タイトル

核形成理論と楕円テータ函数のコラボレーション：非定常核形成速度の時間発展の推定が簡単に

発表者

重富 尚太 (九州大学 大学院数理学府 数理学専攻 博士後期課程 3 年)
西脇 瑞紀 (九州大学 大学院理学府 地球惑星科学専攻 博士後期課程 3 年 / 日本学術振興会 特別研究員 DC1)

発表のポイント

・楕円テータ函数の豊かな数学的性質を利用することで、非定常核形成速度に関する複数の非自明な関係式を導いた。
・そのうちの 1 つを解くことで、非定常核形成速度の時間発展を機械的に推定するための簡単な式を導いた。
・これにより、核形成現象の観察実験における労力・時間等のコストの削減が期待される。

発表概要

核形成とは、発泡や結晶化に代表されるように、非常に局所的な領域に新しい熱力学相が出現する非平衡現象のことであり、その定常過程に至るまでの最初期段階は非定常過程と呼ばれる。非定常過程における核形成速度 (非定常核形成速度) は、定常過程における核形成速度 (定常核形成速度) と楕円テータ函数の積で表されることが、すでに知られていた。しかし、楕円テータ函数の持つ豊かな数学的性質を利用して、核形成の非定常過程を解析した研究はこれまで存在しなかった。本研究では、その性質を利用することで、従来の古典的な核形成理論では発見されなかった非定常核形成速度に関する複数の非自明な関係式を導いた。また、そのうちの 1 つの差分方程式を解くことによって、非定常核形成速度の過去から未来にかけての時間発展を機械的に推定するための簡単な式を導いた。これにより、核形成現象の観察実験における労力・時間等のコストの削減が期待される。

本研究は、九州大学の博士後期課程に在籍する 2 人の大学院生、重富尚太氏と西脇瑞紀氏の雑談からスタートし、大学教員による指導を一切受けることなく自主的に遂行されました。重富氏の専門は数学 (可積分系、離散微分幾何学、テータ函数)、西脇氏の専門は地球科学 (火山学、マグマの化学熱力学、核形成理論) であり、極めて学際性・独創性の高い研究です。2022 年 7 月 14 日に問題を発見、8 月 9 日には論文にまとめて投稿、9 月 29 日には受理、と研究は非常に迅速に進展し、同年 10 月 12 日には SN Applied Sciences の電子版にオープンアクセス論文として掲載されました。

発表内容

〈背景〉

炭酸飲料を開封したときにシュワシュワ発生する泡、冬になると空からひらひら舞い降りる雪、アルコールの飲みすぎでズキズキと発症する痛風…一見なんの関係もないこれら 3 つの現象の共通点は何でしょうか？

正解は、「核形成」 (かくけいせい) です。核形成とは、ある相 (気体・液体・固体) の中に新しい相の分子クラスター (核) が出現することです。上に挙げた 3 つの例はそれぞれ、砂糖水に溶けきれなくなった $\mathrm{CO_2}$ が気体として、空気に溶けきれなくなった水蒸気が固体として、血液に溶けきれなくなった尿酸が固体として、核形成しています。このように、核形成は我々の生活のいたるところで起こっている極めて身近な物理現象であり、その基本的な振る舞いを理論や実験を通じて調べることはあらゆる分野において役立ちます。例えば、火山噴火はマグマに溶けている水や $\mathrm{CO_2}$ などの揮発性成分の発泡によって駆動されるので、噴火の際に噴出した軽石や火山灰の発泡の履歴、すなわち気泡の核形成 → 成長 → 膨張の歴史をひもとくことで、マグマの地表まで上昇する速度を推定できる可能性があります。また、ガラスの製造プロセスにおいて泡や結晶が入ってしまうと、ガラスの強度が大幅に低下し、透明性が失われるので、それらの核形成を抑制する技術が求められます。

