

図 1 : $\eta = 2$ 、 $N = 6 \times 10^2$ のパターンを 16 個重ね、各 octant を 1 カ所に重ねて再び展開したもの。異なる記号は、異なる密度等高線を示す。

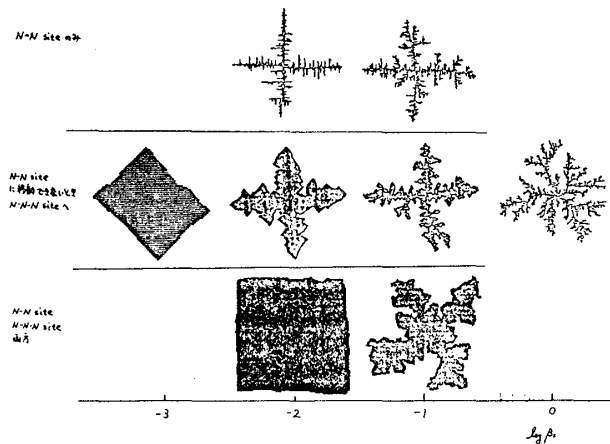


図 2 : 正方格子上で表面拡散を考慮した場合。上からそれぞれ 1) N-N site のみ 2) N-N site に移動できないとき N-N-N site へ 3) N-N site, N-N-N site 両方、の移動の仕方に対応している。横軸は $\log \beta_s$ 。 $\beta_s = 1$ のときは ordinary-DLA に一致する。

15. DLA と結晶成長

九大・教養 太田 正之輔

ブラウン粒子の吸着現象が作る凝集体の計算機シミュレーションから始った DLA 研究は、金属葉、沿面放電、ヴィスコス・フィンガー、結晶成長等の実験的検証を得て、非線形非平衡系におけるパターン形成の新分野として急速に発展してきている。DLA は等方的で自己相似性を有するフラクタルなパターンを作り、フラクタルパターン研究の物理的基礎をなしてきた。Witten と Sander によって提起された DLA の計算機モデルは、ブラウン粒子を用いたラプラス

方程式の近似解を求めるモンテカルロ法を利用しており、従ってDLAのパターン形成はラプラス場の性質のみに依存している。広い分野の実験においてDLAパターンが観察されるのは、現象を支配する粒子、フォノン、電子、イオン等の素励起の伝導現象が巨視的には拡散方程式で記述され、そしてそれがパターン成長の準静的極限においてラプラス方程式となることに由来していると思われる。このように、DLAパターンは自然界において基本的なラプラス場によって作られる基本的なパターンと捕えることができる。

他方、結晶成長はもちろん、金属葉や異方性を付加したヴィスコス・フィンガーの実験が示しているように、DLAが観測される同じ系で結晶成長では良く知られた異方性のある樹枝状、針状パターンや先端分岐パターンが観測されている。この結果は、等方的なDLAでは説明のつかない異方的なパターン形成においても、広い分野に共通の成長機構が存在することを暗示しているようである。

本研究では、異方性が現われる機構は粒子等の素励起がパターン界面に到達した後の表面拡散機構によると云う観点から、結晶成長の界面キネティクスをモデル化した計算機シミュレーションによって、DLAや異方的パターン形成の問題を考えることにする。そして、パターン界面に到達するまでの粒子の運動については、DLAモデルと同じくブラウン粒子によるラプラス場のモンテカルロ法を用いることにする。

多様な結晶の形は、異方性のないDLA結晶を除けば、結晶の有する異方性に基いている。非平衡度が小さい結晶成長では結晶構造の規則性を保持しながら成長する界面律速成長、樹枝状結晶成長のように非平衡度が大きい場合は拡散場が成長を支配する拡散律速成長と云われている。しかし、規則的な側枝を作りながら成長する樹枝状結晶においても異方性が本質的であることが、最近の理論において指摘されている。従って非平衡度の大きい結晶成長でも界面キネティクスは重要であり、これと拡散場との絡み合いによって多様な結晶の形が決定されると考えられる。

