

格子気体模型による結晶形のシミュレーション

慶応大学理工学部物理 斎藤 幸夫、植田 毅

1. 格子気体模型

一次相転移を起こす系では二相が共存し、その間には界面が形成される。熱平衡状態では、この界面は表面自由エネルギーを最小にする形をとるが、それは一般に単純な構造となる。結晶の平衡形はその典型例であり、形は凸曲面に囲まれた単調なものとなる。^{1),2)} 一方、我々が普段目にする結晶は、例えば雪の樹枝状結晶のように、複雑で多様な形態を取っている。³⁾ これは拡散場中を成長する界面のもつ動的な不安定性のためであり、構造と成長のダイナミクスとが密接に関連しあっている。

これまで平衡形と成長形は異なった方法で研究されてきた。つまり、平衡形は微視的に、一方成長形は巨視的に取り扱われて来た。しかしながら原子にとっては平衡形と成長形は連続的につながったものであり、両者の統一的取り扱いによって、パターン形成と運動のより深い理解に迫れるものと思われる。そこで、結晶及び拡散場の双方を微視的に考慮する格子気体模型を導入し、平衡形および成長形を統一的に取り扱いながら、結晶成長のモンテカルロ・シミュレーションを行なった。⁴⁾

モデルを簡単にするために、気相と固相をそれぞれ気体原子、固体原子からなるものと解釈する。気体原子というのは可動でエントロピーの寄与を持ち、一方固体原子は不動だがエネルギーの得を有するものとする。更に話を簡単にするために、全空間を格子点に区切って、原子は格子点上にしか存在できないとする。固体原子は気体原子に比べ、エネルギーが $\mu_s < 0$ だけ得すると仮定する。固体-固体の最近接ボン드가切れたときにエネルギー損失 $2J > 0$ が生ずるが、これは表面張力の微視的に表現になっていると考えられる。両エネルギーをまとめると、

$$H = 2J \sum_{\langle i,j \rangle} [C_i(1-C_j) + (1-C_i)C_j] + \mu_s \sum_i C_i \quad (1)$$

というハミルトニアンになる。ここで結晶化の秩序変数 C_i は i -格子点が固体原子で占められていると1、そうでなければ0という値を取る。このハミルトニアンは $S_i = 2C_i - 1 = \pm 1$ というイジング変数を用いれば、強磁性イジング・ハミルトニアンと等価であることはすぐにわかる。

モンテカルロ・シミュレーションは拡散と固化-蒸発の2つの独立な過程からなる。気体原子と結晶表面の固体原子を表に格納しておき、先ずそこからランダムに1原子拾う。それが気体原子であれば、 $1/4$ の確率で最近接格子点のどれかへ移す。ただし詰まっているところへは動けない。更に移った先が結晶原子と接触していれば、確率 W_s で固化させる（気体原子の状態から固体原子の状態に変える）。一方、もし拾ったのが結晶表面の固体原子であれば、確率 W_e で蒸発させる（固体状態から気体状態に変える）。このとき W_s と W_e は温度 T での詳細釣り合いを満たすように決める。

実際のシミュレーションは、正方格子の系で行なう。これは四回対称性を持つため、第一象限にある四分の一結晶のみに注目すればよく、 x 軸と y 軸が同じと見なす「ねじれた」境界条件を課する。有限の大きさの容器の角（すみ）に正方形の結晶の種をおき、周囲に或る密度で気体原子をばらまく。上記の拡散および蒸発-固化シミュレーションを、閉じた容器で行なえば、結晶の熱平衡形が得られる。平衡形の形と大

きさについての結果は前回の研究会で述べた。一方、容器の外縁に密度一定の気体原子源を薄皮状に設置しておき、結晶が成長するにしたがってその粒子源を遠ざけていけば、開放系のシミュレーションができる。このとき成長形が実現される。⁴⁾

