2.　1成分凝固系におけるパターン形成の数理的モデル

広大・理　小林　亮

本稿では，1成分系の凝固現象をマクロな物理量を用いて記述するモデルと，その数値シミュレーションについて紹介したい。金属や水などの結晶が融液内で成長する場合，その律速過程は，界面において発生する潜熱の除去過程であると考えられる。界面からの潜熱の除去効率により，界面における過冷度，すなわち凝固の駆動力が決まり，それに従って成長速度が決まる。ただし，成長速度は結晶構造に依存した異方性をもち，このことが結晶の形状に本質的な影響を及ぼす。

凝固が進行する状況には，大きく分けて，次の2つの場合がある。[1] まず一つは液体側に過冷がなく，結晶側から潜熱が除去される場合である。もう一つは過冷液体に向かって凝固が進行する場合であり，潜熱の除去は過冷液体を通して行なわれる。液体が過冷されていないときには，結晶形には復雑な構造は現れず，逆に成長とともに対称性の高い単純な形になってゆく。液体が過冷されているときには，デンドライト等の複雑な構造が，成長とともに現れてくる。

このことは表面張力と温度場という2つの要因を考えることによって解釈される。過冷がないときには，結晶側の温度場と表面張力が，ともに界面形状を安定化するように働く。故にこの場合，複雑な構造が生じることはありえない。それに対して，過冷があるときには，表面張力は同じように形状安定化の効果を持つが，過冷液体側の温度場は界面形状を不安定化させる要因となっている。そして，この2つが同時に働いた結果として，ある特徴的な長さを持った構造が形成されるのである。

このような結晶成長におけるパターン形成を説明するモデルとしてはGeometrical Model[2]とBoundary Layer Model[3]が知られている。これらは界面の厚さを0として定式化されるモデルであるが，それに対して，Phase Field Model[5][6]と呼ばれるモデルがあり，これは相を表現するための秩序変数の場を導入する方法である。ここで紹介するモデルはPhase Field Model の一種であるが，これは界面どうしの相互作用が自然に表現できるという利点をもっている。また，界面の厚さを0とするモデルは，シミュレーションを行なう立場からすれば，界面の取り扱いがかなり難しいものであり，特に界面どうしが接触したりして位相的性質が変わるようなときは非常に扱いが困無である。

そこでここでは界面が非常に小さいが有限の厚さを持つように記述されるモデルを考えよう。そのために次のような秩序変数の場 $p(x, t)$ を導入する。

$$p = \begin{cases} 0 & \text{in liquid phase} \\ 1 & \text{in solid phase} \end{cases}$$

そして，0と1を結ぶ非常に狭い遷移層によって界面を表現することにする。さらに，温度場 $T(x, t)$ を考えて，$P(x, t)$ と $T(x, t)$ によって対象とする凝固系を記述する。使用する物理定数を挙げておこう。

T_e ：フラットな界面における平衡温度

T_c ：代表的な冷却温度（例えば過冷液体の初期温度，過冷がないときは外部の冷却壁の温度等をとる。），

ΔT：冷却の大きさ（$= T_e - T_c$）

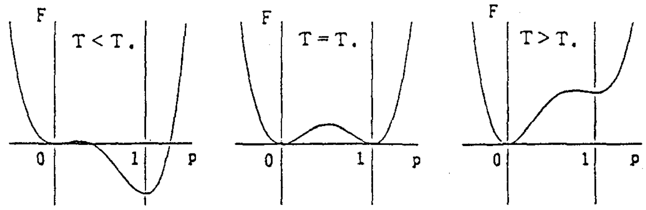
L：潜熱，　ρ：密度，　c：熱容量，　k：熱伝導係数，

注；L，ρ，c，k 等は簡単のために，p，T に依存しない定数としている。

ここで次のような Ginzburg-Landau 型の自由エネルギーを考えよう。

$$\Phi[p, T] = \int_v \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla p|^2 + F(p, T)\,\mathrm{d}x \tag{1}$$

