

等方的拡散律速凝集体の成長機構

九大教養 太田正之輔

1. はじめに

2次元正方格子上で得られる拡散律速凝集体¹⁾ (diffusion-limited aggregation; DLA) は、パターンの重ね合わせ²⁾と巨大なパターンの研究³⁾から、 $\langle 10 \rangle$ 異方性をもつことが知られている。これに対して無格子のDLAパターンは等方的である⁴⁾。一方実験的にも、電析(金属葉)⁵⁾、粘性指⁶⁾、結晶成長⁷⁾など多くの現象でDLAが観測されている。ブラウン粒子の吸着現象だけで成長するシミュレーションパターンは粒子サイズの枝の太さしか持たないが、実験で得られたパターンは巨視的な枝の太さを持っている。シミュレーションと実験から得られたDLAパターンについて、等方的あるいは異方的パターンの形成機構やパターン形成における特徴的な長さを決定する機構については十分理解されていない。結晶成長の界面カイネティクス機構を参考にした凝集体モデルを用いて、上記DLAパターン形成の問題を調べる。

2. 表面拡散機構を導入した凝集体モデル

計算機シミュレーションの手順を以下に示す。パターンから十分離れた境界からブラウン粒子が放たれ、通常DLAモデルと同じように正方格子上をブラウン運動させる。未だ占有されていないパターン粒子の最近接格子点、以後表面格子点と呼ぶ、に到着したブラウン粒子は、続いて表面格子点に沿ってブラウン運動する。表面粒子が遷移する表面格子点は、 n_1 個の最近接格子点と n_2 個の第2近接格子点の中から選ばれる。表面粒子が(10)面中央あるいは(10)面の一端に位置している場合、 (n_1, n_2) は(2, 0)あるいは(1, 1)となる。最近接格子点に遷移する確率 P_1 に対して第2近接格子点に遷移する確率 P_2 の比を γ と仮定するなら、表面粒子が遷移する格子点は $P_1 = 1/(n_1 + \gamma n_2)$, $P_2 = \gamma P_1$, $n_1 P_1 + n_2 P_2 = 1$ の関係から1以下の乱数を用いて決定される。このような表面ブラウン運動は、表面ブラウン粒子がキンク点に来るまであるいは表面ブラウン運動の回数が τ 回になるまで繰り返される。ここで、低い表面ポテンシャルを持つキンク点は隣合う2個の最近接格子点とその間の第2近接格子点全てがパターンで占有されている表面格子点と定義する。表面格子点に付着した粒子の個数はそれぞれの表面格子点に置かれたカウンターで計測される。その計測数が与えられた数 m に達したとき、その表面格子点はパターンに取り込まれ、新しい表面格子点が作られる。別のブラウン粒子が遠く離れた境界から放たれ、同じ手順が繰り返される。キンク点におけるパターン成長はステップの長さが m 格子のステッ

ブ成長に似ており、(10)面におけるパターン成長は、 m 粒子で構成される2次元核が表面粒子濃度の増加によって作られる2次元核生成機構に似ている。数値 $1/m$ はノイズ変数と呼ばれている⁸⁾。粒子数 $m=1$ かつ表面拡散回数 $\tau=0$ の場合は通常DLAモデルと一致する。以下に示すシミュレーションは $x=y=0$ の原点に置いた1個の種粒子から始める。

3. パターン異方性

シミュレーションで得られた典型的な例を $m=5$, $\tau=10$ の場合について図1に示す。どのパターンも表面拡散長 $\sqrt{\tau}$ に比例した太い枝を形成している。パターン成長の方向は γ の増加とともに $\langle 10 \rangle$ 方向から $\langle 11 \rangle$ 方向に変化している。この結果は γ がパターン異方性の有効な制御変数である事を示している。小さな γ の場合、表面拡散は平らな表面に制限されており、パターン先端はキンク点で覆われた荒れた表面を作る。先端に吸着したブラウン粒子の結晶化が図1(a)のようにパターン成長を $\langle 10 \rangle$ 方向に導く。一方大きな γ の場合、吸着粒子は第2近接格子点に遷移する表面拡散機構によって先端近傍のスクリーンされた表面格子点に侵入する事ができる。そしてキンク点での成長によってスムーズな表面が発達する。この効果は先端の両側にファセット面を形成する。両ファセット面上の核生成とキンク点成長の結果として、その先端は図1(f)のように $\langle 11 \rangle$ 方向に成長する。従って、先端の主要な成長機構が $\gamma < \gamma_c$ の条件では前面成長、 $\gamma > \gamma_c$ では側面成長と理解する事ができる。ここで γ_c は $\langle 10 \rangle$ と $\langle 11 \rangle$ 異方性のクロスオーバー点を表すホッピング変数である。パターンの分岐構造も異方性の強い図1(a)と1(f)の側枝形成型パターンから異方性の弱い図1(b)-(e)の先端分岐型パターンに変化している。そしてDLAパターンに似た不規則な枝分かれ構造が図1(d)に見られる。

