

Diffusive Long-Range Interactions among Macroparticles Kinetic Equations and Fluctuations

東和大学中央科学研究所 徳山道夫

1. はじめに

拡散場中に沢山のマクロ粒子がランダムに分布しているような三次元の体系を考える。このような体系は、Colloidal suspensions¹⁾, Droplet coarsening in binary alloys²⁾, Reaction-diffusion system^{3, 4)}, Electrochemical deposition⁵⁾ など様々な分野に見られる。ここでは特に、CoarseningおよびDepositionにおける二種類のマクロな方程式の導出過程とその主な結果について簡単に議論するが、他の問題においてもその方法論はほとんど同じである。

マクロ粒子が1個の場合は、問題は拡散場中の1体問題として適当な境界条件の下に拡散方程式を解くということに帰着する。しかし、マクロ粒子が沢山存在するような（あるいは、マクロ粒子の体積比率 Q がゼロでない）場合は、それらマクロ粒子の多体効果として、拡散場を通した、マクロ粒子間の長距離空間相互作用が重要となり、マクロ粒子の時間的振る舞いや拡散場の輸送係数などが影響を及ぼされることとなる。ここではそれらの多体効果を、新しい統計力学的観点から研究し、マクロな運動の平均的振る舞いのみならず、その周りの揺らぎの性質をも記述し得るマクロの方程式系をいかに組織的に導き得るか、その方法論およびその結果を簡単に議論する。上述した分野は一般に実験の比較的難しい系ではあるが、2成分合金など精力的に実験されている分野では実験と現理論とのかなり良い一致が得られており、他の様々な分野でのその有用性が期待される。

2. 基礎方程式

濃度場 $C(r, t)$ で記述される拡散場中に N 個の核粒子が存在し、拡散のみによりそれらが三次元的に成長するような体系を考える。ただし、(A) coarseningの場合は、粒子の中心が三次元空間（体積 V ）にランダムに分布しており、(B) depositionの場合は、その中心が二次元平面（面積 A ）上にランダムに分布しているものとする。このとき、 i 番目の核の表面 $r = r_i$ での境界条件は

$$C(r_i, t) = \begin{cases} C_\infty (1 + a/R_i) & (1A) \\ C_s \text{ (constant)} & (1B) \end{cases}$$

で与えられ、濃度場 C は拡散方程式

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

に従う。また、初期条件は $C(r, t=0) = C_0$ (一定) で与えられる。ここで R_i は i 番目の核の半径であり、 D は拡散係数、 a は capillary 長である。coarsening では表面濃度は半径の減衰関数であるが、deposition では一定である。従って、前者では小さい核が解け出して、大きい核に吸収されるという、蒸発・凝集が起こり、大きいものはより大きくなるが、後者では一旦成長した核はお互いに影響を及ぼしながらも成長し続けることになり、後で述べるように、核の成長則に大きな違いが現れる。

このような体系には、二種類の特性長・特性時間が存在する。一つは、核粒子の平均半径 $\langle R \rangle$ で与えられるセミミクロな長さとしてそれに関連した拡散時間 $\tau_0 = \langle R \rangle^2 / D$ であり、他は遮蔽距離 ℓ で与えられるマクロな長さとして拡散時間 $\tau_s = \ell^2 / D$ である。ここで ℓ は

$$\ell = \begin{cases} (4\pi n \langle R \rangle)^{-1/2} & (3A) \\ (2\pi n \langle R \rangle)^{-1} & (3B) \end{cases}$$

である。 n は粒子密度であり、 $n = N/V$ (coarsening), N/A (deposition) である。この体系の初期の全過飽和度 Q は $Q = (C_0 - C_\infty) / \rho_m$ (coarsening), $(C_0 - C_s) / \rho_m$ (deposition) であたえられるが、着目している体系ではそれは小さいと仮定する。従って

$$\langle R \rangle / \ell \sim Q^{1/2} \ll 1, \quad \tau_0 / \tau_s \sim Q \ll 1 \quad (4)$$

