

## 非線形拡散場におけるパターン形成\*

東京工業大学 理学部 宇佐見 義之  
 静岡大学 工業短期大学部 長 谷 隆

(1989年5月 受付)

## 1. 序

Fractal なパターンから dense な凝集体を生成する問題について議論したい。この問題に関して、計算機実験による model ではこれまで  $\eta$ -model (Niemeyer et al. (1984)), 多粒子系の凝集 (Voss (1984), Uwaha and Saito (1988)), drift を伴う DLA (Meakin (1983), Nagatani (1989)) が調べられている。実験の方面では、電析 (Grier et al. (1986, 1987), Hibbert and Melrose (1988, 1989), Melrose and Hibbert (1989), Sawada et al. (1986)), ヴィスカスフィンガリング (Patterson (1984)), 結晶成長 (Honjo (1985)), などにおける凝集体の形の変化について様々な立場から研究がなされている。最近 Grier らは電析の実験において、印加電圧とイオンの濃度を变化させるに従って図1の様に凝集体の形が変わることを示唆した (Grier et al. (1986, 1987))。彼らが描いた相図の信憑性を確かめる為、いくつかのグループが精力的に実験を行なっているが、このような状況のなか、今回我々は電析についての新たな model 方

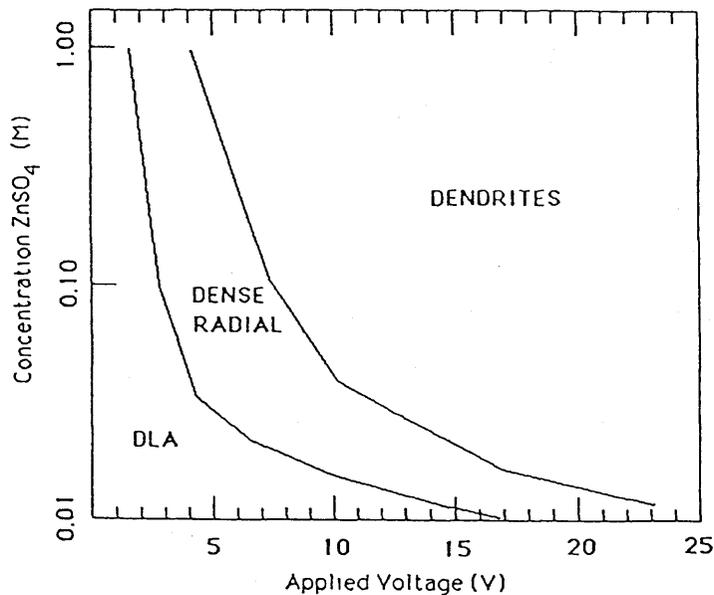


図1. 電析の実験において、Grier et al. (1987) が描いた凝集体の形態変化に関する相図。

\* 本稿は、統計数理研究所 共同研究 (63-共会-51) における発表に基づくものである。

程式系を提案し、その解として、同様な相図を得ることの可能性を示した。我々の方法は、濃度場と電位ポテンシャルからなる連立方程式を数値的に解き凝集体を成長させていく方法であり、イオン濃度と印加電圧という二つのパラメーター空間の中で相の変化を議論できる点で優れている。これによって Voss (1984), Uwaha and Saito (1988) らの多粒子系の simulation を誘電率の濃度依存性という形で取り入れ、更に Meakin (1983), Nagatani (1989) らが調べた drift の効果を電場から受ける形として自然に導入できた。通常の random walker による simulation における drift は、ある一方向に力を加えるいわば“convective”なものであり、実際の電析実験には普通現れない。このような観点からみれば、他の計算機実験と比較してより直接的に実験の model 化ができたと考えられよう (Usami and Nagatani (1989a, 1989b, 1989c)).