界面キネティクスは表面拡散、表面ポテンシャル、表面核生成の三機構をモデル化し、平衡系で重要な蒸発機構は考えないことにする。4回対称性を有する結晶は、図1の界面キネティクスのモデル図で示すように、2次元正方格子上でシミュレーションする。拡散場中のブラウン粒子bは結晶界面層に吸着し、表面拡散粒子dとなる。通常のDLAモデルでは粒子dはただちに結晶化するとして成長させるが、このモデルは界面層に沿った表面拡散を導入する。界面層(白丸)は最近接格子の少なくとも1つが結晶格子(黒丸)で占有されている格子と定義する。表面拡散粒子には表面ポテンシャルの効果を考え、kink点とよぶ位置に来た粒子kは表面拡散を中止し結晶化させる。ここで、連続する最近接、第二近接、最近接格子が結晶格子

で占有される格子を kink 点と定義する。このような成長は、ステップ成長している 3 次元結晶の断面を見ていることに対応している。

ステップのなくなった basal 面上では 2 次元核生成が重要な結晶成長機構となる。この機構は、結晶化を促進するステップが全くない basal 面上では表面粒子数が多くなり、粒子間相互作用の多体効果によって核生成が行なわれると考えられる。そして、これが新たなステップを作り出す機構となっている。まず、粒子 m 個によって 2 次元核が作られると仮定する。そして、核が生成されるまでに各粒子が表面拡散する回数として、平均表面拡散回数 τ を導入する。図 1 の粒子 n は τ 回の表面拡散後の位置であり、ここで表面拡散を中止し、格子上のカウンターに粒子数を記憶させる。そして、粒子数が m 個になった時はじめて核が生成されたとして結晶化させる。このように、多体効果による核生成を 1 個の粒子の運動でモデル化する。また、モデルを単純化するため、kink 点においても m 個の粒子で結晶化させることにする。従って、シミュレーションでは、吸着後界面に沿って乱数を用いた酔歩を行い、kink 点あるいは τ 回の酔歩後の位置で酔歩を中止させ、その位置のカウンターに粒子数を記憶し、 m 個になった位置を成長させる。

表面拡散運動に関係したホッピングパラメータ r を以下で導入する。界面層に吸着した粒子は系の温度 T に相当する運動エネルギーをもって表面拡散を行なうものとし、最近接格子へのホッピングには d_1 、第二近接格子へのホッピングには d_2 のポテンシャル障壁を超えなければならないと仮定する。最近接格子に対する第二近接格子へのホッピング確率 $\exp\{(d_1 - d_2)/k_B T\}$ をもって r を定義する。一般に $d_2 > d_1$ であるから $0 \leq r \leq 1$ のパラメータとなる。 r は物質と温度が関係する量で、 $r = 0$ は低温極限、 $r = 1$ は高温極限を与えることになる。そして、表面拡散粒子は図 1 における角 A, B, C を $r = 0$ では曲れないが、 $r = 1$ では自由に曲れることになる。シミュレーションでは表面拡散粒子の位置からホッピング可能な界面層を検索し、第二近接格子には r の重みを考慮してホッピング格子を決定している。

図 2, 3, 4 に $m = 1$ のシミュレーション結果を示す。図 2(a)(c)(e) は $\tau = 1$ 、図 2(b)(d)(f) は $\tau = 200$ の約 1000×1000 のパターンである。低温極限 $r = 0$ の図 2(a)(b) は、表面拡散粒子が最近接格子にしかホッピングできないため、 $\langle 10 \rangle$ 方向に成長する樹枝状パターンとなっている。同じ条件で $\tau = 10^5$ の結果が図 3(b) で、側枝がほとんど出ないウィスカー的パターンとなっている。Meakin による 15000×15000 の 2 次元正方格子上 DLA シミュレーションで $\langle 10 \rangle$ 異方性の現われることが示されているが、わずかに 1 回の表面拡散が異方性を強調している様子がうかがえる。