核形成の最初期段階に注目してみると、その時間発展は一般に図 1 のように表すことができます。横軸の時間 t が進むにつれ、縦軸の $J_k(t)/J_{\mathrm{st}}$ は 0 付近から一気に 0.8 くらいまで大きくなり、その後緩やかに 1 に漸近していく様子がわかります。これらの時間領域をそれぞれ「非定常過程」「定常過程」と呼びます。J は「核形成速度」で、単位時間・単位体積あたりに新しく形成される核の数のことです。$J_k(t)$, J_{st} はそれぞれ非定常過程と定常過程における核形成速度であり、これらの比が 1 に漸近していくということは、十分に長い時間が経過すると $J_k(t) = J_{\mathrm{st}}$ と見なせる状態になることを意味していています。以後、これらを「非定常核形成速度」「定常核形成速度」と呼ぶことにします。

非定常核形成速度と定常核形成速度を結びつける関係式は D. Kashchiev によって式 (1) のように 1969 年に定式化されました [1]。

$$J_k(t) = J_{\mathrm{st}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau} \right) \right]. \tag{1}$$

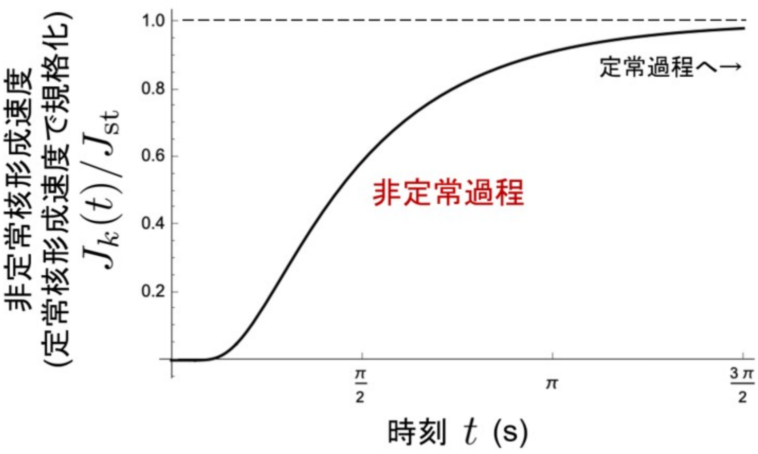

図 1: 非定常核形成速度の時間発展の様子。非定常核形成速度が定常核形成速度に漸近し、ほとんど等しくなる時間領域を定常過程と呼ぶ。本研究では定常過程に至るまでの非定常過程に注目した。

ここで、τ は非定常過程を代表するタイムスケールです。この式は、その後行われた多くの核形成の観察実験によって妥当性が高いことが確認されたため、現在に至るまで広く使用されています。また、1988 年にはすでに知られていたように [2]、非定常核形成速度と定常核形成速度の比、すなわち式 (1) の右辺の括弧は以下に示す式 (2) のように楕円テータ函数そのものに相当します。

$$J_k(t) = J_{\rm st}\vartheta_4\left(0, i\frac{t}{\tau\pi}\right). \tag{2}$$

楕円テータ函数とは、Fourier 級数 (注 1) を用いて表現される 4 種類の函数のことを指し、二つの変数を持っています。一方の変数の函数として見ると擬二重周期 (注 2) を持っており、もう一方の変数の函数として見るとモジュラー形式に関連することが知られています。楕円テータ函数はこれ以外にもさまざまな性質を持つことが知られていますが、特に著しい特徴として、数多くの恒等式を満たす点が挙げられます。しかし、こと核形成理論の研究においては、これらの性質が誰にも活用されることなく、50 年以上にわたって見過ごされてきました。

〈研究内容〉

そこで、本研究では楕円テータ函数の有する豊かな数学的性質を用いて、異なる時刻における非定常核形成速度 $J_k(\cdot)$ どうしを結びつける複数の関係式を導きました。それらの個々の詳細な形式についてはここでは割愛しますが、いずれの関係式も $J_k(\cdot)$ の累乗という物理的な意味がわからない項を持っており、従来の古典核形成理論、もとい非平衡物理学では発見されなかった斬新で非自明な関係式であると言えます。