ホッピング変数 γ_c を求めるため、以下に示す方法によってパターンの異方性を測定した。1個のパターンを2本の直線 $x=\pm y$ で4個に分割し、 $\langle 10 \rangle$ 方向に沿った回転半径 $k_{10\parallel}$ と $k_{10\perp}$ を4個の部分の平均として求めた。また同じパターンを $x=y=0$ の2本の直線でも分割し $\langle 11 \rangle$ 方向の回転半径 $k_{11\parallel}$ と $k_{11\perp}$ も求めた。パターン異方性は $\alpha \equiv (k_{11\parallel} - k_{10\perp}) / (k_{11\perp} + k_{10\parallel})$

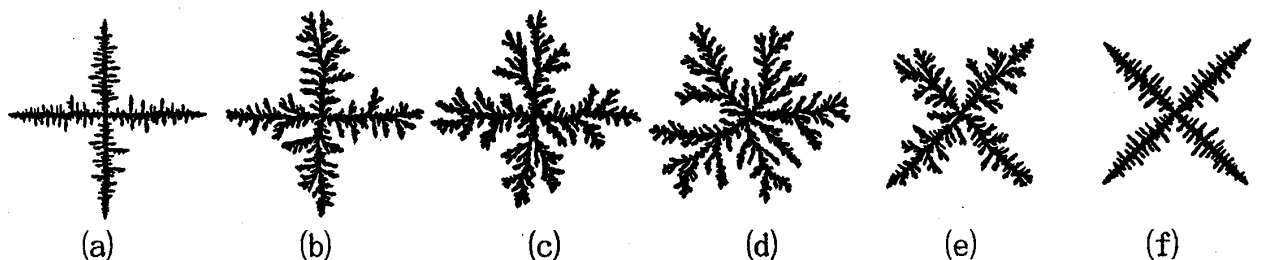


図1. シミュレーションで得られた半径600格子長の典型的なパターン。ホッピング変数は $\gamma=(a) 0.05$, $(b) 0.175$, $(c) 0.2$, $(d) 0.23$, $(e) 0.3$, $(f) 0.6$ である。

の定義から計算した。ここで、 $k_{10\parallel}$ と $k_{10\perp}$ ($k_{11\parallel}$ と $k_{11\perp}$) は $\langle 10 \rangle$ 樹枝状 ($\langle 11 \rangle$ 樹枝状) パターンにおける主幹と側枝の特徴的な長さを表している。前述のパターン図1 (a) - (f) の成長とともに回転半径の変化していく様子を、図2 (a) - (f) では20標本の平均値について $k_{10\perp}$ 対 $k_{10\parallel}$ 面上に描いている。ただし、図2 (d) は粒子数 $N=215,000$ の40標本を用いている。異方性が $\langle 10 \rangle$ と $\langle 11 \rangle$ パターンではそれぞれ $0 < \alpha < 1$ と $-1 < \alpha < 0$ を示している。この結果 $m=5$, $\tau=10$ に関して $\alpha=0$ となる γ の値として $\gamma_c=0.233 \pm 0.005$ が得られた。従って、図1 (d) は異方性のクロスオーバーパターンを表している。

