

図より, 上記, (1), (2)が確かに成立している。分布関数の時間発展は, まずガウス型の分布の幅が広がってゆき, 非常に平らな分布が実現した後に, 秩序相のピークが立ち上がる, という順序になっている。これは四乗型のポテンシャルをもつ一変数系に対する鈴木のスケーリング解と定性的に一致する。⁽¹⁾

緩和初期のガウス型の分布に対しては, 例えば二次のモーメントが $t^{3/4}$ に従う事が確かめられた。従って大きさ $R(t)$ 程度のクラスターがランダムに分布するという描像がよく成立している。

最後に, $T=0$ から有限温度への緩和, 特に短距離秩序構造の緩和についても述べたが, それについては, 論文を見ていただきたい。⁽²⁾

参考文献

- 1) M. Suzuki: Prog. Theor. Phys. 56 (1976) 77.
- 2) M. Kikuchi and Y. Okabe: Phys. Rev. B35 (1987) 5382.

11. 樹枝状結晶成長のシミュレーション

慶大・理工

IFF der KTA

斎藤 幸夫

H. Müller-Krumbhaar, G. Goldbeck-Wood

自然現象の多くは非平衡条件下で起こるが, 不規則乱雑で恐れを抱かせる形ばかりでなく, 規則的な美しい形態をも示す。生命体の形態分化の問題は難かし過ぎるとしても, 自然界に見られる自発的パターン形成の一例として, 結晶成長形が注目されている。⁽¹⁾ 特に雪に見られる様な樹枝状の形態形成については, 最近著しい進展があった。⁽²⁻¹⁰⁾ 研究会ではそのレビューと我々が行なった数値シミュレーションについて報告した。

過冷却液体から成長する結晶は, 固体-液体の界面が粗いとすると, 液体中の温度拡散によってその成長が制御される。つまり, 固化に伴って発生する潜熱が温度勾配に従って伝達されることが成長の速度を律している。所で結晶が低温側へ突出すると潜熱がす早く放出されるため成長速度が増し, 更に突出が進む。このままでは結晶はより微細複雑で不規則な形へと変化する筈であるが, 表面張力があると微細構造への分化は抑えられる。定常的な形として枝分れのある樹枝状結晶となる。この際, 成長速度 V や成長形を特徴づける先端曲率 R , 側枝周期 λ 等と制御変数 (過冷却度 Δ , 表面張力 d_0 等) との関係性を明らかにするのが課題である。

無次元化した拡散方程式は、運動座標系で

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla^2 u + \frac{V}{D} \frac{\partial u}{\partial z} \equiv \hat{\mathcal{L}} u \quad (1)$$

となる。 D は拡散係数である。結晶の界面での境界条件は、液体の過冷却度を Δ として、Gibbs-Thomson の関係

$$U_s = \Delta - d_0(1 - \varepsilon_m \cos m\theta)K \quad (2)$$

とエネルギーの連続の式

$$-D \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_s = v_n \quad (3)$$

である。 d_0 は表面張力の長さで、 ε_m は m 次異方性の大きさを表わし、 θ は界面の法線方向 \vec{n} と z 方向とのなす角である。 K は面の曲率、 v_n は面の法線方向の成長速度である。表面張力がない($d_0=0$)の場合、 $\hat{\mathcal{L}}u=0$ という定常解として、Ivantsov 放物体(3次元)又は放物線(2次元)が求まる。⁽¹⁾ その先端曲率 R_0 と拡散の長さ $\ell=2D/V$ との比は、過冷却度 Δ から以下の式で決まるペクレ数 p となる。

$$\Delta = \sqrt{\pi p} \exp(p) \operatorname{erfc}(\sqrt{p}) \quad (2 \text{次元}) \quad (4a)$$

$$\Delta = p \exp(p) E_1(p) \quad (3 \text{次元}) \quad (4b)$$

重要なことはこの解は R_0 と V の積は決めるが、どの速度が選ばれるかは一意的に決められないことである。

界面張力があると、系を特徴づける長さとして界面張力の長さ d_0 が加わり、新たな無次元量 $\sigma = d_0/(\ell p^2)$ が導入される。Langer と Müller-Krumbhaar は Ivantsov 解の線型安定性を調べ、 $\sigma < \sigma^*$ では先端分裂を起こし不安定となるが、 $\sigma > \sigma^*$ では安定であることを見出した。⁽²⁾そして非線型効果のため、 $\sigma = \sigma^*$ (=一定値)の所で結晶が成長するという「中立仮説」を立てた。これは実験結果とも良く一致したが、⁽¹²⁻¹³⁾その基礎付けが何ら無いままであった。

「中立仮説」の基礎付けを求めて、結晶成長を単純化して、拡散場の効果をなくした「幾何模型」¹⁴⁾や、非現実的にはあるが拡散場を単純化した「境界層模型」¹⁵⁻¹⁷⁾が数値的、解析的に研究された。そこでは異方性が樹枝状成長の安定化に重要であり、中立仮説は成立していない様に見えた。そこで、拡散場を正しく取り扱うことが必要となった。