## 2. 基礎方程式とモデル

### 2.1 model の説明

通常の fractal を生成させる電析の実験においては、イオンの濃度場は準定常近似のもとで次の様な拡散方程式に従う。

$$(2.1) \quad \nabla \cdot (Z_+ \mu_+ C_+ \nabla \Phi + D_+ \nabla C_+) = 0$$

$$(2.2) \quad \nabla \cdot (Z_- \mu_- C_- \nabla \Phi + D_- \nabla C_-) = 0$$

$$(2.3) \quad \nabla \cdot (\epsilon) \nabla \Phi = -(Z_+ C_+ + Z_- C_-)$$

ここで、 $D, \mu, Z, \epsilon$  はそれぞれ、拡散係数、易動度、電荷、誘電率であり、添字の+と-はそれぞれ+イオン、-イオンの量であることを示す。また  $\Phi$  はこれらのイオンからつくられる電気ポテンシャルである。ここで、金属葉の析出の速度が粒子の拡散に比べて非常に遅いという実験の状況を踏まえて、次の様な電気的中性の条件を仮定する。

$$(2.4) \quad Z_+ C_+ + Z_- C_- = 0$$

すると(2.3)式を通じて連立していた  $C_+ = C_+(x)$  と  $C_- = C_-(x)$  が decouple して(2.1)か(2.2)のみを取ればよくなるので、以下  $C_+(x)$  だけを考えることにして添字の+を省略する。析出体の形がイオンの濃度に従って変化することは、次の様に水溶液の誘電率がイオンの濃度に比例すると考えることによって取り入れられる。

$$(2.5) \quad \epsilon(C) = \epsilon_0 + \gamma C$$

$\epsilon_0$  は誘電率のうちイオンの濃度に依らない部分、 $\gamma$  は濃度に比例する部分の比例定数である。イオンの濃度が希薄な場合には近似的にこの仮定が成り立つ。すると、結局

$$(2.6) \quad \nabla \cdot (Z \mu C \nabla \Phi + D \nabla C) = 0$$

$$(2.7) \quad \nabla \cdot (\epsilon_0 + \gamma C) \nabla \Phi = 0$$

となる。各変数を適当な量でスケールし、無次元化する。

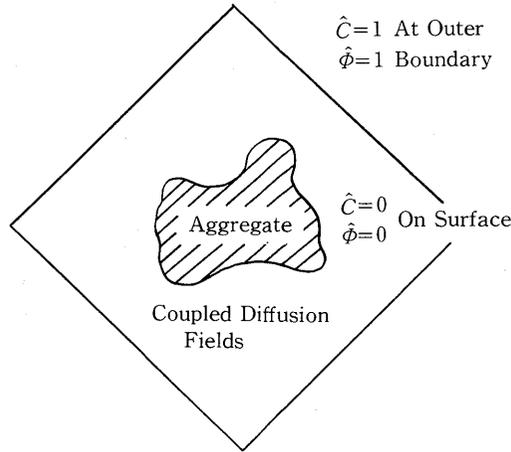


図2. 拡散場, 凝集体, 境界条件, 等を表したスケッチ画. 境界条件は凝集体の表面で  $\hat{C}=0$ ,  $\hat{\Phi}=0$ , 境界で  $\hat{C}=1$ ,  $\hat{\Phi}=1$ .

$$\begin{aligned}
 x &\rightarrow \hat{x} = x/L & (L; \text{系のサイズ}) \\
 (\nabla &\rightarrow \hat{\nabla}) \\
 C &\rightarrow \hat{C} = C/C_0 & (C_0; \text{遠方でのイオン濃度}) \\
 \Phi &\rightarrow \hat{\Phi} = \Phi/\Phi_0 & (\Phi_0; \text{印加電圧}) \\
 \varepsilon &\rightarrow \hat{\varepsilon} = \varepsilon(C)/\varepsilon_0 \\
 &= 1 + (\gamma C_0/\varepsilon_0)\hat{C}
 \end{aligned}$$

すると, 我々の最終的な model 方程式が得られる.

$$(2.8) \quad \hat{\nabla} \cdot (\alpha \hat{C} \hat{\nabla} \hat{\Phi} + \hat{\nabla} \hat{C}) = 0$$

$$(2.9) \quad \hat{\nabla} \cdot (1 + \beta \hat{C}) \hat{\nabla} \hat{\Phi} = 0$$

ここで  $\alpha$  と  $\beta$  はそれぞれ, 印加電圧とイオン濃度を示す無次元パラメーターである.