ここで、関係式の 1 つを見てみましょう。

$$J_k(2t)^6 + J_k(t)^4 J_k(2t)^2 = 2J_k(t)^2 J_k(4t)^4. \tag{3}$$

この式は、定常核形成速度 $J_{\rm st}$ や非定常過程のタイムスケール τ を含まず、非定常核形成速度 $J_k(\cdot)$ のみで構成されています。しかも、その時刻は t, $2t$, $4t$ のみに限定されています。すなわちこの式は、ある時刻 t、その倍の時刻 $2t$、さらにその倍の時刻 $4t$ における非定常核形成速度たちが、それぞれの累乗を通じてつながりあっているという、人間の感覚ではなんとも理解しがたい奇妙な式なのです。

この式を理解するために、$a_n = J_k(2^n t)$ と置き換えてみましょう。すると、次のように表せます。

$$a_{n+1}^6 + a_n^4 a_{n+1}^2 = 2a_n^2 a_{n+2}^4. \tag{4}$$

このような数式に見覚えのある方も多いのではないでしょうか。そう、これは高校数学で学習した漸化式 (差分方程式) そのものなのです。漸化式とは、前の時刻の情報 (a_n と a_{n+1}) から後の時刻の情報 (a_{n+2}) がドミノ倒しのように (帰納的に) 求められる、そんな性質を持つ等式のことでしたね。つまり、式 (3) は、時刻 t と時刻 $2t$ における非定常核形成速度さえ知ることができれば、定常核形成速度 $J_{\rm st}$ や非定常過程のタイムスケール τ が不明な状況でも、未来の時刻 $4t$ における非定常核形成速度を簡単に計算することができる、そんな便利な情報を持っているのです。さらに、この漸化式は時刻を遡って解くことも可能であり、時刻 t と時刻 $2t$ における非定常核形成速度から、過去の時刻 $0.5t$ における非定常核形成速度も簡単に計算することができるのです。

ここで重要なのは、このようにして求められる解は、常に物理的に正しい解であるということです。つまり、物理的な要請から、$0 < a_n < a_{n+1} < \infty$ が全ての整数 n で満たされている必要がありますが、差分方程式 (4) は、a_{n+2} (あるいは a_n)

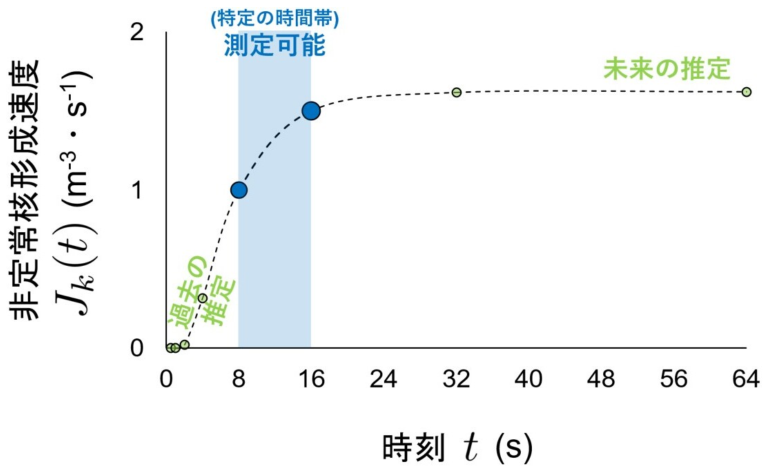

図 2: 楕円テータ函数の数学的性質によって導かれた漸化式 (3) より、ある時刻とその 2 倍の時刻 (ここでは例として 8 秒と 16 秒) における非定常核形成速度の値さえ測定可能であれば、その時間帯の前後、すなわち過去から未来にわたるすべての時間帯における非定常核形成速度の離散的な時間発展を機械的に計算し、正確に推定することが可能である。