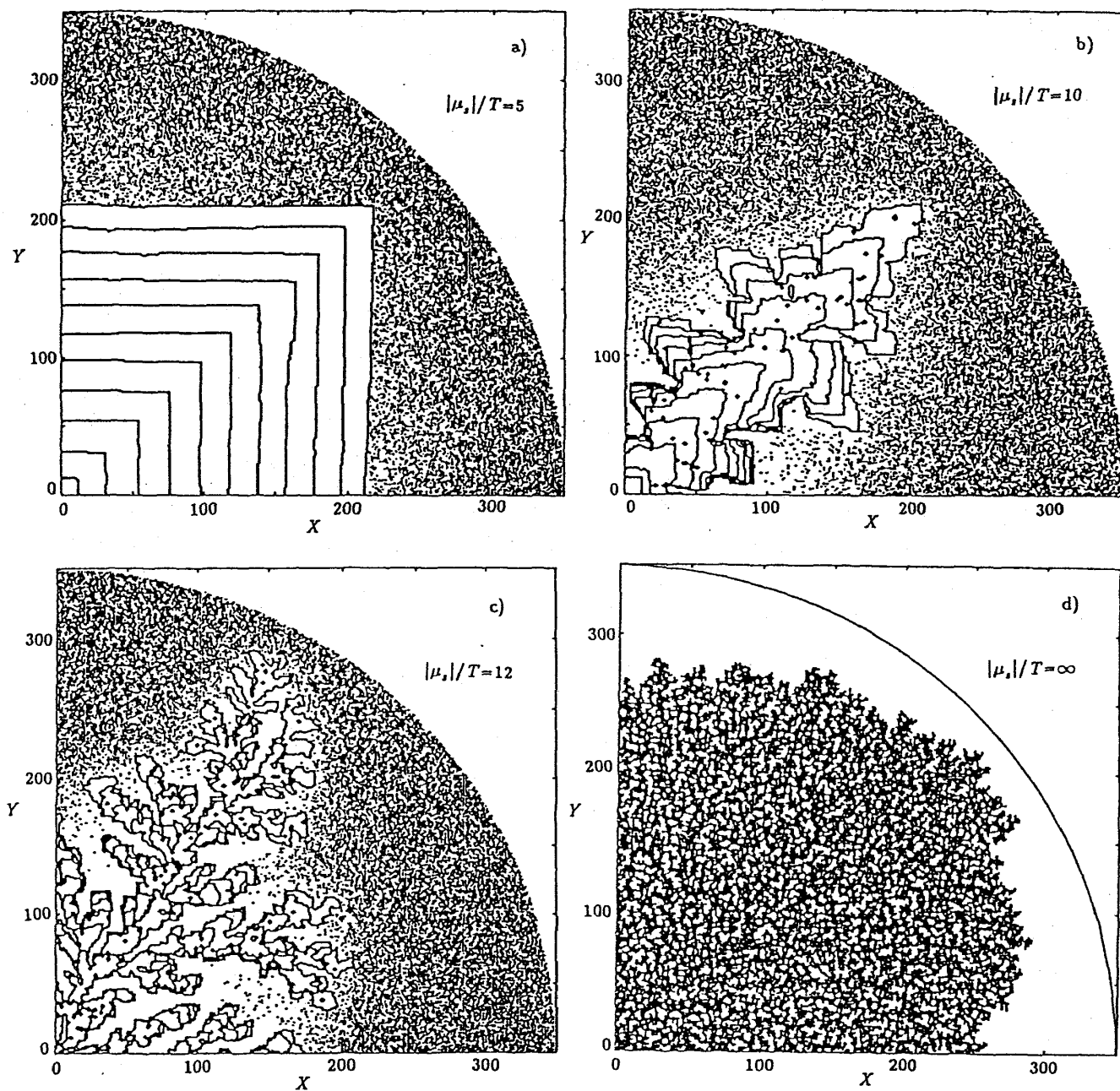


図1 様々の化学ポテンシャル μ_s の下での結晶成長形のストロボ図と最終状態での気体原子分布。

2. 成長形

非平衡状態での結晶成長形と速さの関係を調べるには、先ず時間ステップを決めなければならない。長さの単位を格子定数に選び、1つの気体原子の1回の拡散試行毎に $\Delta t = 1/4N_g$ だけの時間が進むとすれば、拡散定数 D が1となる。成長形では拡散場の対称性も重要となるので、容器は円形とした。温度は十分低く $T/J=0.3$ とする。周囲の気体密度は $n_g=0.5$ と高くしたが、これは時間、空間の尺度を短くして、系を小さくし、計算を早くするためである。この密度の気体と熱平衡状態で共存する固体の化学ポテンシャルは $\mu_s = T \ln n_g = -0.69T$ であるが、我々は $|\mu_s|/T \geq 4$ の場合の成長シミュレーションを行なった。結晶を定常的に成長させるため容器の周辺に粒子源を付けるが、結晶が速度 V で成長しているとき気体密度は拡散長 $l=2D/V$ 程度の長さにならって変化するので、粒子源と結晶の間は l より遠く離れているのが望ましい。 $|\mu_s|$ が大きく、成長速度が早いときには、 l が十分小さくて、この条件でのシミュレーションが可能である。しかし、 $|\mu_s|$ が小さいときには、 V も小さく、 l は非常に長くなるため、上記方法でのシミュレーションはできなくなる。ところで、このときの成長は界面での原子の取り込みで律速されており、界面付近での気体密度変化は割合に小さい。そこで、 $|\mu_s|/T \leq 8$ の場合は、粒子源手前の気体密度がランダムな密度揺らぎから予想されるものより下がったならば、結晶が近づき過ぎたとして粒子源を遠ざけることにした。つまり、 $|\mu_s|/T \geq 8$ では拡散長を基準にし、 $|\mu_s|/T \leq 8$ の場合は密度減少を基準として、粒子源を移動した。 $|\mu_s|/T=8$ で上記二つの粒子源移動法を比較すると、形、成長速度ともよく一致し、またその上下で成長速度には何らの不連続性も見られなかった。