$$\alpha = (Z\mu\Phi_0/D), \quad \beta = (\gamma C_0/\varepsilon_0)$$

## 2.2 系の発展基準

系の発展基準は Niemeyer et al. (1984), Taguchi (1989), あるいは本田 (1987) と同じである. 境界条件等が図2に模式的に示してある. 系の中心に point seed を配し, 図2の様な境界条件のもとに場の方程式 (2.8), (2.9) を解く. 次に粒子が来るべきサイトの成長確率  $P_i$  は, そこの粒子の流れ  $J_i = -(\alpha C \partial \Phi / \partial x + \partial C / \partial x)|_{x=x_i}$  に比例すると考える. 従って, 規格化された成長確率は  $P_i = |J_i| / \sum_k |J_k|$  で与えられる. 粒子付着は各 perimeter にこの重みを割り振った後, 乱数を発生させランダムに行なう. この手順が一回終わって一つの粒子が付着すると境界条件が変わるので, その新たな境界条件のもと (2.8), (2.9) 式を解き, 凝集体が適当な大きさになるまで同じ操作を繰り返す. 系のサイズは図2にある対角線の長さで 400 lattice units, 計算は分子科学研究所の Hitac s820 で主に行なった.

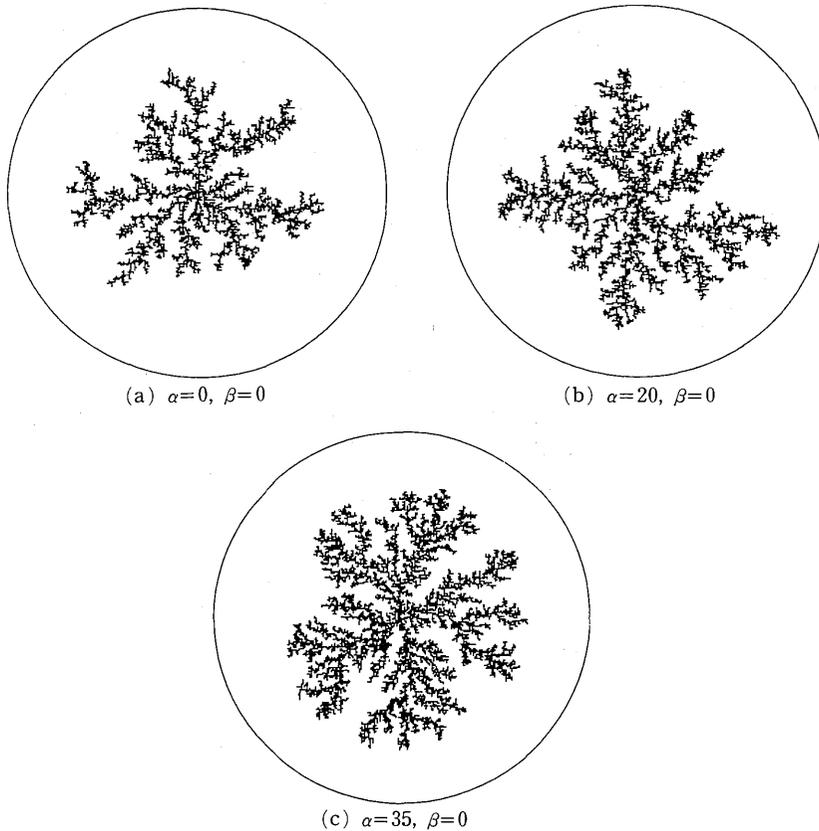


図3. 成長したクラスターの例. (a)  $\alpha=0$ , (b)  $\alpha=20$ , (c)  $\alpha=35$  (すべて  $\beta=0$ ). 電圧に対応するパラメーター  $\alpha$  を増すに従って凝集体のパターンは DLA fractal  $\rightarrow$  dense aggregation と変化する.