通常DLAパターンの200標本の結果が図2 (g) で描かれている。パターン異方性は $N=54,000$ で $\alpha=0.190 \pm 0.009$ を示している。この曲線を $k_{10\perp}=B_0 N^{A_0}$ と $k_{11\perp}=B_1 N^{A_1}$ とおくと、 $A_0=0.564$, $B_0=0.185$, $A_1=0.621$, $B_1=0.145$ の値が得られた。これは通常DLAが常に $\langle 10 \rangle$ 異方性を持ち、 N の増加とともに $\langle 10 \rangle$ 異方性が増加することを示している。この結果は巨大なDLAパターンの研究結果³⁾と定性的に一致している。この解析から $\alpha=0.5$ の通常DLAパターンを得るには、 $N > 10^{10}$ の粒子数が必要であることが導かれる。拡散場からパターン先端に到着する粒子の確率は、側面よりも前面の方が大きいことは明かである⁹⁾。従って、粒子吸着後に表面拡散機構のない2次元正方格子上的DLAは、 $\langle 10 \rangle$ 異方性を生じる前面成長型の成長機構を有しているとみなされる。

4. スケーリング指数

これまでに得られたパターンのスケーリング特性を、有限領域におけるスケーリング解析の方法¹⁰⁾を用いて調べた。2個の指数 $\nu_{\parallel}$ と $\nu_{\perp}$ は $k_{\parallel} \sim N^{\nu_{\parallel}}$ と $k_{\perp} \sim N^{\nu_{\perp}}$ の関係から求められた。

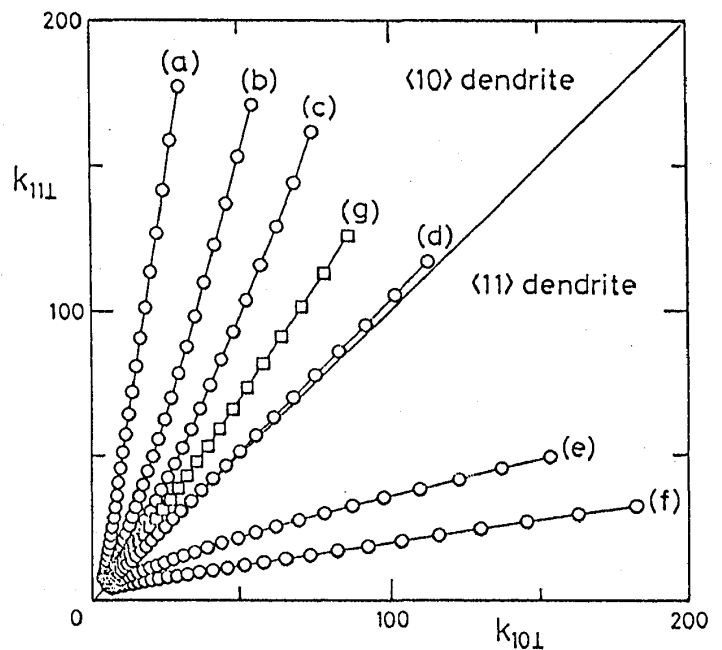


図2. パターン成長による異方性の変化。記号 (a) - (f) は図1に対応し、(g) は通常DLAである。粒子数 $N=10^3 \times 2^{i/4}$ ($i=0, 1, 2, \dots$) のプロット。パターン異方性は $(\alpha, i) =$ (a) (0.71, 27), (b) (0.51, 30), (c) (0.37, 31), (d) (0.02, 31), (e) (-0.51, 29), (f) (-0.70, 28), (g) (0.19, 23) である。

この結果は α の関数として図3 (a)に $\nu_{\parallel}$ は○、 $\nu_{\perp}$ は●で示してある。ここで、 $\alpha > 0$ の領域では $k_{10\parallel}$ と $k_{10\perp}$ のデータ、 $\alpha < 0$ の領域では $k_{11\parallel}$ と $k_{11\perp}$ のデータが用いられている。クロスオーバーパターン $\alpha \sim 0$ は誤差の範囲内で $\nu_{\parallel} = \nu_{\perp}$ を示していることから、図1 (d)は自己相似構造を持つことがわかる。一方、他の異方的パターンと、□と■で示してある通常DLAは主幹と側枝の成長を特徴づける指数が $\nu_{\parallel} > \nu_{\perp}$ の関係にある自己アフィン構造¹¹⁾を持っていることがわかる。

5. フラクタル次元

パターン領域内で定義された上記スケーリング指数を用いて、フラクタル次元を $D = 1 + (1 - \nu_{\parallel}) / \nu_{\perp}$ の関係から求めることができる¹⁰⁾。

