

## 有限密度の気体からの凝集体の成長

東北大学金属材料研究所 上羽 牧 夫  
 慶應大学理工学部 齋藤 幸夫

拡散場から成長する結晶は、様々な形態をとり、非平衡条件下でのパターン形成という研究テーマの典型的モデルとして、いろいろ調べられている (Langer (1980))。特に拡散場の静的極限であるラプラス場中の成長は、ランダムさが強い時、拡散律速凝集体 (DLA) というフラクタルな形態を生み出し、注目されている (Witten and Sander (1981, 1983))。DLA には特長的長さがなく、凝集体中の固体原子数  $N_s$  はその大きさ  $R$  に対し、 $N_s \sim R^{D_f}$  という依存性を示す。ここで、フラクタル次元  $D_f$  は空間次元  $d$  より小さく、固体密度は  $n_s(R) \sim R^{D_f-d}$  のように  $R \rightarrow \infty$  で零となる。つまり零密度極限の拡散場からの成長になっている。

周囲の拡散粒子 (以下「気体」と呼ぶ) が有限密度  $n_g$  を持っている中で、凝集体の成長を考えよう (Voss (1984), Uwaha and Saito (1988))。気体が拡散し、凝集体に触れるとすぐに固化して、固定されるとする。この時、凝集体の周りの気体原子はどんどん固化され、その密度は零に減るであろう。凝集体が速度  $V$  で成長する時、気体密度の減少は拡散長  $l = 2D/V$  程度に及ぶと予想される。ここで  $D$  は気体の拡散定数である。凝集体の周り  $l$  までのスケールでは低密度であり、生じる凝集体の構造はフラクタル的になると予想される。一方、物質保存から全体としての固体の平均密度  $n_s$  は  $n_g$  と等しく、従って  $D_f = d$  でなければならない。つまり、大きなスケールでは構造は「コンパクト」である。フラクタルからコンパクトへの変化は  $n_s(\xi) = n_g$  となるところ、つまり  $\xi \sim n_g^{-1/(d-D_f)}$  で起きる。ここで、系を特長づける長さがただ1つ、つまり  $l \sim \xi$  という長さの合致条件 matching condition を仮定すれば、結晶の成長速度が

$$(1) \quad V \sim n_g^{1/(d-D_f)}$$

という密度依存性を示すと期待される (Uwaha and Saito (1988))。

上述の予想を確かめるため、格子気体からの凝集体成長のモンテカルロ・シミュレーションを行なった (Uwaha and Saito (1988))。正方格子上に密度  $n_g$  の格子気体をまき、底辺に線状の固体の種を置く。ランダムに選んだ気体が、固体の隣りにあれば固化する。なければ、4つの最隣接点のどれかを選び、そこが空いていれば移動する。更にもその位置が固体の隣りであれば、飛来した気体は固化する。 $N_g$  個の気体原子がある時、一回の上記試行によって時間が  $(4N_g)^{-1}$  進行する。格子間隔を長さの単位に選べば、拡散定数  $D$  が丁度1となる。上述の拡散-凝集過程で凝集体が成長していくが、それに伴って系の上端に密度  $n_g$  の気体粒子層を追加して行く。これにより定常成長の実現を計った。

このようにして得られた凝集体とその周りの気体原子の配置が Fig. 1 に示されている。Fig. 1 (b)にある様に凝集体中央部では固体密度が気体のそれと一致し、定常成長が実現しているのが分かる。幅  $L$  の系で、 $\Delta t$  時間内に  $\Delta N_s$  個の凝集体成長があった時、界面の成長速度は  $V = \Delta N_s / (\Delta t n_g L)$  で定義される。 $V$  の  $n_g$  依存性は Fig. 2 に示される様に、低密度で冪乗則に従い、(1) 式と比べることにより  $D_f = 1.71$  を得る。これは二次元の DLA で良く知られた値と一致している (Meakin (1986, 1988))。高密度での  $V$  は一定値 8.6 に近づいていく。 $n_g = 1$  で、今の模型は Eden 模型そのものであり、成長は界面に隣接する気体原子の数で決められる。今の時間単位では平板界面ならば速度は4の筈であり、従って界面の長さが  $8.6/4 = 2.2$  倍長くなっていることが分かる。これは静的に求められている値と良く一致する (Peters et al. (1979), Hirsch and Wolf (1986))。