### 3. 結果と考察

まず凝集体のパターンの印加電圧依存性を調べる為、 $\beta$  (イオン濃度に対応する無次元パラメーター) を固定し、 $\alpha$  (印加電圧に対応する無次元パラメーター) を変えて形の変化をみる。図3(a)はパラメーターを  $\alpha=0, \beta=0$  に選んで計算した時のクラスターである。全体的な形は random walker による DLA に酷似している。これは (2.8), (2.9) 式で  $\alpha=0, \beta=0$  とすると、濃度場もポテンシャル場も単純なラプラス方程式になるので当然である。次に  $\alpha$  を  $\alpha=20, \alpha=35$  と増やしていくと、凝集体の形が DLA fractal なものから密な凝集体へ変化していき、crossover を起こすことが確認される(図3(b), (c))。これは電析の実験で印加電圧を上げていくに従って析出体の形が fractal  $\rightarrow$  compact と変化する結果に対応している。これら凝集体のパターン変化は統計的な measure として crossover length を導入することによって定量的に議論することが可能となる。これを調べるために、中心からの半径とその半径での密度を log-log でプロットしたものを図4に示す。短い距離のところではどのカーブも一つの直線の上に乗っており、その傾きはおおよそ  $-0.38$  になっていることがこの図からわかる。また印加電圧に対応するパラメーター  $\alpha$  を大きくするに従って、図中に示した様にそれぞれ  $\xi_1(\alpha=20)$ ,

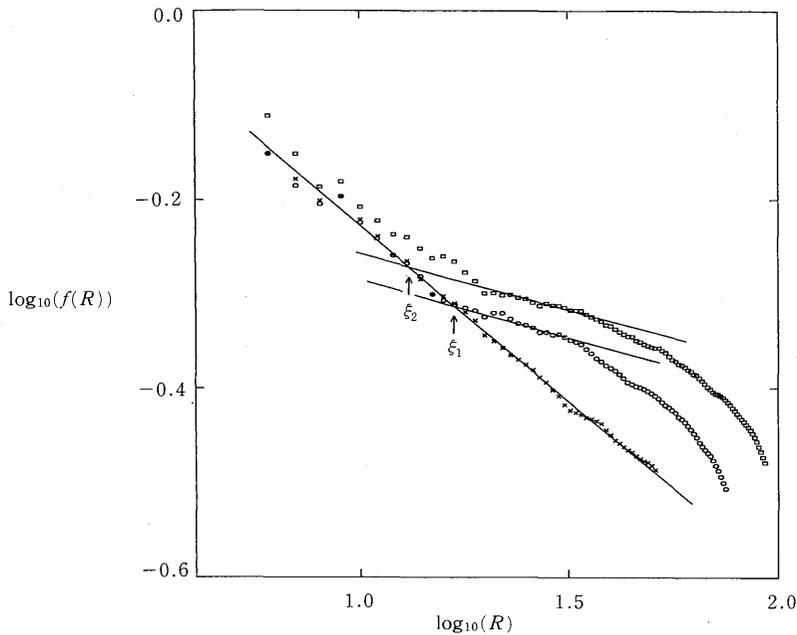


図4. 中心からの距離と、そこでの密度を log-log でプロットしたもの: ( $\times$ );  $\alpha=0$ , ( $\circ$ );  $\alpha=20$ , ( $\square$ );  $\alpha=35$  (すべて  $\beta=0$ ). 図中に示した  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  はそれぞれ  $\alpha=20$ ,  $\alpha=35$  に対応する crossover length を示す.

$\xi_2$  ( $\alpha=35$ ) の距離から crossover を起こすことがわかる.

$\alpha$  を一定に保ち、濃度に対応するパラメーター  $\beta$  を増加させても凝集体は open structure  $\rightarrow$  dense aggregation という変化をみせる(図5). 図6にその統計を示した. crossover が図中に  $\xi_1$  ( $\beta=20$ ),  $\xi_2$  ( $\beta=80$ ) と示された距離で起こっていることが理解できる. 先の結果と併せて考えると,  $\alpha$  と  $\beta$ , 2つの parameter 空間の中で, 凝集体の形態変化を図7の様な morphology diagram として捉えることができよう.

Grier et al. (1986, 1987) らが speculative に描いた相図に関して補足すると, 通常 DLA は scale が無限大あるいは系のサイズまで自己相似なものとして定義されているので, この意味で DLA 相は図1の原点に特異的に存在するに過ぎない. 我々の定義で言えば, crossover length の等高線を  $\alpha$ ,  $\beta$  の関数として描いた時に同様な相図が得られるものと思われる. もしくは, crossover length がある長さより短くなったところで DLA fractal と dense aggregation の境界線を引くと約束してもよい.