に関して 4 次式となっていますから、解が負となる場合や、実数とならない場合もありえます。また、$0 < a_n < a_{n+1} < \infty$ という条件を満たす解が複数個存在してしまうと、どれが現実と適合する解なのか判断がしにくくなってしまいます。ところが、差分方程式 (4) を解く際はそのような不都合が起きません (注 3)。例えば、$0 < a_0 < a_1 < \infty$ を満たす初期値 a_0, a_1 を与えたとすると、数学的帰納法により、$0 < a_n < a_{n+1} < \infty$ を満たす解が、時間を進める方向に解く場合でも、遡る方向に解く場合でも、常に一つ存在するということが証明できてしまうのです。これは、楕円テータ函数のことを知らずとも、非定常核形成速度の離散的な時間発展をプロットできてしまう簡単な方法ということになります。

さて、この便利な漸化式はどのような場面で役立つのでしょうか？例えば〈背景〉でも述べたように、ガラス中の結晶核形成は工業的な要請もあって室内実験系でよく調べられてきたのですが、低温では定常過程に達するまでに時間がかかる傾向にあり、ときには観察時間が 200 時間 (！) を超えることもあります [3]。一方、高温では観察開始時点ですでに非定常過程がある程度進行してしまい、その初期段階の時間発展を記録することができないこともあります [4]。本研究により、わずか 2 時刻の近傍で信頼性の高い測定結果が得られれば、過去から未来にわたる非定常過程の時間発展を推定するための情報としては十分であることが判明したので (図 2)、今後の室内実験系における核形成現象の観察実験における労力・時間等のコストの削減に役立つことが期待されます。

発表雑誌

雑誌名：SN Appied Sciences

論文タイトル：Exploration of non-trivial relations for the non-steady state nucleation rate: usefulness of the elliptic theta functions for its experimental estimations

著者：Shota Shigetomi and Mizuki Nishiwaki (co-first author)*

DOI 番号：10.1007/s42452-022-05189-4

用語解説

(注 1) Fourier 級数：周期函数を、三角関数の和で表現するもの。

(注 2) 擬二重周期： 複素平面全体で正則かつ二重周期をもつ函数は定数しか存在せず、面白くないため、その条件を少し緩めるときに考えられることがある。つまり、二重周期に近いが、少し異なる性質。以下に一例を示す。

$$\vartheta_4(z,w) := 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n e^{\pi i w n^2}\cos(2n\pi z). \tag{5}$$

は次を満たす：$\vartheta_4(z+n,w) = \vartheta_4(z,w), \vartheta_4(z+nw,w) = (-1)^n \exp\{-\pi i(2nz+n^2w)\}\vartheta_4(z,w).$

(注 3) 差分方程式の解について：一般に、差分方程式の解はいつでも有界性 (解が無限大にならない) や単調性 (例えば $a_n < a_{n+1}$) を満たすわけではない。差分方程式 (4) は、算術幾何平均を計算する際に用いられる連立差分方程式を一変数化して一本の式に書き換えたものと捉えることができる。この連立差分方程式の解は、有界性や単調性を持っており、この性質が差分方程式 (4) にも受け継がれているものと考えられる。このような連立差分方程式は他にもいくつか知られており、本研究と同様に一本の式に書き換えることで、数学的に非自明な、特別な性質を持つ非線形差分方程式を

発見できる可能性がある。※ この内容は論文には含まれていませんが、出版後に神戸大学理学研究科の渋川元樹特命助教との議論によって明らかになりました。

参考文献

[1] Kashchiev D (1969) Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. Surf Sci 14(1):209–220 http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(69)90055-7

[2] Shneidman VA (1988) Determination of stationary regime of nucleation-theory and its comparison with experimental-data for glasses. Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 58:2202–2209

[3] Rodrigues LR, Abyzov AS, Fokin VM, Zanotto ED (2021) Effect of structural relaxation on crystal nucleation in a soda-lime-silica glass. J Am Ceram Soc 104(7):3212–3223 https://doi.org/10.1111/jace.17765

[4] Kalinina AM, Filipovich VN, Fokin VM (1980) Stationary and non-stationary crystal nucleation rate in a glass of $2Na_2O.CaO.3SiO_2$ stoichiometric composition. J Non Cryst Solids 38:723–728 https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90522-0

関連研究課題

JSPS 科研費 JP20J20188 特別研究員奨励費

『マグマの発泡現象における粘性の効果について：室内減圧実験による理論予測の検証』