となる。ここで ρ_m は核粒子を構成する物質のモル密度を表す。

境界条件 (1) の下で拡散方程式 (2) を適当に解くことにより、長さが $|r| \geq \ell$ 、時間が $t \geq \tau_s$ 程度の時空スケールで、半径 R_i の i 番目の核の体積増加率はは次のような方程式で与えられる。ただし核の成長は拡散のみによるものとする。^{2) 5)}

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{4\pi R_i(t)^3}{3} \right] = \begin{cases} 4\pi \alpha D M_i(t) & (5A) \\ 4\pi Q D M_i(t) R_i & (5B) \end{cases}$$

$M_i(t)$ は i 番目の核と拡散場との相互作用の強さを表し、次のように与えられる。

$$M_i(t) = \begin{cases} 1 - \frac{R_i(t)}{R_0(t)} - R_i(t) \sum_{j \neq i} \frac{M_j(t)}{|X_i - X_j|} & (6A) \\ 1 - 4\pi D \sum_{j \neq i} \int_0^t ds \frac{\exp[-|X_i - X_j|^2 / 4Ds]}{(4\pi D s)^{3/2}} R_j(t-s) M_j(t-s) & (6B) \end{cases}$$

ここで $\alpha = a C_{\infty} / \rho_m$ 、 X_i は原点 O から i 番目の核の中心への位置ベクトル、 R_0 はbareな臨界半径である。(6) 式における最後の項が長距離拡散相互作用を表す。

3. マクロ方程式系

(5) 式はセミマクロの式であり、 N が一般に大きいので計算機で数値的に計算する以外は解析的には扱えない。従って、(5) 式より扱い易いよりマクロな式を導く必要がある。そのために、次のような核粒子密度 $N(R, x; t)$ を導入しよう。

$$N(R, x; t) = \sum_{i=1}^N \delta(R - R_i(t)) \delta(x - X_i(t)) \quad (7)$$

(7) 式はこのとき平均値 $f(R, x; t)$ とその周りの揺らぎ δN とに分割される。

$$N(R, x; t) = f(R, x; t) + \delta N(R, x; t) \quad (8)$$

ここで $f(R, x; t) = \langle N(R, x; t) \rangle$ は一体分布であり、 $\langle \rangle$ は初期分布による平均を表す。

(7) 式を時間で微分して、(5) 式を使うと、一体分布 f に対する方程式は二体、三体・・・を含む階層方程式になる。揺らぎは通常 $\text{variance } \chi(R, x, R', x'; t) = \langle \delta N(R, x; t) \delta N(R', x'; t) \rangle$ によって記述されるが、 χ に対する方程式もまた同様に階層方程式になる。従って、そのような階層方程式の鎖を適当に断ち切り、時空スケール (ℓ, τ) に特徴的なプロセスを記述する、 f および χ に対するマクロな方程式を導くには、次のような時空の粗視化による組織的な展開が不可欠である。¹⁻⁵⁾

- (i) Expansion in small parameter : Q
- (ii) Expansion in spatial gradient : $\nabla \sim \langle R \rangle / \ell \sim Q^{1/2}$
- (iii) Expansion in slowness parameter : $\partial / \partial t \sim \tau_0 / \tau \sim Q$
- (iv) Expansion in relative magnitude of fluctuations: $|\delta N / f|^2 \sim Q^{(d-2)/2}$