ε は長さの次元を持ち，p の遷移層の幅は ε のオーダーである。$F(p, t)$ は T をパラメータとする仮想的な自由エネルギー密度で，（図1）のようなものを考える。バルクは液相か固相のいずれかからなるので $F(p, T)$ は，T を固定するごとに $p=0, 1$ で極小値をとらねばならない。$F(0, T) - F(I, T)$ は凝固の駆動力を表わすので，$T_e - T$ の増加関数で $T = T_e$ で0とする。



（図1）

この $\Phi[p, T]$ から p の時間変化を決める次の方程式を得る。

$$\tau p_t = \varepsilon^2 \nabla^2 p + f(p, T) \tag{2}$$

$$\tau, \quad \varepsilon \ll 1$$

ここでは，$f(p, T)$として次のようなものを考えよう。

$$f(p, T)=p(p-\alpha(T))(1-p) \tag{3}$$

$$\alpha(T)=\frac{1}{2}+\frac{1}{\pi}\mathrm{Arctan}\,\gamma(T-T_e) \tag{4}$$

ここで，$x-y$平面を界面の接平面にとりz方向を結晶からの外法線方向にとると$\varepsilon^2\nabla^2 p$は$\varepsilon^2(p_{xx}+p_{yy})+\varepsilon^2 p_{zz}$と書ける。$\{p=1/2\}$を界面とみたときの平均曲率を$\kappa$とすると（結晶が凸であるとき$\kappa>0$とする），$\varepsilon^2(p_{xx}+p_{yy})\propto-\varepsilon\kappa$であり，これは表面張力の効果を表わし，界面における短波長の摂動を減衰させる。

次にエンタルピー$H=\rho(cT-Lp)$に対する保存則$H_t=k\nabla^2 T$より

$$\rho c T_t = k\nabla^2 T+\rho L p_t \tag{5}$$

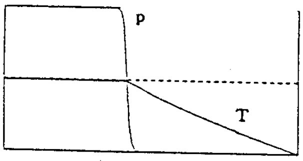
ここで，Tに関しては$T-T_c=\Delta T\cdot T'$によって無次元化を行ない，ふたたびT'をTと置き直して(6)を得る。

$$T_t = D\nabla^2 T+K p_t \tag{6}$$

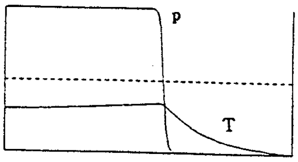
$$D=\frac{k}{\rho c} \qquad k=\frac{L}{c\Delta T} \qquad T_e=1 \qquad T_c=0$$

Kは無次元化された潜熱であり，このモデルにおける重要なパラメータである。液体が過冷されている場合に，$K>1$であるような状況を undercooling と呼び，$K<1$であるような状況を hypercooling と呼ぶことにしよう。$K<1$の状況は金属においては実現することは困難であるが，潜熱の小さいある種の物質については容易に実現することができる。デンドライトのような複雑なパターンは undercooling の状況下で観察され，hypercooling のときにはもっとゆるやかなパターンが形成されることが知られている。[6]

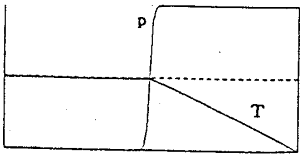
(2)と(6)を連立させ，適当な境界条件のもとで解くことにより，シミュレーションを行なうことができる。まず，空間1次元の場合について，どのような解があるかを（図2）～（図5）に示そう。重要なことは，界面の厚さすなわちpの遷移層の幅が拡散長にくらべて，はるかに短くなくてはならないことである。これは$\varepsilon\ll 1$により保証される。



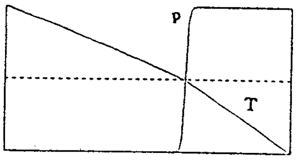
（図２）



（図３）



（図４）



（図５）

（図２）は undercooling （図３）は hypercooling
（図４）（図５）は過冷のない場合の計算である。
点線は T ＝ T. を表わしている。