高温極限 $r = 1$ の結果が図 2(c)(d) と、 $\tau = 2 \times 10^4$ 、粒子数 5×10^5 の図 3(a) である。

$\langle 11 \rangle$ 方向に成長する樹枝状パターンとホッパー的パターンが見られる。パターンの先端は図1 ABCに示すような basal 面が現れており、 \overline{AB} , \overline{BC} の平均値は $\sqrt{\tau}$ となり、粒子の拡散距離 $l_d = \sqrt{\tau}$ と一致する結果を得た。 $r = 1$ の表面粒子は角 B を自由に曲れるので、パターン先端には $2l_d$ の kink のない領域が作られていることになる。樹枝状パターンの主幹の太さ w は、 $5 \leq \tau \leq 10^3$ の測定で $w \simeq 3.2\sqrt{\tau}$ が得られ、拡散距離に比例することを示している。以上のように、 $r = 0$ では $\langle 10 \rangle$ 成長、 $r = 1$ では $\langle 11 \rangle$ 成長の異方性の異なる結果が得られ、界面キネティクスがパターン異方性を大きく左右することを示している。この結果は、過飽和度の増大と共に $\langle 100 \rangle$ 成長から $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 成長へと移行する塩化アンモニウムの溶液成長と良く似ており、対応関係が興味深い。

表面ポテンシャルの効果をなくし、 τ 回の表面拡散後の位置を成長させるシミュレーションの結果が図2(e)(f)である。ただし、 $r = 1$ としている。回転半径から求めたフラクタル次元はほぼ $5/3$ となり、 τ に依存した太さをもつ DLA となることを示している。粒子数と回転半径の関係式に含まれる係数が太さ w に比例するとするなら、 $w \propto \tau^{\frac{1}{4}} = \sqrt{l_d}$ の結果が得られる。これは、2次元的に入り組んだパターン界面となることを表わしている。kink 効果がないので、kink off DLA と呼ぶことにすると、これは吸着粒子のエネルギーが平均 τ 回のホッピングで減衰して凝集するモデルと考えられるだろう。以上の結果は、kink 点での結晶化が異方的成長の重要な要因であることを示している。

有限温度 ($0 < r < 1$) でのシミュレーションを図4に示す。全て $m = 1$, $\tau = 500$ で(a)~(f)の順に $r = 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.1$ と変化させた最大半径 500 のパターンである。 $\langle 10 \rangle$ から $\langle 11 \rangle$ 樹枝状パターンに変化していく途中に、先端振動成長、対称先端分岐成長、非対称先端分岐成長のパターンが見られる。回転半径から求めたフラクタル次元は順に 1.61, 1.65, 1.68, 1.75, 1.63, 1.58 となり、異方性のクロスオーバー領域で大きな値となっている。この点については、パターンの大きさや乱数を変え詳しく調べる必要がある。また、ここで見られる各種の先端分岐成長はスクシノニトリルの融液成長でも見られ、実験との対応も今後の興味ある課題である。

核生成の粒子数 $m = 1$ での今までの結果をまとめたのが図5である。白丸はフラクタル次元が大きくなる異方性のクロスオーバーの位置を示している。 $r = 1$ では、パターンの大きさが l_d より小さいときには、正方形の regular なパターンが得られる。 $\tau = 0$ では表面拡散のない通常 DLA と一致している。先端分岐領域は今後詳しく調べ実験との対応を考えていきたい。

核生成の粒子数を大きくするとどのような変化が現われるであろうか。図6(a)~(f)は $\tau = 20$, $r = 0.17$ で固定し、 $m = 1, 2, 5, 10, 20, 50$ で得た最大半径 300 のパターンである。 m

の増加と共に、 $\langle 10 \rangle$ から $\langle 11 \rangle$ 成長へ異方性が変化すると同時に、枝が太くなる樹枝状パターンを作っている。これは、図1 A B上の核生成粒子 n の位置に関係している。 $m=1$ の核生成では、粒子 n の静止位置は偶然性に左右されるが、 m が大きくなると \overline{AB} の中央に核を作る確率が大きくなる。そして、粒子 n の両側の kink を順次埋めていくため、 $\langle 10 \rangle$ 方向に成長する面は滑らかな面を形成していく。従って、 m の増加は $\langle 10 \rangle$ 方向の表面張力を大きくする効果をもち、 $\langle 10 \rangle$ 異方性を押えると同時に太い枝となると考えられる。このように、結晶成長に重要な表面張力の異方性は、このモデルでは核生成粒子数と深く関係しているように思われる。