このような組織的な展開がなされた後で、時空スケールが $|r| \gg \ell$, $t \geq \tau / Q^{1/2}$ のとき、一体分布に関しては次のようなFokker-Planck型の閉じたKinetic方程式を得る。^{2) 5)}

$$\frac{\partial}{\partial t} f(R, t) = \Gamma(\rho, t; Q) f(R, t) \quad (9)$$

ここで Γ は次のように与えられる演算子である。

$$\Gamma(\rho, t) = \begin{cases} \frac{\alpha D}{\langle R \rangle^3} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{-2} [1 - \rho + Q^{1/2} \beta \{m_{-1} \rho + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{-1}\}] & (10 A) \\ \frac{\lambda D}{\langle R \rangle^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{-1} [-1 + Q^{1/2} \beta \{m_{-1} \rho + \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{-1}\}] & (10 B) \end{cases}$$

$$\lambda(t) = 1 - n(4\pi D)^{1/2} \int_0^t ds (t-s)^{-1/2} \langle R \rangle(s) \lambda(s) \quad (11)$$

ここに $R_0 = (2Q/\pi)^{1/4} / (2\pi n)^{1/2}$ 、 $\rho = R/\langle R \rangle$ は相対半径、 m_n は ρ に関する n 次のモーメントである。係数 β は方程式 (9) を使って self-consistent に求められるものであり、coarsening においては時間に依存しない Q のみの関数であり、deposition においては平均半径 $\langle R \rangle$ を通して時間に依存する Q の関数である。

(9) 式より、核粒子間の間に働く長距離拡散相互作用による多体効果は二種類あることがわかる。一つは、遮蔽（静的）効果であり、(11) 式の第二項によって与えられ、 Q^0 次のオーダーである。もう一つは、核粒子間の相関（動的）効果であり、演算子 Γ において、係数 $Q^{1/2}$ が掛かっている部分である。

(9) 式において時間 t を適当に無次元化した時間 τ を使うことによりパラメーター α および n を消去できる。このとき、(9) 式は唯一の外部パラメーター、過飽和度 Q 、のみを含む。このようにして一体分布 f について次のようなスケーリング解を求めることができる。