それでは空間２次元の場合にはモデル方程式は，どのような解を持つだろうか。我々は数値シミュレーションの結果として，次のような性質を観察することができた。

まず，液体が過冷されていない場合には，すみやかに界面形状は平坦化し複雑なパターン形成は見られない。これは実際の現象と一致しているが，やはり我々にとって興味深いのは，液体が過冷されている場合に，このモデルが現実のパターン形成をどの程度再現しうるかということである。そこでこの場合についてのシミュレーションを重点的に行なった。Undercooling と hypercooling の２つの場合について，結果を述べておこう。

Undercooling の場合 （図６）～（図９）

＊ 界面形状の不安定化，及び，それに続く構造の形成が，あるパラメータ領域に対して観察された。

＊ 不安定化を起こす際には，十分短い波長の摂動は減衰し，ある特定の長さを持った構造が優先的に現れる。

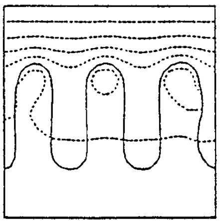
＊ いくつかのブランチが競合して成長する場合，先に成長を開始したブランチが近くのブランチをスクリーニングして，その成長を抑止する性質が見られた。

＊ 過冷液体中に突出したブランチでは， Tip-splitting がおこる。

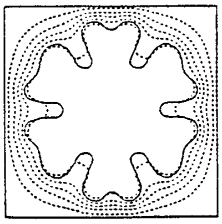
＊ 形成される構造は，初期状態に強く依存するが，共通の形態的特徴（サンゴ状ともいうべき）を備えているように思われる。

Hypercooling の場合（図10）（図11）

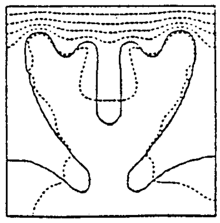
＊ Undercooling の場合程複雑なパターンは生じないようであるが，必ずしも平面状の界面は安定ではなく，弱いパターンを見ることができる。



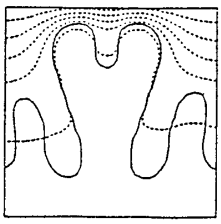
（図６）



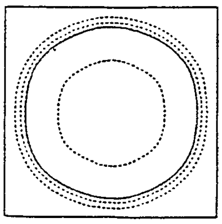
（図７）



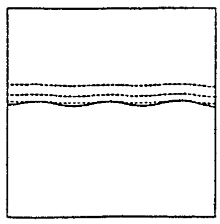
（図８）



（図９）

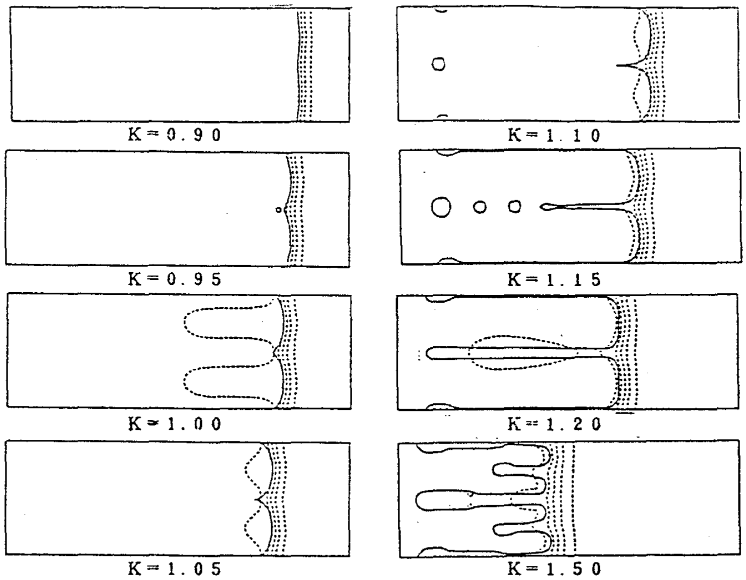


（図１０）



（図１１）

ここで見たように，hypercooling と undercoolingの場合で観察されるパターンが違うが，Kが1より小さい領域から大きい領域に変わっていくとき，パターンはどのように変化するであろうか。これについて，1方向に向かって凝固が起きるときのシミュレーションを行なった結果が（図12）である。これを見るとKが大きくなるに従って、平面に近いパターンからセル状のパターン，さらにデンドライトへ移行していく様子が再現されている。