これは、異方的に成長しているパターンにもフラクタル次元が求められるように考えられたものである。一方、一般に使われているフラクタル次元 d_f はパターンに垂直な軸の回りの回転半径の指数から求められている。従って d_f は、全空間に対してパターンの成長を特徴づける次元となっている。以上のことから明らかなように次元 D は d_f より大きな値となり、このことは図3 (b)においても示されている。しかしながら、クロスオーバーパターンに対するフラクタル次元は $D = 1.715 \pm 0.010$ となり、極大値をとっている $d_f = 1.716 \pm 0.03$ と見事に一致している。この結果はクロスオーバーパターンが全空間に均一に広がったパターンであることを明らかにしている。

6. 不規則先端分岐成長

以上の $m = 5$ 、 $\tau = 10$ で得られた結果から、クロスオーバーパターンが等方的($\alpha \sim 0$)で空間的に均一($D = d_f \sim 1.716$)なそして自己相似構造($\nu_{\parallel} = \nu_{\perp}$)を持つDLAであると結論する

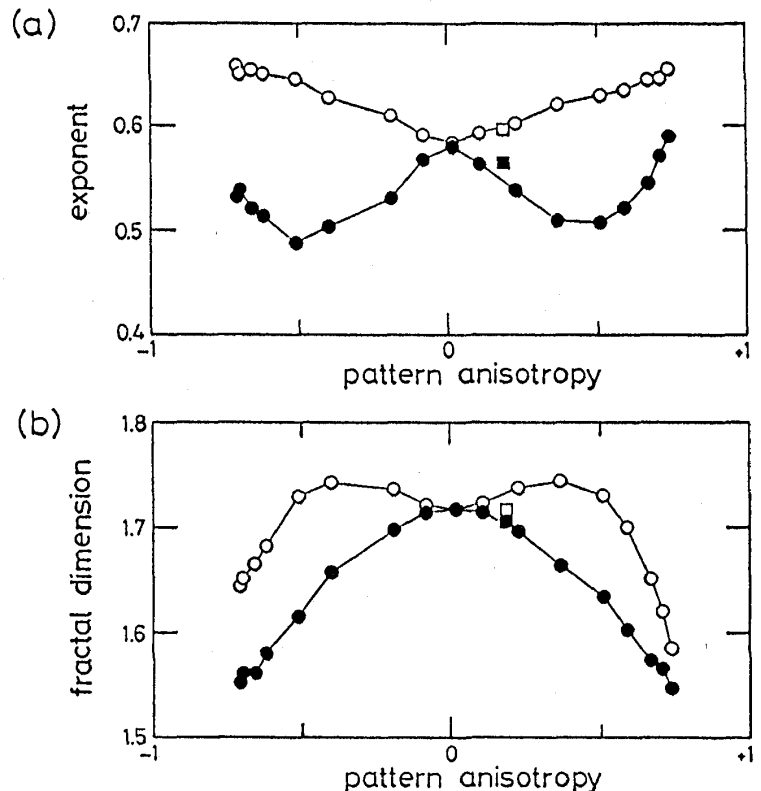


図3. (a) スケーリング指数 $\nu_{\parallel}$ (○) と $\nu_{\perp}$ (●) と (b) フラクタル次元 D (○) と d_f (●) が $m = 1$ 、 $\tau = 10$ についてパターン異方性 α の関数で示されている。通常DLAは□と■で示してある。

ことができる。さらに、図1 (d) のクロスオーバーパターンの構造はノイズによる不規則な先端分岐成長によって作られていると理解することができる。なぜなら、 $m=100$ のノイズの少ない条件でのクロスオーバー領域では2つの異方性の混合されたパターンが現れ、DLAパターンにはならないことがシミュレーションによって示されるからである。従って、異方性を生み出す表面拡散やキンク点効果が存在しても、適当なノイズのもとでの不規則先端分岐成長によって、等方的で空間的に均一なDLAパターンが成長すると結論することができる。以上の結果は表1のkink-on DLAの欄にまとめてある。