運動座標系で準定常近似 ($\partial u / \partial t = 0$) とした拡散方程式(1)は、グリーンの公式を用いて界面に沿う積分方程式

$$\int g(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}') d\Gamma' = \int h(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial u(\vec{r}')}{\partial n'} d\Gamma' \quad (5)$$

に直せる。ここで g は演算子 $\hat{\mathcal{L}}$ の随伴演算子 $\hat{\mathcal{L}}^+$ のグリーン関数であり、右辺の積分核 h も g とその微分等を用いて表わせる。我々は拡散は液体側でのみ起こるとした「一側面 (OS) 模型」に対して、二次元の結晶成長を数値シミュレートした。¹⁸⁻¹⁹⁾ その方法は

- 1) 運動座標系の速度 V を決める。
- 2) 対応する Ivantsov 放物線上に左右対称となる様、界面 Γ 上の点をとる。
- 3) G-T 関係(2)により、界面上の拡散場 u_s を求める。
- 4) 積分方程式(5)は $(\partial u / \partial n')_s$ に対する行列の方程式となるので、これを解く。
- 5) 連続の式(3)より界面の成長速度 v_n が分かり、それに従って結晶を時間発展させる。
- 6) 運動座標系の速度 V を先端成長速度 v_{tip} に緩和さす。
- 7) V と新しい界面 Γ が決ったので、再び3)に戻って手続きを繰り返す、結晶の定常な成長形を求める。

$d_0 = 10^{-3}$, $\Delta = 0.25$, $\varepsilon_4 = 0.1$ の時、等時間間隔で結晶のストロボ図を作ると第1図の様に、側枝を伴う樹枝状結晶が定常的に成長するのが見出された。異方性の大きさを $\varepsilon_4 = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ と変え、過冷却度を $\Delta = 0.25, 0.50$ と変えて、成長速度 V , 先端曲率半径 R , 側枝周期 λ の相似則を調べた。結果をまとめると

- R-1) 表面張力に異方性がない (即ち $\varepsilon_4 = 0$) では、結晶の先端分裂が起こる。³⁻¹⁰⁾

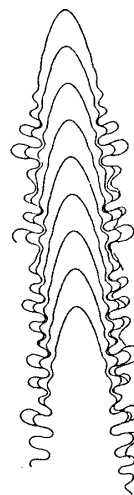


Fig 1. ほぼ放物線的な樹枝状結晶成長形を等時間間隔で描いたストロボ図。過冷却度 $\Delta = 0.25$, 界面張力長さ $d_0 = 0.001$, 界面張力の異方性 $\varepsilon_4 = 0.1$, 先端部の長さ = 25

R-2) $\varepsilon_4 \neq 0$ では成長速度 V はペクレ数 $p(\Delta)$ の 2 乗に比例し (第 2 図), $\Delta \rightarrow 0$ 極限での「対称 (S) 模型」の針状結晶成長速度のほぼ 2 倍となる^{9), 20)} 最近の OS 模型での針状結晶に対する Solvability 条件の解析で, この不一致は解消された²¹⁾

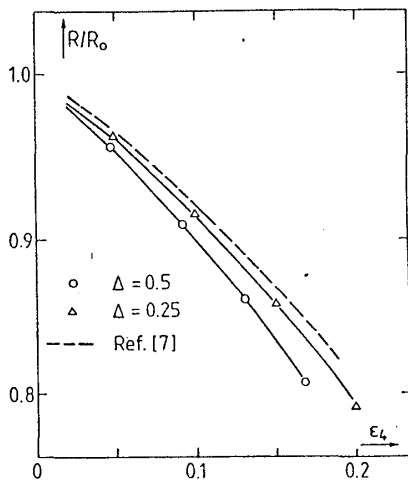


Fig 3. 実際先端曲率半径 R と同じ速度, 過冷却度での Ivantsov 解の半径 R_0 との比を異方性 ε_4 に対して図示。比はほとんど過冷却度 Δ に依らない。