次はもとの方程式 (2.6), (2.7) に戻って crossover length のパラメーター依存性を考えてみよう.  $\beta=0$  の場合を考えてドリフトの効果のみを考察する. simulation で得られた cluster の形の変化は, (2.6) 式の第一項の drift term と第二項の diffusion term の競合に起因する. 拡散によって粒子は  $t$  時間後におよそ  $l(t) \sim (Dt)^{1/2}$  だけ進むのに対し, 電場によってはおよそ  $l(t) \sim (Z\mu\Phi_0/L)t$  位進む (平均的な電場の強さを  $d\Phi/dx \sim \Phi_0/L$  で評価した). 両者が等しくなる時間は  $t \sim DL^2/(Z\mu\Phi_0)^2$  で, その時の距離は  $l \sim DL/Z\mu\Phi_0 = L/\alpha$  ( $\alpha = Z\mu\Phi_0/D$ ) となる. この長さが order estimate としての crossover length であり, 即ちこの距離よりも短い長さでは粒子は拡散的に進み, cluster の構造は DLA 的になることが期待される. 逆にこの距離  $l$

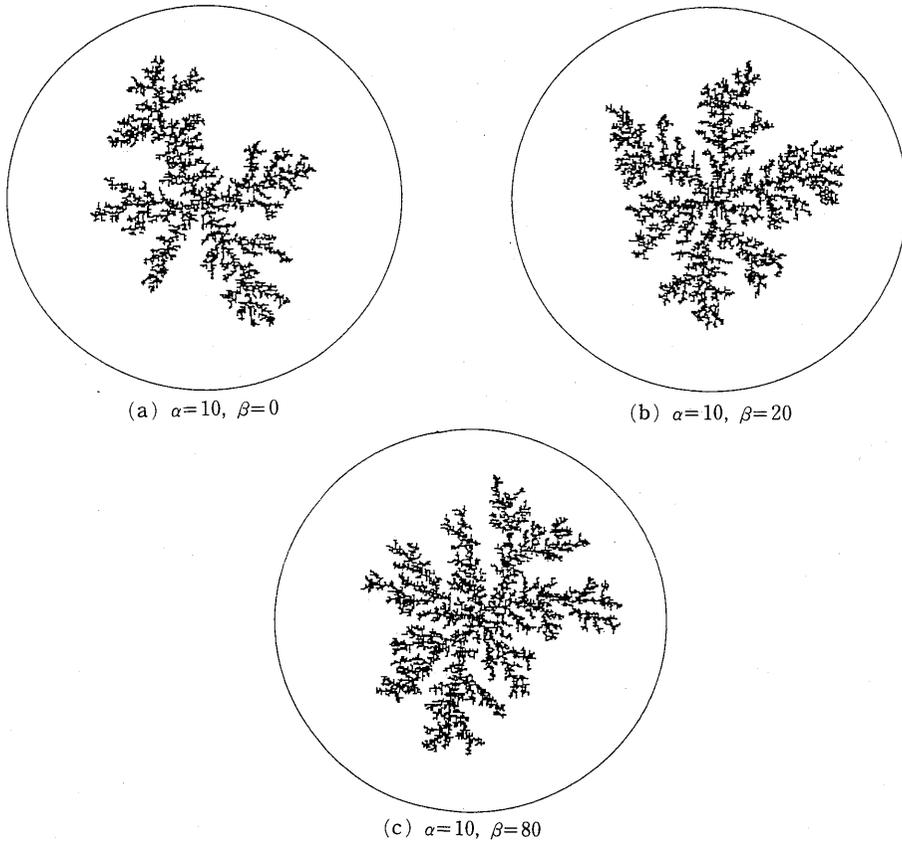


図5. 濃度に対応するパラメーター $\beta$ を変えた場合のパターン変化.  
 (a)  $\beta=0$ , (b)  $\beta=20$ , (c)  $\beta=80$  (すべて $\alpha=10$ ).  $\alpha$ を固定して $\beta$ を増加させても、密な凝集体に変化する.