第1図には結晶の成長していく途中の形と、最終状態での気体原子の配置が、様々の $|\mu_s|/T$ に対して示されている。小さな $|\mu_s|/T$ では、結晶は多角形で成長していく。更に $|\mu_s|/T$ を大きくすると、中央部は気体密度が減り成長できなくなる。つまり、角で不安定性が生じて、結晶は骸晶となる。 $|\mu_s|$ を更に上げると、大きく横枝が発達してきて樹枝状となる。更に $|\mu_s|$ を上げれば、先端が不安定化して分裂し、不規則構造となる。 $|\mu_s|=\infty$ の極限では蒸発が起こりえず、有限密度の気体からの拡散律速凝集体(DLA)^{5),6)}の成長と等しくなる。但しここでは気体密度が高いので、DLAのフラクタルな構造は検出されず、一様に見えてしまう。⁶⁾

結晶の先端位置の時間変化を調べると、結晶は定常成長に達していることが分かる。その成長速度は第2図に示すように $|\mu_s|/T \leq 12$ までは非常に遅く、指数関数的である：

$$V \propto \exp(-0.29|\mu_s|/T). \quad (2)$$

これと先端の気体密度との比を取ると、

$$n_{g,i}/V \propto \exp(-0.50|\mu_s|/T) \quad (3)$$

となる。また、結晶が多角形を保って成長できる限界の大きさ $L_{\max}$ を μ_s の関数として調べると、

$$L_{\max} \propto \exp(-0.59|\mu_s|/T) \quad (4)$$

となる。これらの指数依存性は、テラス上に孤立した固体原子が作られる核生成過程が律速している沿面成長として説明される。その時のエネルギー障壁は $E_1/T=4J/T$