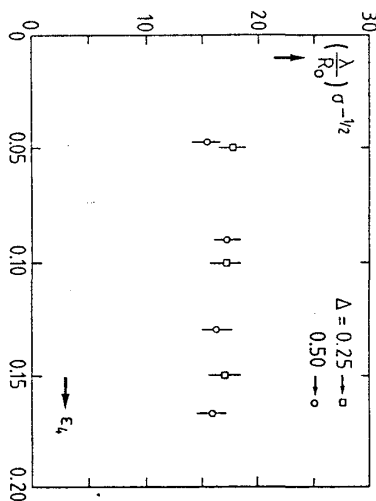


Fig 4. 側枝周期 λ を安定化長さ $R_0 \sqrt{\sigma}$ との比。過冷却度 Δ にも異方性 ε_4 にも殆んど依らない。

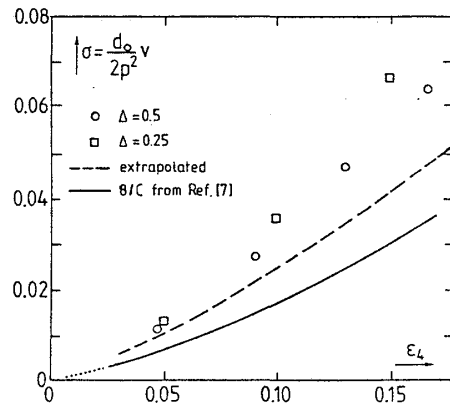


Fig 2. 成長速度 V の異方性依存。過冷却度 Δ は 0.25 と 0.50 であるが, ペクレ数 $p(\Delta)$ の形に速度を規格化すると, Δ 依存性はほぼ無くなる。点線は界面上の離散化を小さくし, 界面の長さを無限大にした時の外挿。実線は S 模型の針状結晶に対する速度曲線。

R-3) 第 3 図より, 先端曲率半径 R と Ivantsov の解 $R_0 = p(\Delta)l$ との比は, Δ に依らず ε_4 のみの関数である。つまり, R は $p(\Delta)$ と V に比例している。

R-4) 結局 先端速度 V と先端曲率半径 R の 2 乗の積, 又は $2Dd_0/VR^2$ は Δ に依らず ε_4 のみの関数である。これは三元系の Glicksmann 等の実験結果¹²⁾ と一致する。

R-5) 生成された結晶形は常に側枝を持っており, その周期 λ は過冷却度 Δ , 異方性 ε_4 に依らず, 安定化の長さ $\sqrt{d_0 l} = R_0 \sqrt{\sigma}$ に比例している²⁰⁾ (第 4 図) 我々のシミュレーションには界面の離散化と側枝の不規則性からノイズが含まれるので, ノイズなしでも側枝が形成されるかという問いには答えられない^{20), 22), 23)}

参考文献

- 1) J. S. Langer: *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 1.
- 2) J. S. Langer, H. Müller-Krumbhaar: *Acta Metall.* **26** (1978) 1681, 1689, 1697, H. Müller-Krumbhaar, J. S. Langer: *Acta Metall.* **29** (1981) 145.
- 3) P. Pelce, Y. Pomeau: *Studies in Appl. Math.* **74** (1986) 245.
- 4) D. C. Hong, J. S. Langer: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2032.
- 5) D. Kessler, H. Levine: *Phys. Rev.* **A33** (1986) 2621, 2634.
- 6) D. Kessler, J. Koplik, H. Levine: *Phys. Rev.* **A33** (1986) 3352.
- 7) D. Kessler, H. Levine: *Phys. Rev.* **B33** (1986) 7867.
- 8) D. Kessler, H. Levine: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3069.
- 9) M. Ben-Amar, Y. Pomeau: *Europhys. Lett.* **2** (1986) 307.
M. Ben-Amar, B. Morssallam: *Physica* **25D** (1987) 155.
- 10) A. Barlieri, D. C. Hong, J. S. Langer: *Phys. Rev.* **A35** (1987) 1802.
- 11) G. P. Ivantsov: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **58** (1947) 567.
- 12) M. E. Glickoman, R. Schaefer, J. Ayers: *Metall. Trans.* **A7** (1976) 1747; S. Huang, M. Glicksman: *Acta Metall.* **29** (1981) 701, 717.
- 13) H. Honjo, Y. Sawada: *J. Cryst. Growth* **58** (1982) 297.
- 14) R. C. Brower, D. A. Kessler, J. Koplik, H. Levine: *Phys. Rev.* **A29** (1984) 1335; D. A. Kessler, J. Koplik, H. Levine: *Phys. Rev.* **A30** (1984) 3161, *Phys. Rev.* **A31** (1985) 1712.
- 15) E. Ben-Jacobs, N. Goldenfeld, J. S. Langer, G. Schön: *Phys. Rev.* **A29** (1984) 330.
- 16) J. S. Langer: *Phys. Rev.* **A33** (1986) 435.
- 17) J. S. Langer, D. C. Hong: *Phys. Rev.* **A33** (1986) 1462.
- 18) H. Müller-Krumbhaar, G. Goldbeck, Y. Saito: in *Proceedings of the OJI-Seminar on Crystal Morphology and Growth Units* (Yamagata, Japan, 1985).
- 19) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood, H. Müller-Krumbhaar: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1541, and in *Proceedings of the 7th ESP-Conference (PISA, Italy, 1987)*.
- 20) D. A. Kessler, H. Levine: preprint 1987.
- 21) C. Misbah: preprint 1987.
- 22) R. Pieters, J. S. Langer: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1948.
- 23) M. N. Barber, A. Barbieri, J. S. Langer: preprint 1987.