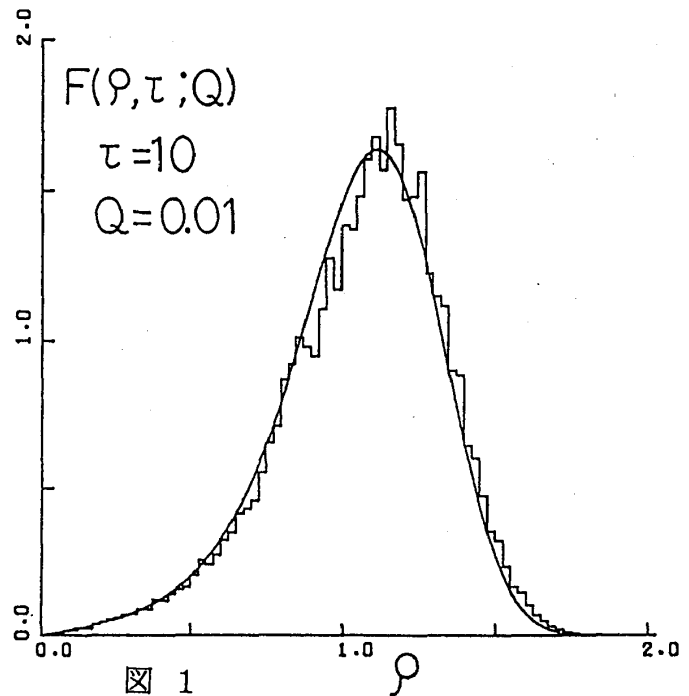


図 1

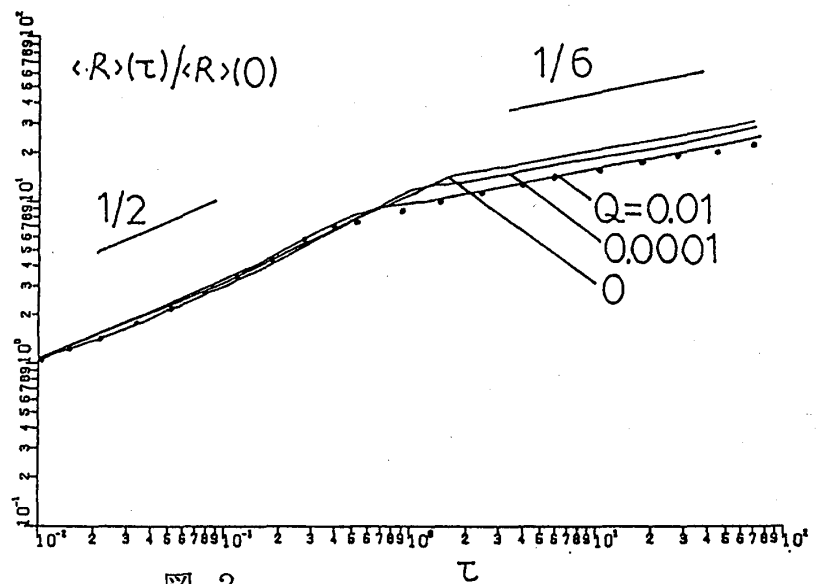


図 2

$$f(R, t) = \begin{cases} [n/\langle R \rangle] F(\rho; Q) & (13A) \\ [n/\langle R \rangle] F(\rho, \tau; Q) & (13B) \end{cases}$$

また、成長則に関しては

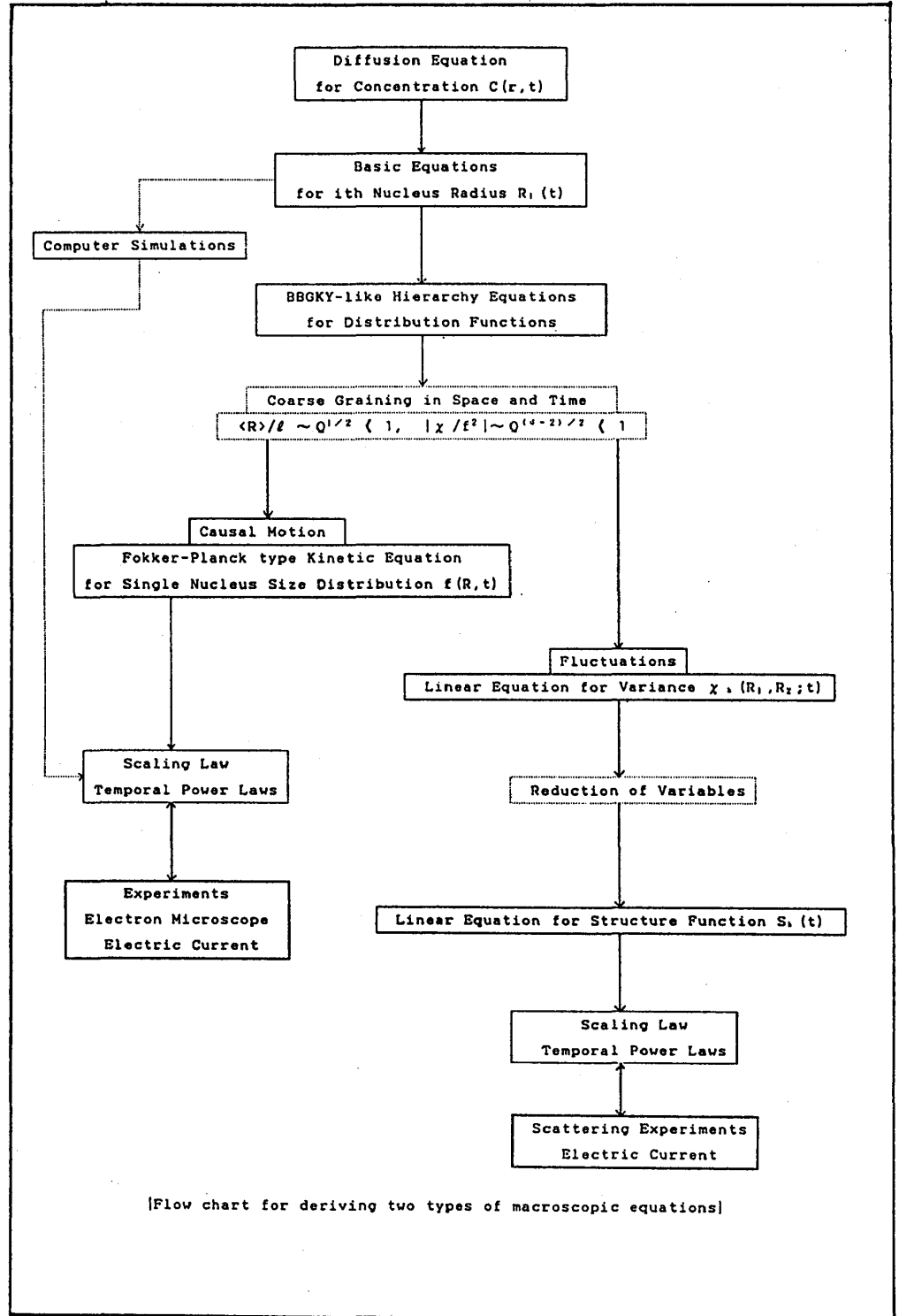
$$\langle R \rangle \sim t^{1/3}, \quad (14A)$$