7. 考察I : kink-off DLA

不規則先端分岐成長について異なる観点から議論してみる。ブラウン粒子が原子や分子の集合体のクラスターである場合を想定してみる。スパッター蒸着¹²⁾ はこのような場合に相当すると思われる。このような場合、表面ポテンシャルに由来する全ての効果は無視できるものと考えられる。すなわち、2次元核生成、異方的なホッピング過程、そしてキンク点の効果である。しかしながら、このような粒子はその運動エネルギーを失うまで表面に沿って表面拡散を行うであろう。対応するモデルとして、 $m=\gamma=1$ の条件、キンク点効果は無視し、全ての表面拡散粒子に τ 回の表面拡散を仮定してシミュレーションを行った。このモデルは $\tau=0$ のとき通常DLAと同等となる。しかし、 $\tau=10$ の場合図4 (a) に示すように、 $N=128,000$ の200標本に対して $\alpha=0.009\pm0.010$ を示す等方的なパターンが成長する。これはパターン先端に吸着した粒子が表面拡散することによって、ホットな表面とスクリーンされた表面とを任意に選んで成長するためと理解される。このような機構の不規則先端分岐成長によって作られたパターンは、表1のkink-off DLAの欄に示すように、均一で自己相似なDLAパターンを作っている。

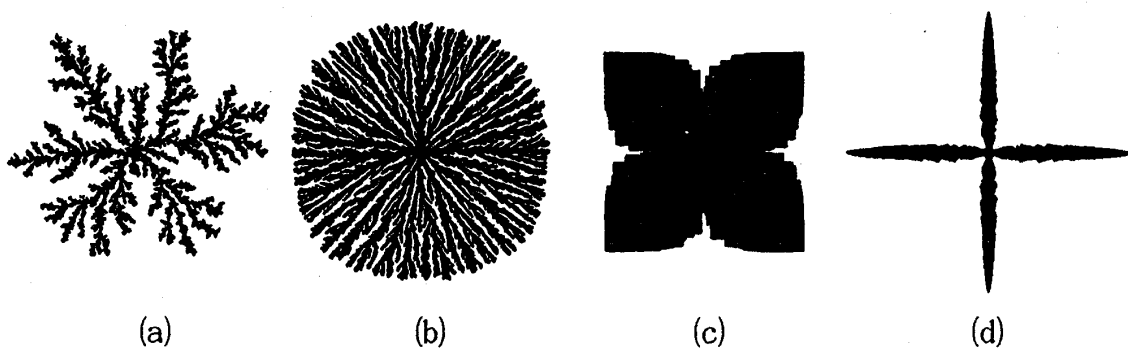


図4. 典型的なパターンの例。(a) kink-off DLA、(b) dense radial pattern、(c) hopper crystal、(d) tip-stable dendrite。パターン半径は(a) (b) が600格子長、(c) (d) は400格子長である。

8. 考察II: off-lattice DLA

無格子の2次元面で作られるoff-lattice DLA⁴⁾についても同様の解析を行った。粒子数 $N=27,000$ のパターン200個の平均値は、等方性を表す $\alpha=-0.002\pm0.011$ となった。そのほかの量も表1に示すように空間的に均一で自己相似なDLAとなることを表している。規定された軸のないこのモデルでは、ホットな先端が乱雑に飛来するブラウン粒子に応じてその前面あるいは側面を不規則に伸ばす、不規則先端分岐成長であると理解される。

9. 考察III: dense radial pattern

均一なパターンを作るためには不規則な先端分岐成長が重要であることが、次のようなシミュレーションによっても示される。拡散場におけるブラウン粒子の運動に中心に向かうドリフトを加えて成長させたのが図4 (b)に示す、中心から放射状に成長し外形が円形になるパターン^{13,14)}である。このシミュレーションでは拡散場のブラウン運動は無格子で行い、ブラウン運動による飛距離とドリフトによる飛距離を4対1にしている。一方、パターン成長は正方格子の上で行い、吸着後の表面拡散運動は図1 (d)と同じ $m=5$, $\tau=10$, $\gamma=0.23$ の条件である。このようにパターン先端の前面と側面がノイズによって不規則に伸びる不規則先端分岐成長機構が、拡散場のドリフト効果によって均一に放射状に成長するパターンを作り出している。このパターンの特徴を表す量は $\alpha\sim 0.02$, $\nu_{\parallel}\cong\nu_{\perp}\sim 0.52$, $D\cong df\sim 1.93$ となっている。

