ゆらぎのある拡散場中の結晶成長形態

九大・教養　本 庄 春 雄

Introduction

結晶成長は濃度あるいは温度の拡散場における形態形成である。その成長を決定するパラメータは融液成長では過冷却度，溶液成長の場合は過飽和度である。ここでは融液成長を考える。過冷却度 ΔT は $\Delta T=(T_M-T_\infty)/T_M$ で与えられ，T_M は融点，T_∞ は界面から遠く離れた系の温度である。一般に ΔT が大きくなると，成長は拡散律速となり成長形態は樹枝状結晶となる。この結晶先端は安定な放物界面であり，先端から離れた界面は不安定化して横枝を形成する。界面の不安定化は次の様な機構である。結晶化で生じる潜熱を解放するためには，界面は平面であるより，波状になり立体角を大きくした方が得である。一方，結晶自体は表面張力をもっており，これが界面の不安定化を抑える。成長する結晶が感じる拡散場の大きさは拡散長 $l_d=2D/v$ であり，表面張力を特徴づける量は，キャピラリー長 $d_0=\gamma T_M C_p/L^2$ である。ここで D は熱拡散係数，v は成長速度，γ は表面張力，C_p は比熱，L は潜熱の大きさである。樹枝状結晶の特徴的な長さ l_c は $l_c\sim 2\pi\sqrt{l_d d_0}$ で与えられる[1]。結晶の先端曲率半径 ρ，横枝の間隔 λ は，ほぼ l_c のオーダーである。この様に，樹枝状結晶は特徴的な長さの周期的な空間構造を作る。

一方，拡散場は特徴的な長さは持たないフラクタル解（DLA）を持つ事が数多くの実験（金属葉[2]・Viscous-fingering[3]）や計算機実験[4]などから知られている。また，このDLAに表面張力[5]や異方性[6]を導入するとDLAから樹枝状結晶に形態変化する事が報告されている。

我々の興味は樹枝状結晶からDLA結晶を作り，それらの対応関係を明らかにする事である。上述の例が示唆する様に，結晶成長においては，内存する異方性を壊わす事によりDLA結晶を成長させ得ると考えられる。この方向で2次元セルの片側にランダムな傷をつけ，結果的に結晶の異方性を壊わし，NH_4Cl 水溶液からの結晶を成長させたのが図1である[7]。結晶は fractal-like となり，その次元は 1.671 ± 0.002 と求まり，理論[8]と非常に良い一致を示す。しかし，一般に，水溶液からの成長では2次元セル内の濃度不均一を一様にするのが難しい。

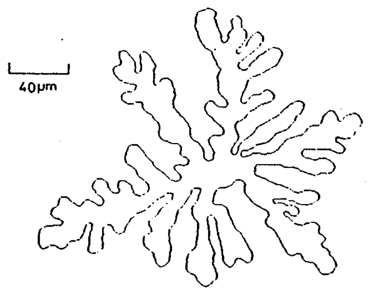

図 1

この研究会では succinonitrile（$NC(CH_2)CN$）を用いて融液成長の実験を行ない，過冷却度と異方性の強さを変えて，成長形態の相図を求めたので報

告する。

Experiment

実験装置を図2に示す。spacerの厚さdは14μm，ランダムな傷の大きさは$l\,\mu$mである。過冷却温度$\Delta\theta$は$T_M - T_\infty$であり，2次元セル内のsuccinonitrileのT_Mは54.5℃である。この物質は4回対称性をもつplastic crystalである。succinonitrile(液体)，セルのガラスの熱伝導係数はそれぞれ$k_{su} = 5.32 \times 10^{-4}$ cal/cm・s・K，$k_{gl} = 1.44 \times 10^{-3}$ cal/cm・s・Kであり$k_{gl} \cong 2.7\,k_{su}$より結晶はガラスの傷の突出部に進む傾向があり，これが界面に与えるperturbationとなりeffectiveな異方性を小さくする。また，結晶の成長は潜熱の熱拡散で支配されるが，それ故，この系は3次元系である。