となる。一方、 $|\mu_s|/T \geq 13 \approx E_1/T$ では、障壁がなくなって、付着成長となり、成長速度は急増する。

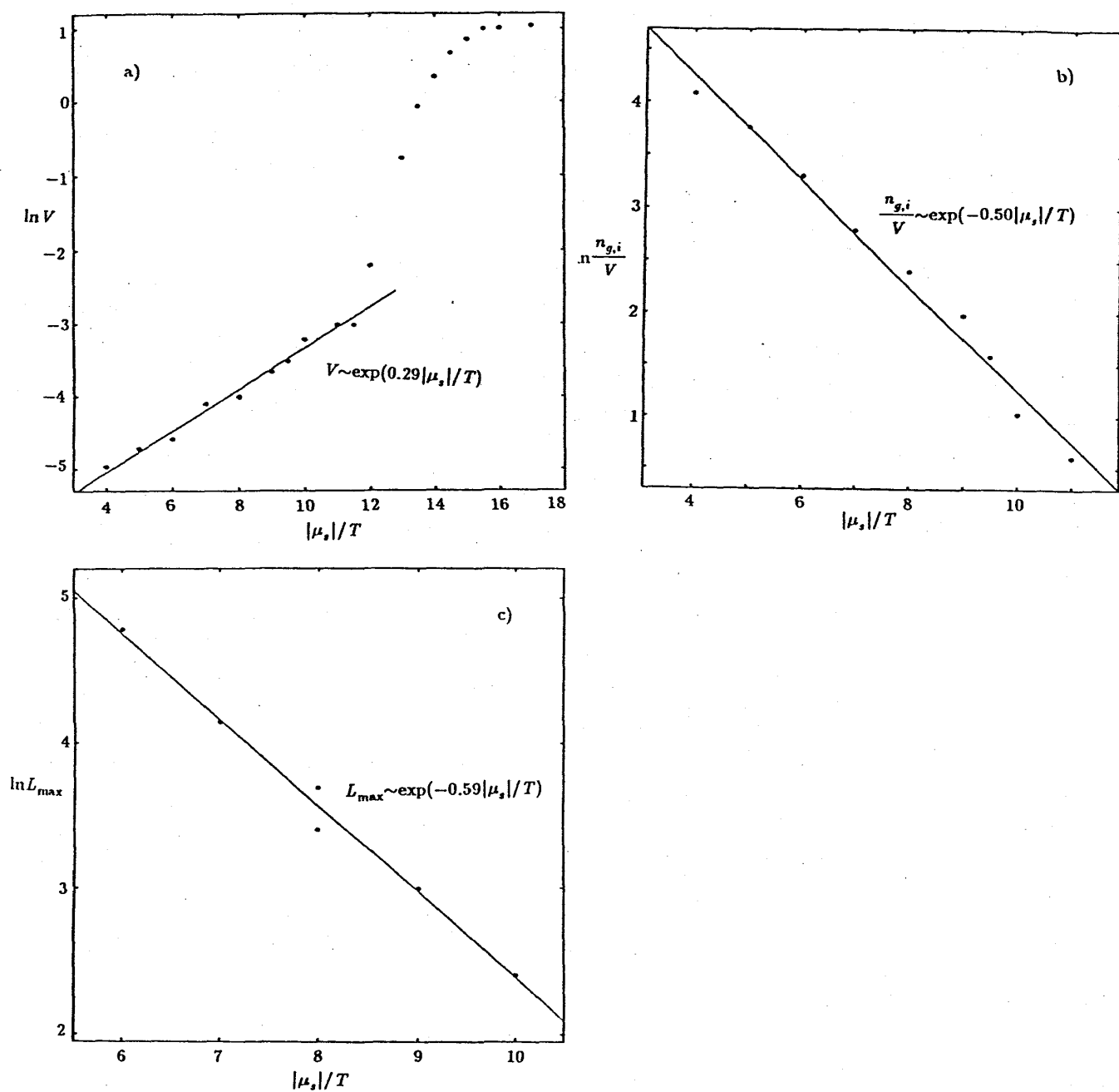


図 2 a) 成長速度の化学ポテンシャル依存性。
 b) 成長速度と先端での気体濃度の積の化学ポテンシャル依存性。
 c) 多角形成長の限界の大きさ $L_{\max}$ 。