10. 考察IV: crystal pattern

最初のモデルで $m=100$ のノイズの少ない場合に得られたパターンを図4 (c) (d)に示す。表面拡散回数 $\tau=10^4$ 、ホッピング変数 $\gamma=1$ の図4 (c)の成長過程は、ファセット面上の

表1. 種々のDLAモデルを特徴づける量。回転半径から得られるフラクタル次元 df 、

パターン領域内のフラクタル次元 D 、主幹の指数 $\nu_{\parallel}$ 、側枝の指数 $\nu_{\perp}$ 、パターン異方性 α 。

モデル	df	D	$\nu_{\parallel}$	$\nu_{\perp}$	α
kink-on DLA	1.716 ± 0.003	1.715 ± 0.010	0.585 ± 0.002	0.581 ± 0.005	0.016 ± 0.014
kink-off DLA	1.716 ± 0.002	1.712 ± 0.010	0.582 ± 0.002	0.588 ± 0.005	0.009 ± 0.010
off-lattice DLA	1.714 ± 0.002	1.711 ± 0.009	0.582 ± 0.002	0.588 ± 0.004	-0.002 ± 0.011
Witten-Sander DLA	1.705 ± 0.002	1.716 ± 0.007	0.596 ± 0.002	0.564 ± 0.002	0.190 ± 0.009

2次元核生成機構とステップ成長機構で特徴づけられる側面成長である。パターン成長の初期過程 $N < 4\tau$ では正方形のレギュラーな形をとるが、その後図に見るように巨大なステップを持った骸晶に変化していく。先端が安定に成長していく図4(d)は $\tau = 100$ 、 $\gamma = 10^{-5}$ で作られたパターンである。先端前面がキンク点で覆われた荒れた表面を持っており、後部表面は不安定かして側枝を形成していく。前者は界面上の成長機構が形態を支配する界面律速成長、界面の荒れた後者の場合は拡散場が形態を支配する拡散律速成長として知られている結晶成長の典型的な形態に酷似している。以上の結果はこのモデルが現実の結晶成長と密接な関係にあることを指摘している。

11. さいごに

主幹と側枝が区別されない不規則先端分岐成長が等方的DLAを作ることを見てきた。拡散場、表面拡散、ノイズ、ドリフトが絡み合って多彩な形態を作り出している。この拡散場における形態形成の問題が今後どのように整理され理解されるのか、また不規則先端分岐の成長機構とフラクタル次元がどのように結ばれるのか、さまざまな問題が残されている。

文献

- 1) T.A.Witten and L.M.Sander, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400 (1981).
- 2) R.C.Ball and R.M.Brady, J. Phys. A **18**, L809 (1985).
- 3) P.Meakin, R.C.Ball, P.Ramanlal, and L.M.Sander, Phys. Rev. A **35**, 5233 (1987).
- 4) P.Meakin and L.M.Sander, Phys. Rev. Lett. **54**, 2053 (1985).
- 5) M.Matsushita, M.Sano, Y.Hayakawa, H.Honjo, and Y.Sawada, Phys. Rev. Lett. **53**, 286 (1984).
- 6) G.Daccord, J.Nittmann, and H.E.Stanley, Phys. Rev. Lett. **56**, 336 (1986).
- 7) H.Honjo, S.Ohta, and M.Matsushita, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2487 (1986).
- 8) J.Nittmann and H.E.Stanley, Nature **321**, 663 (1986).
- 9) J.-P.Eckmann, P.Meakin, I.Procaccia, and R.Zeitak, Phys. Rev. Lett. **65**, 52 (1990).
- 10) P.Meakin and F.Family, Phys. Rev. A **34**, 2558 (1986).
- 11) B.B.Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature (Freeman, San Francisco, 1982).
- 12) W.T.Elam, S.A.Wolf, J.Sprague, D.U.Gubser, D.Van Vechten, G.L.Barz, Jr., and P.Meakin, Phys. Rev. Lett. **54**, 701 (1985).
- 13) Y.Sawada, A.Dougherty, and J.P.Gollub, Phys. Rev. Lett. **56**, 1260 (1986).
- 14) D.Grier, E.Ben-Jacob, R.Clarke, and L.M.Sander, Phys. Rev. Lett. **56**, 1264 (1986).