$$\langle R \rangle \sim t^{1/2} \text{ (small } t), \quad \langle R \rangle \sim t^{1/6} \text{ (large } t) \quad (14B)$$

を得る。coarseningの場合の結果(13A), (14A)については文献6を参照して頂くと、ここでは depositionの場合の結果(13B),

(14B)を図1, 2にそれぞれ示す。

図1における実線は $Q=0.01$, $\tau=10$ のときの理論分布 F を表し、ヒストグラムは(5B)式を直接計算機で解いたシミュレーションの結果である(文献5b参照)。図2において、成長則における時間指数の crossover $1/2 \rightarrow 1/6$ は、遮蔽効果によるものであり、相関効果は平均半径 $\langle R \rangle$ の大きさのみに影響することが解る。ここで黒丸は $Q=0.01$ のときのシミュレーションの結果である(文献5b参照)。



4. 最後に

ここでは平均運動に対するマクロの方程式を中心に議論したが、揺らぎに関しても同様な議論ができ、variance χ に対して線型方程式を導くことができる。Flow chartに示されるように、その式から更に構造関数 $S_k(t)$ に対する線型方程式を求めることができるが、紙面の都合でそれは割愛し、最後に重要な点を一つだけ述べることにする。現理論は、一つの式から出発して長距離拡散相互作用の効果を二通りの実験手段（電子顕微鏡実験、散乱実験）で確かめ得るという特徴をもっている（Flow chart参照）。実際、coarseningの場合、Al-Liのような2成分合金においては、現理論の結果は非常に良く両実験と一致する。^{2) 6)} 従って、depositionの場合も実験との一致が大いに期待される。

文献

- 1) M. Tokuyama and R. I. Cukier, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1604.
- 2) M. Tokuyama and K. Kawasaki, Physica 123A (1984) 386.
M. Tokuyama, Y. Enomoto and K. Kawasaki, Physica 143A (1987) 183.
- 3) M. Tokuyama and R. I. Cukier, J. Chem. Phys. 76 (1982) 6202.
- 4) M. Tokuyama and J. Ross, J. Chem. Phys. 91 (1989) 4043.
- 5a) M. Tokuyama, Physica 169A (1990) 147.
b) M. Tokuyama and Y. Enomoto, to be submitted to J. Chem. Phys. (1991).
- 6) Y. Enomoto, M. Tokuyama and K. Kawasaki, Acta metall. 34 (1987) 2119.
Y. Enomoto, K. Kawasaki and M. Tokuyama, Acta metall. 35 (1987) 907; 915.