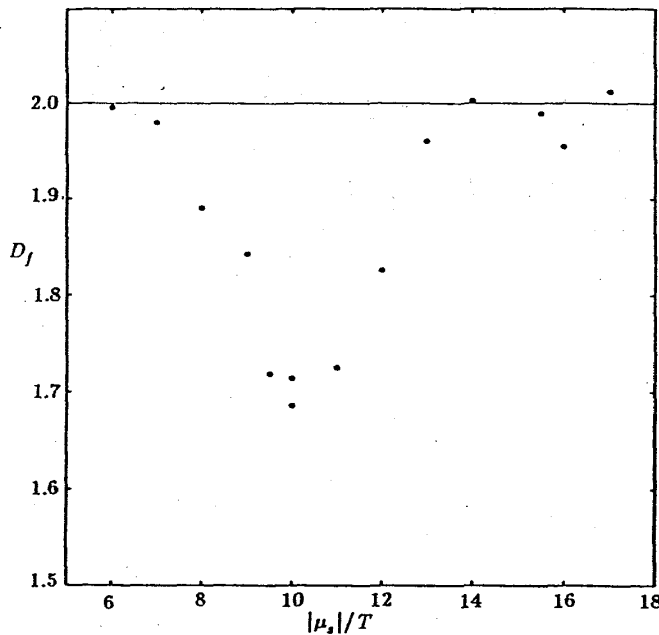


図3 結晶のフラクタル次元の化学ポテンシャル依存性。

そのほか、結晶の全固体原子数 N_s と慣性半径 R_g との関係 $N_s \sim R_g^{D_f}$ より、フラクタル次元 D_f を調べると、第3図のように樹枝状結晶のところで一番小さく、1.7程度となる。大きな $|\mu_s|$ でも、小さな $|\mu_s|$ でも、 D_f は2となる。

3. まとめ

拡散場中を成長する結晶のとり多様な形態を、格子気体模型という簡単な模型を用いて調べた。この模型は固体の化学ポテンシャル $|\mu_s| = \infty$ の時にはDLA模型と等価であり、^{5),6)}有限の $|\mu_s|$ では固化の逆過程として蒸発を考慮したものになっている。これまでにDLAの延長として蒸発過程を数値計算上のアルゴリズムとして考慮したものは多々あるが、⁷⁾我々は最も物理的と思われる模型を採用した。つまり、この模型は閉じた系で平衡形を再現する。開いた系では過飽和度の増大により成長形は

多面形→骸晶→樹枝状結晶→フラクタル→一様な球晶

と推移するのが見いだされた。これはシクロヘキサノールの融液成長で、過冷却度を上げていくときに見られる成長形の推移に相当している。⁸⁾

また成長形態の変化は成長速度とも関係している。結晶が多面形、骸晶、樹枝状結晶等の規則的形態を採る時には、界面からの蒸発が効いており、ゆっくりした沿面成長となる。一方、フラクタル的な不規則構造を採っているときには、蒸発過程がほとんど効かなくなって、付着成長様式となり、成長速度は増大する。この速度と構造の関係を確かめる実験が望まれる。

さて、二次元結晶の界面は平衡形では常にラフであるが、シミュレーション結果から成長形にはファセットを持った多面形が現われた。これがサイズ効果でないことは、 70×70 の平衡形が角で丸みを帯びているのに対し、 $|\mu_s|/T = 4$ の成長形が 200×200 の大きさでも尖った角を持っていることから明らかである。これは成長形の決定に界面カイネテックスの特異性が反映されているためである。

最近のパターン形成の研究の成果として、ファセットを持たない樹枝状結晶の形態と成長速度の決定機構が理解されたことを上げた。⁹⁻¹¹⁾ このシミュレーションでもそのことを実証したいと思ったが、得られた樹枝状結晶は界面カイネテックスの効果でファセットを持つように見える。温度を更に上げて、界面カイネテックスが効かなくなったところで、荒れた界面からなる規則的樹枝状結晶のシミュレーションをすることにより、上記のパターン決定機構についても調べられると思われる。

参考文献

- 1) G. Wulff: Z. Kristallogr. Mineral, 34 (1901) 449.
- 2) A.F.Andreev : Sov.Phys. JETP 53 (1981) 1063.
- 3) 例えば、大川章哉："結晶成長# (裳華房,1977) 及び黒田登志雄："結晶は生きている# (サイエンス社,1984) を見よ。
- 4) Y. Saito and T. Ueta: Phys. Rev. A (1989) accepted. 植田 毅：修士論文 (慶応義塾大学、1989).
- 5) T.A Witten and L.M. Sander: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400, Phys. Rev. B27 (1983) 5686.
- 6) M. Uwaha and Y. Saito: J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3285, and submitted.
- 7) T.Vicsek : Phys.Rev. A32 (1985) 3086.
- 8) D.E.Ovesienko,G.A.Alfintsev and V.V.Maslov : J.Cryst.Growth 26 (1974) 233.
- 9) B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet and J.S. Langer: Phys. Rev. A33 (1986) 442.
- 10) A. Barbieri, D. C. Hong and J.S. Langer: Phys. Rev. A35 (1987) 1802.
- 11) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Müller-Krumbhaar: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1541 and Phys. Rev. A38 (1988) 2148.