（図12）

（図12）はフラットな界面にある波長の摂動を加え、断熱条件下で計算したものである。

(2), (6)は異方性を考慮していない方程式であった。そこで次に，異方性を$\varepsilon=\varepsilon(v)$（$v=-\nabla p$）の形で導入してみよう。これから導かれる$p$の方程式は，

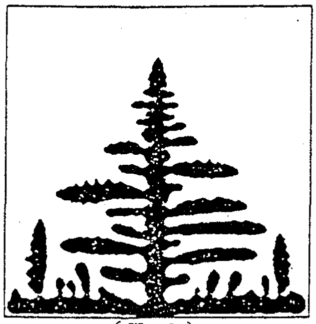
$$\tau p_t=-\nabla(|\nabla p|^2\varepsilon\varepsilon_v)+\nabla(\varepsilon^2\nabla p)+f(p,\ T) \tag{7}$$

（$\varepsilon(\lambda v)=\varepsilon(v)$ for $\lambda>0$ に注意，$(\varepsilon_v)^i=\partial\varepsilon/\partial v^i(-\nabla p)$）

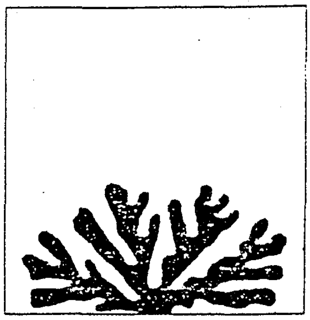
特に，空間２次元の場合に，$\varepsilon=\varepsilon(\theta)=\varepsilon$（$\theta$は$v$と$x$軸とのなす角）で異方性を入れた時のモデル方程式は次のようになる。

$$\tau p_t=-(\varepsilon\varepsilon' p_y)_x+(\varepsilon\varepsilon' p_x)_y+\nabla(\varepsilon^2\nabla p)+f(p,\ T) \tag{8}$$

例えば　$\varepsilon(\theta)=\varepsilon(1+\delta\cos\pi m\theta)$等と与えることによって，異方性を導入することができる。このような異方性によってデンドライトの形状がどのように影響を受けるかを計算したのが（図23）である。また，同じ条件で異方性のない場合の計算形果（図24）と比べると，異方性が結晶形に本質的な影響を及ぼすことがわかる。これらの計算結果をみると，今回紹介したモデルは，１成分系の凝固現象を記述するモデルとして，定性的に妥当なものであると言えるだろう。また，パターン形成を記述するモデル方程式として，数学的にも興味深い多くの問題を含んでいると思われる。



（図１３）



（図１４）

（図１３）（図１４）は下辺中央に核生成を起こさせて後、断熱条件下で計算したものである。

参考文献

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

2) R. C. Brower, D. A. Kesseler, J. Koplic and H. Levine; Phys. Rev. **A29** (1983), **A30** (1984), **A31** (1985).

3) E. Ben-Jacob, N. Goldenfeld, J. S. Langer and G. Schoen; Phys. Rev. **A29** (1984), Phys. Rev. Lett. **53** (1984).

4) G. Fix; *"Free Boudary Problems"*, Research Notes in Math. 2, Pitman, New York, (1983).

5) J. B. Collins and H. Levine; Phys. Rev. **B31** (1985).

6) M. E. Glicksman and R. J. Schafer; J. Cryst. Growth **1** (1967).

3. Self-affine fractalと異方的ＤＬＡ成長

東北大・通研　　近　藤　　　宏

Diffusion-limited aggregation (DLA) モデルによるパターンは，構成粒子数Nと直径R（回転半径など）の間に

$$N \sim R^{d_f} \tag{1}$$

なる関係があることが知られている。これはパターン成長が自己相似的であることを示しており，空間次元d_sのみに依存する１個の次元d_fで形を特徴づけている。ところがパターン生成規則に何らかの方向性が存在するとき，パターンが異方的に成長するタイプのものが見出された。２次元系（$d_s=2$）の場合，長さL（$/\!/$方向）と幅W（⊥方向）を測ると

$$L \sim N^{\nu_{/\!/}} \tag{2a}$$