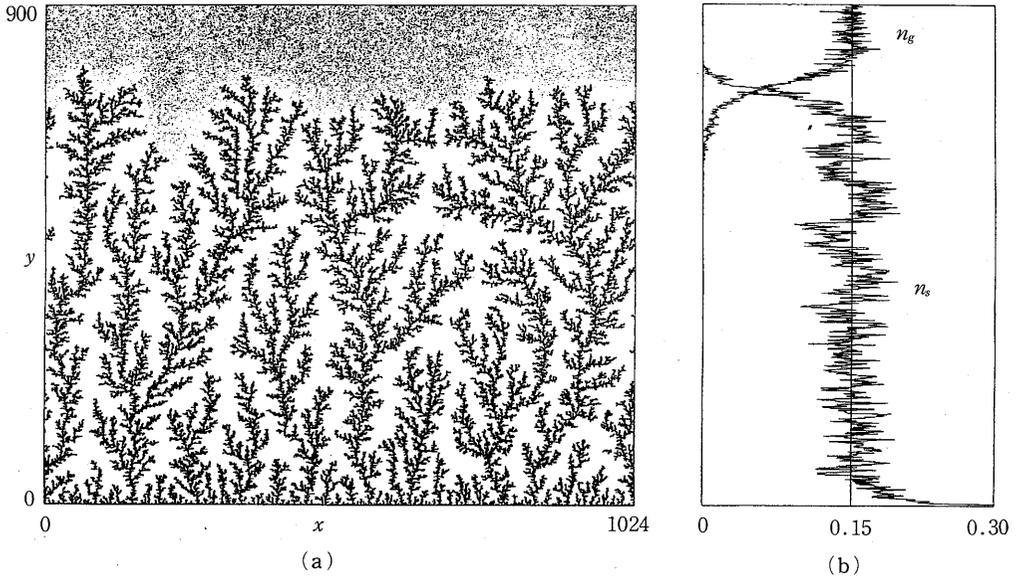


Fig. 1. (a) 気体密度  $n_g=0.15$  中に成長した凝集体. 箱の大きさは  $1024 \times 900$ .  
 (b)  $y$  軸方向の密度分布.  
 (Uwaha and Saito (1988) より転載)

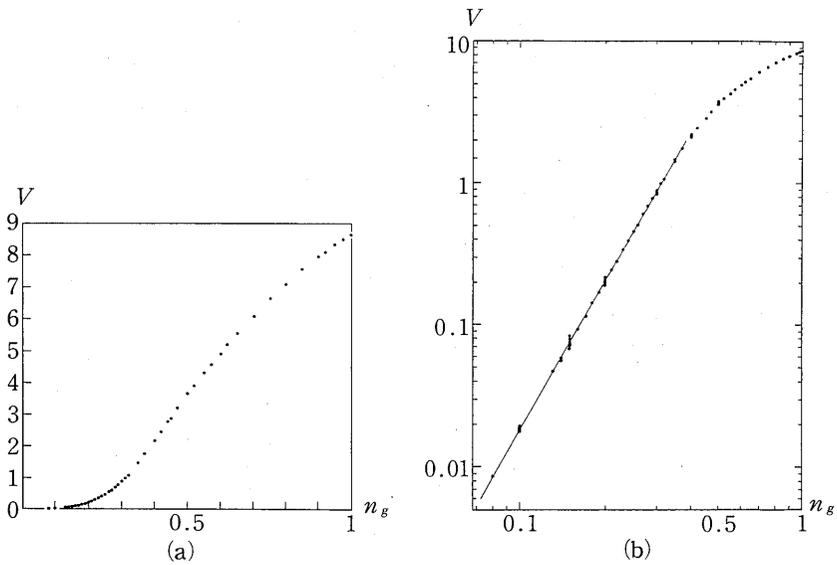


Fig. 2. 成長速度  $V$  と気体密度  $n_g$ . (a) 線形スケール, (b) 対数スケール.

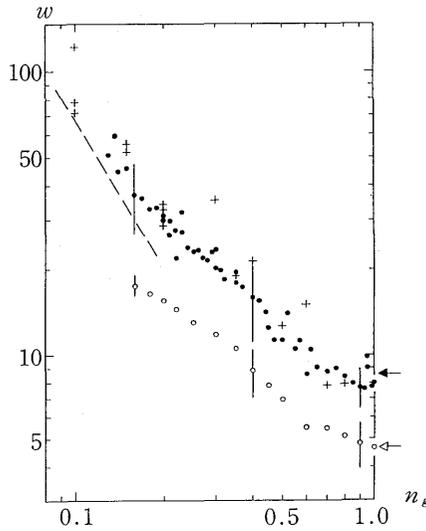


Fig. 3. 界面の幅  $w$  と気体密度  $n_g$ . 系の横幅は  $L=1024$  (+),  $L=400$  (○),  $L=100$  (●) である. 破線は (2) 式から予想される勾配である. 矢印は Eden 模型 ( $n_g=1$ ) に対する Hirsch and Wolf (1986) による値である.