$\sim L/a$  よりも大きいところでは cluster は compact な構造を持つ. あるいは, (2.6) 式を解くと一次元の場合,  $C(x) \sim \exp(-Z\mu\Phi_0 x/L) = \exp(-ax/L)$  が得られて,  $L/a$  が特徴的な長さを与え, それは  $a$  の増大とともに  $1/a$  で減少することがわかる.

#### 4. 結 語

電析の実験で得られた相図を説明する新たな model を提案し, それに従って計算機実験を行った. 凝集体のパターン変化について crossover length を measure として議論し, 印加電圧と濃度に対応する二つのパラメーター空間の中で相の変化を調べた. ここで用いた方法は拡散場を解いて DLA を生成させる方法であり, 従来までの計算機実験と比較すると, より直接的に実験の model 化ができることが利点として挙げられると思う. 以上提案したモデルとその結果について述べたが, 一つ注意しておきたいことは, ここで提案した凝集体の形態変化の濃度依存性は, 考えられるモデルの一つであるということ, 例えば成長速度に依るとするなど, 他の要因も勿論考えられ, 現在検討中である. またやり残したこと, 解らないところも多い. 例えば実験では, 凝集体の表面が丸くなることが報告されており (dense radial), その為にはな

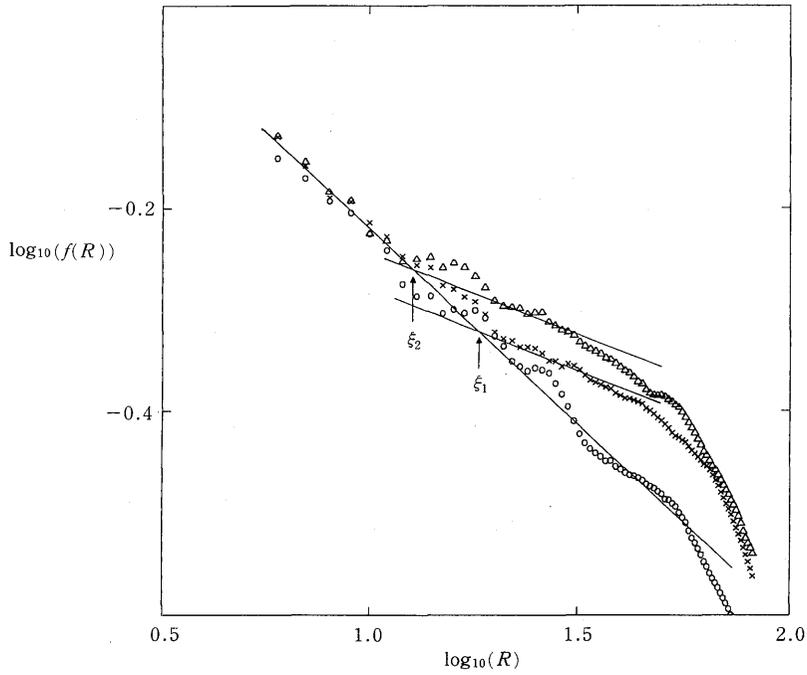


図6. 中心からの距離と、そこでの密度をlog-logでプロットしたもの: (○);  $\beta=0$ , (×);  $\beta=20$ , ( $\Delta$ );  $\beta=80$  (すべて  $\alpha=10$ ). 図中に示した  $\xi_1, \xi_2$  はそれぞれ  $\beta=20, \beta=80$  に対応する crossover length である.

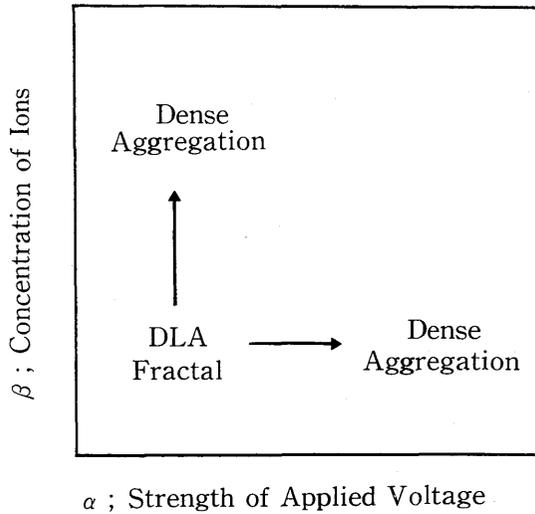


図7. 印可電圧とイオン濃度のパラメーター空間の中で描いた morphology diagram.