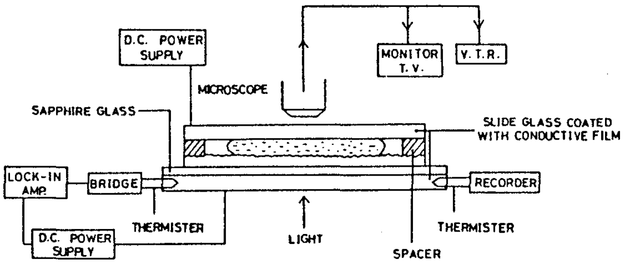

図 2

異方性の強さαは，一応，次の様に定義する。$l \ll l_c$の場合，結晶先端は絶えずroughnessからくる温度場のゆらぎを感じて，平均的には結晶に内存する異方性が現われる(αは大きい)。lが大きくなるに従い異方性は弱められる。本実験では$l < l_c$より，αはlの単調減少関数である。また，dはこれらの効果を顕著にする。よって$\alpha \equiv d/l$と定義するのは妥当するのは妥当であろう。lは34μm，16μm，10μmの3種類について実験を行なった。ここで注意しなくてはいけないのは，αは結晶自体からみた異方性ではなく，外的な境界条件から定義した，仮の異方性である。結晶が実際に感じる異方性は，結晶の特徴的な長さl_cと関係する。

Results

$\alpha - \Delta\theta$空間における成長形態の相図を図3に示す。$\alpha = 0.875$で$\Delta\theta$を変化させたときの形態変化をみていこう。

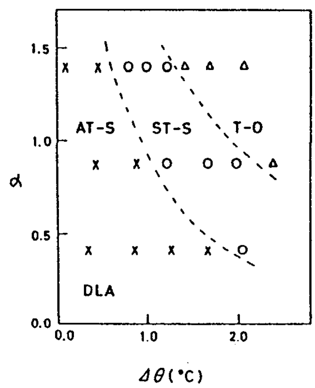

図 3

(i) $\Delta\theta$が小さいとき($\Delta\theta = 0.44$℃)

成長形態はAT-S(asymmetric tip-splitting)相となる(図4−1)。模式図を図4−2に示す。結晶先端は左右に振動し，平均的には成長方向は< 100 >方向からずれている。一般に，曲率の大きい方が潜熱を逃がし易いので突出部の成長速度は速い(Berg効果)[9]。しかし，$\Delta\theta$がそんなに大きくないので2つの突出部のうち片方がより速く成長し，非対称なtip-splittingとなる。また，

この突出方向は結晶のprefered directionでないので＜100＞方向に次第に向きを変える。結局，＜100＞方向とBerg効果による突出方向への振動を繰り返す。このとき潜熱の拡散範囲から，主幹の先端でない側の突出部は横枝となり発達するが，主幹の先端側は余り発達した横枝とならない。図4－1，図4－2より明らかな様に，先端振動は非対称な横枝を作る。

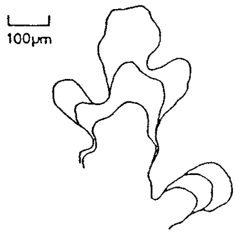

図4－1

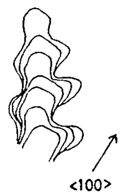

図4－2

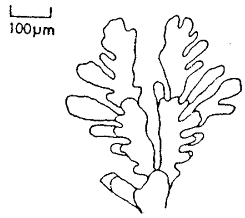

図5－1

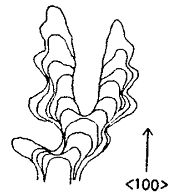

図5－2

(ii) $\Delta\theta$が中くらいのとき（$\Delta\theta = 1.99$℃）

成長形態はST－S（symmetric tip-splitting）相となる（図5－1）。模式図は図5－2に示す。2つの突出部が同時に成長出来る程，$\Delta\theta$は大きくなっていて，tip-splittingは対称的である。また＜100＞方向の成長が強調される様になる。全体の成長様式はtip-splittingが強調される様になる。全体の成長様式はtip-splittingが生じて，それぞれ片側にだけ横枝を伸ばす振動成長を行なう。

(iii) $\Delta\theta$が大きいとき（$\Delta\theta = 2.40$℃）

成長形態はT－O（tip-oscillating）相となる（図6－1）。模式図は図6－2に示す。$\Delta\theta$のの増加に伴ない特徴的な長さl_cが小さくなり，実質的な異方性が大きくなりtip-splittingは生じなくなる。しかし，先端を完全に安定化する事は出来ず，左右に振動する。成長方向は＜100＞方向である。ここで重要な事は，結晶先端の速度，曲率半径が振動するだけでなく，先端の位置が左右に振動する事である。この振動が原因で非対称的な横枝が作られる。この図6－1では非対称性が明確でないが，NH_4Cl水溶液からの実験(10)で確認されている。