正方格子上的のシミュレーションの最後に図7の結果を示しておく。 $m=50$, $r=0.01$, $\tau=100$ で得られたパターンが図7(a)である。安定な放物形先端をもち、後方が不安定化して側枝を作る樹枝状結晶成長によく似たパターンを示している。図7(b)は $m=5$, $r=0.065$, $\tau=100$, 最大半径800のパターンである。 $\langle 10 \rangle$ と $\langle 11 \rangle$ 異方性が拮抗し、8方向の異方性が見られるパターンで、1.67のフラクタル次元となっている。詳しい形の解析を行ない、DLAとの比較をしてみたい。

六方晶系の結晶成長について、2次元三角格子上的で行なったシミュレーションの界面キネティックモデルを図8に示す。三角格子上的をブラウン運動している粒子 b は、界面層に吸着し、表面拡散粒子 d となる。界面層(白丸)はその最近接格子の少なくとも1つが結晶格子(黒丸)で占有されている格子と定義する。表面拡散粒子は kink 点(k)あるいは τ 回の拡散後の核生成位置(n)で拡散を中止し、格子上的のカウンターに粒子数を記憶する。界面層の粒子数が m 個になったとき結晶化させる。ここまでは正方格子のモデルと同じであるが、以降で三角格子の特徴が現われる。

粒子 k で示すように、kink 点は3つの連続する最近接格子が結晶格子で占有されている格子と定義する。表面拡散粒子の界面層でのホッピングは最近接格子のみとする。従って、正方格子で用いた第二近接格子へのホッピング確率を与えるホッピングパラメータは導入しない。第一の理由は、上で定義された界面層の隣り合う格子は全て最近接結合で結ばれているためである。すなわち、最近接格子へのホッピングのみで界面層全域を覆うことができるからである。第二の理由として、第二近接格子は幾何学的配置から考えても遠く、第一の理由と合わせて本質的な重要性をもつとは考えられないからである。以上のように、三角格子ではより単純なモデルとなり、表面拡散回数 τ と核生成の粒子数 m をパラメータとしてシミュレーションする。

結晶パターンに近い a 軸方向の異方性を有する代表的な2例を図9に示す。(a)(b)図とも $m=8$, 最大半径300のパターンである。(a)図は $\tau=4$ で樹枝状パターンを示している。一方、(b)

図は $\tau = 256$ のパターンで半径 30 毎の界面を表わしている。六角板状から扉形パターンへ変化していく様子が見えてくる。 $\tau = 0$, $m = 1$ に近づくと、通常 DLA のもつ異方性のない不規則なパターンへ移行していく。

DLA シミュレーションに結晶成長の界面キネティクスをモデル化し付け加えたこのモデルは、比較的小さなパターンであるにもかかわらず、実験で見られるパターンをかなり良く再現しているように思える。今後、異方性を中心に据えた色々の観点からのパターン形成の研究が必要であると同時に、形の定量化においても、異方性という新しいタイプの問題を解決していく必要があります。