んらかの形で長波長の mode が安定するような機構が存在しなくてはならない。また、同時に Grier (1986, 1987), Hibbert and Melrose (1988), Sawada et al. (1986) 等は共通して dendrite 相の存在を示唆しており、どの様な条件でこれらが現れるかについては、今回の model の延長として捉えることができるかどうか、今のところはっきりしない。いずれにせよ、今後も実験結果との対比がこの分野の発展に重要な寄与をもたらすものと思われる。

### 参 考 文 献

- Grier, D., Ben-Jacob, E., Clarke, R. and Sander, L.M. (1986). Morphology and microstructure in electrochemical deposition of zinc, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1264-1267.
- Grier, D., Kessler, D.A. and Sander, L.M. (1987). Stability of the dense radial morphology in diffusive pattern formation, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2315-2318.
- Hibbert, D.B. and Melrose, J.R. (1988). Copper electrodeposits in paper support, *Phys. Rev. A*, **38**, 1036-1048.
- Hibbert, D.B. and Melrose, J.R. (1989). Electrodeposition in support: Concentration gradients, an ohmic model and the genesis of branching fractals, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **423**, 149-158.
- 本田勝也 (1987). 結晶成長とフラクタル (高安秀樹 編), 『フラクタル科学』, 27-30, 朝倉書店, 東京.
- Honjo, H., Ohta, S. and Sawada, Y. (1985). New experimental findings in two-dimensional dendritic crystal growth, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 841-844.
- Meakin, P. (1983). Effects of particle drift of diffusion limited aggregation, *Phys. Rev. B*, **28**, 5221-5224.
- Melrose, J.R. and Hibbert, D.B. (1989). The electrical resistance of planar copper electrodeposits, *Phys. Rev. A*, **40**, 1727-1730.
- Nagatani, T. (1989). Growth model with phase transition: Drift-diffusion-limited aggregation, *Phys. Rev. A*, **39**, 438-441.
- Niemeyer, L., Pietronero, L. and Wiesmann, H.J. (1984). Fractal dimension of dielectric breakdown, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1033-1036.
- Patterson, L. (1984). Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1621-1624.
- Sawada, Y., Dougherty, A. and Gollub, J.P. (1986). Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits, *Phys. Lett.*, **56**, 1260-1263.
- Taguchi, Y. (1989). Fracture propagation governed by the Laplace equation, *Physica A*, **156**, 741-755.
- Usami, Y. and Nagatani, T. (1989a). Diffusion-limited aggregation in coupled diffusion fields, *J. Phys. Soc. Japan* (Submitted).
- Usami, Y. and Nagatani, T. (1989b). Aggregation in coupled diffusion fields; A model for electrochemical deposition, *Rev. Brazil. Fisica.* (to appear).
- Usami, Y. and Nagatani, T. (1989c). A crossover phenomenon in electrochemical deposition, *Dynamics and patterns in complex fluids* (ed. A. Onuki), Springer, Berlin (to appear).
- Uwaha, M. and Saito, Y. (1988). Fractal-to compact transition and velocity selection in aggregation from lattice gas, *J. Phys. Soc. Japan*, **57**, 3285-3288.
- Voss, R.F. (1984). Multiparticle fractal aggregation, *J. Statist. Phys.*, **36**, 861-872.

Aggregation in Coupled Diffusion Fields :  
A Model for Electrochemical Deposition

Yoshiyuki Usami

(Department of Applied Physics, Tokyo Institute of Technology)

Takashi Nagatani

(College of Engineering, Shizuoka University)

A new model is proposed to describe the effect of both ion concentration and applied voltage on the electrochemical deposition. The model equations are expressed in terms of the coupled diffusion fields : the one is concentration field of ions and the other is electric potential field. Two important dimensionless parameters are introduced to describe concentration of ions and strength of applied voltage. Computer simulation is performed upon this model. It is found that the aggregate crosses over from DLA fractal to the dense aggregate when these two parameters are increased. It is shown that the morphology diagram expressed in terms of these two parameters is close to that obtained by the experiment on electrochemical deposition.