれる。

#### 参考文献

1. M. Tokuyama, to be published in *Physica A* (1990).
2. A. D. Graves, G. J. Hills and D. Inman, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol.4, ed. by P. delahay and C. W. Tobias (Interscience, New York, 1966).
3. G. A. Gunawardena, G. J. Hills, I. Montenegro and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
4. P. A. Bobbert, M. M. Wind and J. Vlieger, *Physica* 141A (1987) 58.
5. P. A. Bobbert, M. M. Wind and J. Vlieger, *Physica* 146A (1987) 69.