この様に低密度での凝集体の成長速度は、生じた凝集体のフラクタル次元により決定されていることが確かめられた。シミュレーションではその他、気体中の密度変化を特長づける長さが  $V$  に反比例することを確認した。また、固体中の特長的スケール  $\xi$  を求め、それからは  $D_f = 1.66$  と求めた。前の値との違いが有意なものかどうかは、未だはっきりしない。

その他に、界面の揺らぎ幅  $w$  についても調べた。凝集体は長さ  $\xi$  程度内では強く相関しているが、それ以上では自由になっていると仮定すると、長さ  $L$  の界面はサイズ  $\xi$  程度のビー玉が  $(L/\xi)$  個連なった自由鎖の様に考えられる。この時の揺らぎは、ブラウン運動との類似で

$$w^2 \sim (1 \text{ ステップの長さ})^2 \times \text{ステップ数} \sim \xi^2 (L/\xi)$$

つまり

$$(2) \quad w \sim (L\xi)^{1/2} \sim n_g^{-1/2(d-D_f)} L^{1/2}$$

というサイズ ( $L$ ) 及び密度 ( $n_g$ ) 依存性が予想できる。シミュレーションから求められた幅  $w$  は Fig. 3 の様になる。  $L$  が 1024 のものは、高さを十分大きくとることができず、  $w$  はまだ定常に達しないのか、十分な統計性を得ることができなかった。  $L=100$  と 400 は十分高くなったが、低密度では  $\xi$  と  $L$  が同程度になってしまい、ブラウン運動では解釈できない。このような困難はあるが、まず高密度側で界面の幅  $w$  が  $L^{1/2}$  依存性を示していることは明白であろう。更に、  $n_g$  依存性は低密度で強くなり、理論で予想される勾配 (Fig. 3 の破線) に近づく様子が窺える。従って、シミュレーション結果は予想 (2) 式を支持していると言えよう。

本来、特長的空間スケールを持たず、時間の尺度さえない DLA の構造が、拡散場中の凝集体の成長速度を決めているのは自明なことではない。その本質は、系の構造を決める長さが拡散長  $l=2D/V$  唯一つであるということである。系の大きさが  $l$  より小さいと、フラクタルで開いた構造が見え、  $l$  が相対的に小さくなると一様でコンパクトな構造へ変わることは、結晶成長の実験 (Ovsienko et al. (1974)) やモデル・シミュレーション (Saito and Ueta (to be

published)) も見られている。

## 参 考 文 献

- Hirsch, R. and Wolf, D.E. (1986). Anisotropy and scaling of Eden clusters in two and three dimensions, *J. Phys. A*, **19**, L 251-256.
- Langer, J.S. (1980). Instabilities and pattern formation in crystal growth, *Rev. Mod. Phys.*, **52**, 1-28.
- Meakin, P. (1986). Universality, nonuniversality, and the effect of anisotropy on diffusion-limited aggregation, *Phys. Rev. A*, **33**, 3371-3382.
- Meakin, P. (1988). The growth of fractal aggregates and their fractal measures, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 12 (eds. C. Domb and J.L. Lebowitz), 336-489 and references therein, Academic Press, London.
- Ovsienko, D.E., Alfintsev, G.A. and Maslov, V.V. (1974). Kinetics and shape of crystal growth from the melt for substances with low  $L/kT$  values, *J. Cryst. Growth*, **26**, 233-238.
- Peters, H.P., Stauffer, D., Hölters, H.P. and Loewenich, K. (1979). Radius, perimeter, and density profile for percolation clusters and lattice animals, *Z. Phys. B*, **34**, 399-408.
- Saito, Y. and Ueta, T. (1989). Monte Carlo studies of equilibrium and growth shapes of a crystal (to be published).
- 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.
- Witten, T.A., Jr. and Sander, L.M. (1981). Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400-1403.
- Witten, T.A., Jr. and Sander, L.M. (1983). Diffusion-limited aggregation, *Phys. Rev. B*, **27**, 5686-5697.

## 樹枝状結晶成長における横枝の発生機構と選択機構

東北大学電気通信研究所 田 中 敦

### 1. 序

樹枝状結晶成長は、拡散場におけるパターン形成の一つの問題として興味深いものである。特に、パラメータを変えることにより、様々なパターンを生じること、界面が不安定化し横枝を生じること等の性質を持ち、拡散場における一つのモデルである DLA との関連においても重要な問題である。ここでは、樹枝状結晶成長の定量的観察により、横枝の発生機構及び選択機構について議論する。

### 2. 実験方法

実験に用いたものは、塩化アンモニウム水溶液で、濃度は 33.6%、 $T_M=50.0^\circ\text{C}$  である。実験系を図 1 に示す。温度制御を行なってパラメータを変化させ、顕微鏡による観察を行なって録画し、後に、画像処理をかけることにより解析を行なった。

### 3. 実験結果

塩化アンモニウム結晶は、ある過飽和度の範囲においては、先端は安定な放物形を有し過飽和度が大きくなると、界面が不安定化し横枝が発生する。そのメカニズムの解明のため、定量的に観察したものが図 2 である。即ち、過飽和度を変化させた時に、先端から横枝の出始める位置までの距離、勿論、それは基準のとり方によるのだが、それがどのように変化していくか、