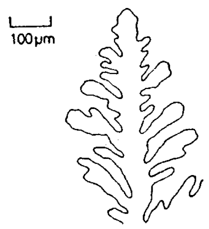

図6－1

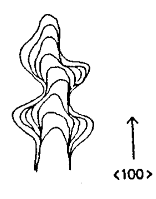

図6－2

(iv) $\Delta\theta$が非常に大きいとき

先端界面は安定になり横枝が対称に出る通常の樹枝状結晶となると思われT－S（tip-stable）相となる。しかし，今のところ画像解析との関係で先端の振動・非振動は判定出来ていない。

以上，全体の成長形態を理想的な模式図を使い概観したが，実際の成長はもっとランダムさが入り複雑である。

Discussion

まず最初に，特徴的な長さ l_c のオーダーを見積もってみよう。例としてＴ－O（図6－1）を選ぶ。平均速度 $v \sim 500\mu$m/secより，$l_d \sim 460\mu$m，また $d_0 = 27.0$ Åより $l_c \simeq 7\mu$mとなる。よって，結晶先端の曲率半径 ρ と主幹の太さ W は $\rho \approx l_c \simeq 7\mu$m，$W \sim 4\rho \simeq 30\mu$mとなり，ほぼ実験結果と対応する。我々の実験と比較される理論はないが，樹枝状結晶の理論（結晶先端は安定）との比較を試みてみる。結晶の異方性は考慮されていないが，LM－K理論[11] は l_{co}（$l = 0$ のときの特徴的な長さ）は $l_{co} = \rho = \sqrt{l_d d_0 / \sigma^*}$ と求まる。σ^* は無次元量であり，線形解析における marginal stability 仮説より，３次元系に対して 0.025 となる。このことは，$1/\sqrt{0.025} \simeq 2\pi$ より，前述の結果とほぼ同じ値となる。最近の理論の発展によると，そもそも，非線形微分方程式から needle crystal としての定常解を，まず求める事が必要であり，この部分に関する研究が solvability condition を導入する事により解かれた[12]。その際に，結晶の異方性の重要性が認識され，上述の σ^* は，例えば fully nonlocal modelでは２次元系に対して $\sigma^* \approx \sigma_0 \alpha^{7/4}$ と修正されている[13]。ここで α_0 は１のオーダーで α は異方性の強さである。最近は，さらに，その needle crystal の安定性が議論され出した[14]。

さて，相図を作るに際し，我々は effective な異方性 α を $\alpha \equiv d/l$ と定義した。既に述べた様に，この定義の仕方はセルの geometry から考えられたもので Ben-Jacobらのviscous-fingering の実験の定義[6] と考え方は似ている。それ故，我々の相図は彼らの相図と似ている。彼らの相図ではセルの溝から定義した異方性の強さを一定にして，非平衡度である圧力を大きくすると bulky, tip-splitting, needle, dendrite と相変化している。一方，LiangのHele-Shaw cell で random walker を用いた viscous-fingering の simulation[15] で，彼は無次元 parameter B で形態変化を観た。B は viscous-fingering の特徴的な長さ L と Hele-Shaw cell の幅 W の比で定義されている。Hele-Shaw cell では１軸性の異方性を議論する事になるが，結局，パターンの特徴的な長さを感じる壁の影響が考慮されていると考えられる。

以上の事と，さらに我々の系では界面に与える perturbation の大きさは succinonitrile と基板（ガラス）の熱伝導係数の比で与えられる事を考慮すると，我々の実験の effective な異方性 α^* は次の様に再定義されるであろう。

$$\alpha^* \equiv \left(\frac{d_0 l_d}{l_c^{\,2}}\right)\left(\frac{k_{su}}{k_{gl}}\right)\left(\frac{d}{l}\right) \tag{1}$$

ここで l_c は roughness が結果的に異方性を弱めている事を考慮すると $l_c > l_{co}$ と考えられる。vicous-fingering の先端に泡のある成長で（泡は異方性を増す perturbation），Couder らは泡のない場合よりも fingering の幅が小さくなる事を実験的に示したが[16]，Hong と

Langerは泡の影響がfingeringの幅に対して対数依存性を示す事を解析的に導いた[17]。(1)は彼らの結果を参考にしたものである。我々の実験で，実際のパターンを観てもわかる様に l_c を求めるのは，難しい。今後の課題である。