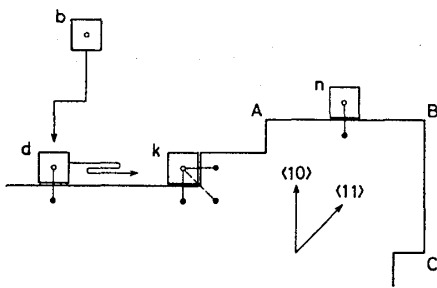


図 1

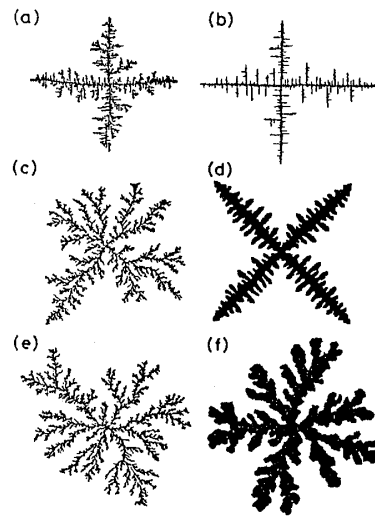


図 2

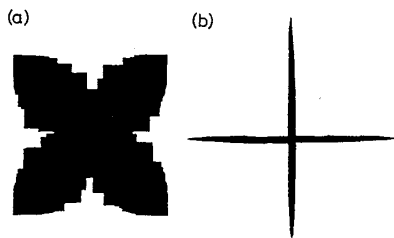


図 3

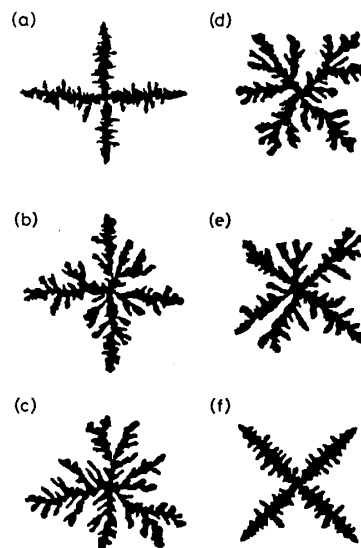


図 4

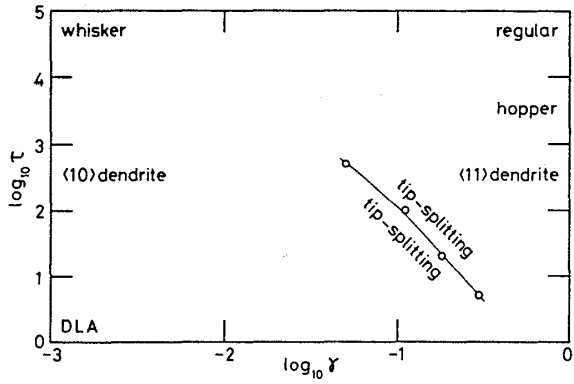


図 5

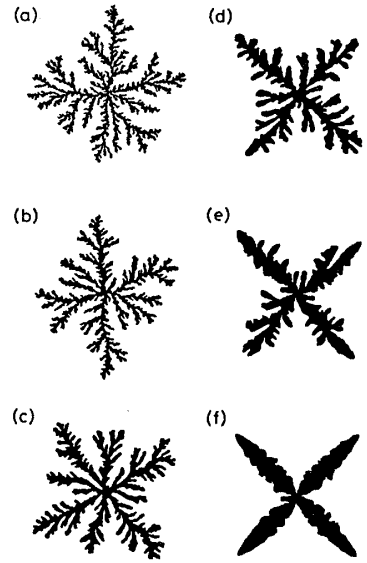


図 6

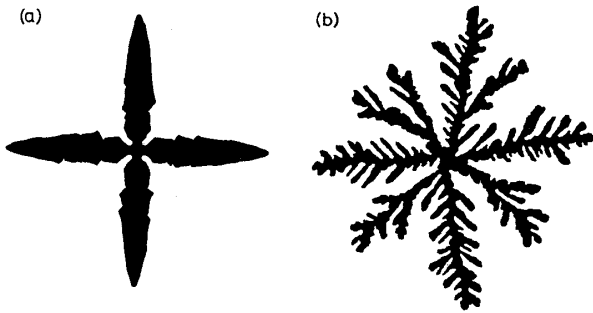


図 7

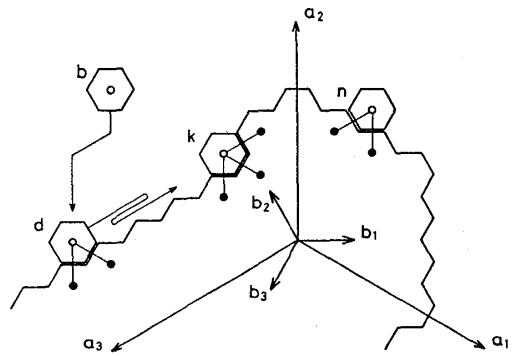


図 8

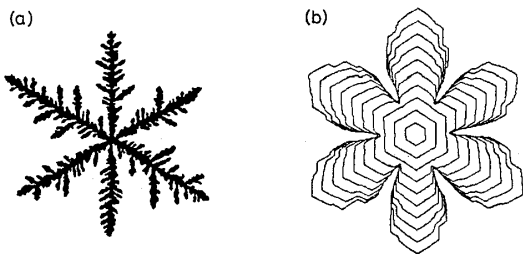


図 9