(1)からわかる事は，roughnessが一定でも l_c が小さくなると，α^* が大きくなり，tip-splittingを生じなくなる事である。この臨界値 l_c^* は次の様に考えられる。l_c^* のある相はST－S相であるが，図5－1からわかる様に，このときの主幹の太さ W は l の3～4倍である。即ち $l_c^* = \rho^* \sim l$ となっている。これは，結晶先端に3～4個の凹凸があると，対称なtip-splittingを生じやすいという事情からくると思われる。この様に $l_c^* \sim l$ でtip-splittingとtip-oscillationは相分離される。

DLAとの関連では，DLAの特徴はtip-splittingを繰り返しながら成長する事にあるが，我々の相図ではAT－S相とST－S相がそれに対応する。しかし，ST－S相は α^* が大きいため，結晶の異方性である<100>方向がかなり現われている（図5－2）。DLA相としては，α^* の非常に小さいところ，即ち，α が小さくて，l_c の大きいところの領域（図3）と思われる。AT－S相やST－S相は異方性のある場合のfractal次元が定義されると思われるが，今後の課題としたい。

我々の実験では3種類の相が観られたが，これらに共通するのは，先端振動である。振動の原因がmicroscopicな結晶内部の欠陥（例えばstacking fault）であるか，ただ単に，熱拡散係数の大きいガラスの突出部へmacroscopicに成長方向が変えられているのか，いずれにしても，わからない。どの様な原因にしろ，effectiveな結晶の異方性が壊わされているという事が重要である。

以上，結晶成長で過冷却度の他に異方性の強さを変える事により，形態変化が実験的に確認された。

References

(1) J. S. Langer, Rev. Mod. Phys. **52** (1980) 1.

(2) M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo and Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 286.

(3) G. Daccord, J. Nittmann and H. E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 336.

(4) T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1400.

(5) T. Vicsek, Phys. Rev. Lett, **53** (1984) 2281.

(6) E. Ben-Jacob, R. Godbey, N. D. Goldenfeld, J. Koplik, H. Levine, T. Mueller and L. M. Sander,

Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1315.
(7) H. Honjo, S. Ohta and M. Matsushita, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 2487.
(8) K. Honda, H. Toyoki and M. Matsushita, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 707.
(9) S. Goldsztanb and R. Kern, Acta Cryst. **6** (1953) 842.
(10) H. Honjo, S. Ohta and Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 841.
(11) J. S. Langer and H. Müller-Krumbhaar, Acta Metall. **26** (1978) 1681, 1689, 1697.
(12) D. A. Kessler, J. Koplik and H. Levine, Phys. Rev. A**33** (1986) 3352.
(13) A. Barbieri, D. C. Hong and J. S. Langer, Phys. Rev. A February (1987).
(14) D. A. Kessler and H. Levine, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 3069.
(15) S. Liang, Phys. Rev. A**33** (1986) 2663.
(16) Y. Couder, N. Gérard and M. Raband, Phys. Rev. A**34** (1986) 5175.
(17) D. C. Hong and J. S. Langer, to be published.

DLAパターンの異方性

東北大・電子工学（通研）　近　藤　　宏

フラクタルは普通，自己相似性，スケール不変性，膨張対称性などと言い換えることがある。これら三語はほぼ同義語である。ここで，相似変換の一般化であるアフィン変換に呼応させて，自己相似に対する自己アフィン性も定義でき，“Self-affine fractal”の概念が当然存在する（これもマンデルブローによる)。自己アフィン性とはスケール不変性が方向に依存することであり，膨張に関しては自己相似性に比べて対称性が低くなる。そこに自己相似フラクタルには見られなかった面白い性質が顕現する秘密がある。以下に，自己相似フラクタルと自己アフィンフラクタルを比較することを主に述べ，異方的成長をするDLAの例を簡単に示す。（空間次元が2の場合に限って議論する）

§自己相似フラクタルと自己アフィンフラクタル

図1はSierpiński carpetと呼ばれる自己相似フラクタル生成のためのジェネレーターである。黒いBoxに元の全体の図形の縮小したものを「内挿」する操作を無限に繰り返すことにより，内部にフラクタル構造ができる。逆に「外挿」により成長パターンの様に，外部へ次々と拡大して行ってもよい。相似変換であるから当然「穴」などの特徴的かたちは，いかなるスケ