

3. 格子気体模型による結晶形のシミュレーション

慶大理工 斎藤幸夫、植田毅

1. 序

結晶の形は大きく分けて平衡形と成長形に分類される。平衡形は結晶がまわりの気相と平衡状態にある時実現され、界面のラフニング相転移が結晶形のファセット転移をもたらすという点に興味を持たれている。一方、まわりの気相が過飽和となり結晶が成長する時には、界面の不安定性が生じて、多様で美しい成長形を生じる。

これまで平衡形を理解する際には、結晶のみを考えてそれをミクロに取扱い、成長形に関しては気相等の環境相を主として考え、それもマクロな拡散場として扱うことが行なわれていた。つまり、平衡形を考えるとときには結晶のoverhangを無視したSolid-on-Solid模型がこれまでよく用いられてきたが、これでは単調に変化する外形は扱えても、樹枝状結晶のような複雑な構造は扱えない。一方拡散場をミクロに扱ったものとしては拡散律則の凝集(DLA)模型があるが、そこでは蒸発過程が考慮されていないため平衡形が存在しない。そこで、以下に一つの新しいモデルを提唱し、結晶も環境相(つまり気相)も両方ともミクロに扱って、平衡形から成長形への推移を連続的かつ統一的に調べる試みを述べる。

2. 模型

蒸気相と共存している結晶を表現するモデルとして、もっとも簡単な格子気体模型を考える。空間は全部で Ω 個の格子点に切られており、各格子点には3つの状態が可能であるとする。つまり、それが固体原子に占められているか、気体原子がいるか、何もいないかの3通りである(図1)。

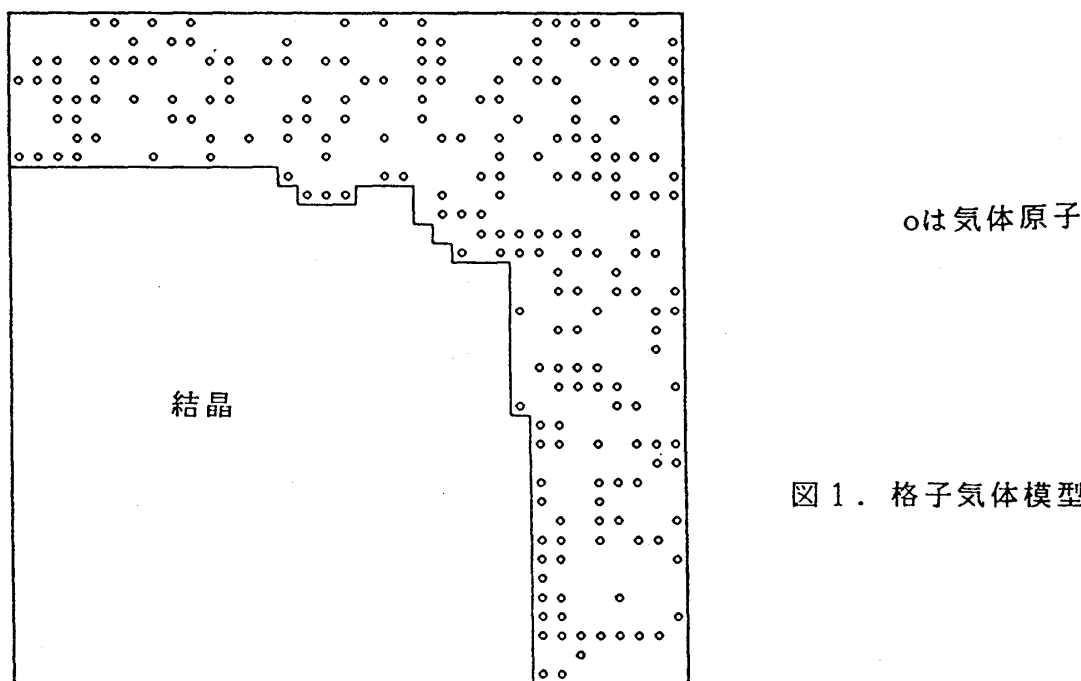


図1. 格子気体模型

固体原子 1 個には、エネルギーの下がり $\mu_c(<0)$ が伴っており、これは結晶化の駆動力を与える。それに対し、気体原子はエネルギーを持たないが、空格子と位置を交換してエントロピーを生じる。結晶表面の表面張力は、固体-固体の最近接結合が 1 つ切れた時の $2J(>0)$ のエネルギー上昇と界面のエントロピーの和として与えられ、それが平衡形として表現されることとなる。秩序変数として i -格子点が固体原子に占められれば値 +1 を取り、それ以外なら 0 となる変数 C_i を定義する。全ハミルトニアンを、 C_i で表現すれば

$$H = \mu_c \sum_{i=1}^{\Omega} C_i + 2J \sum_{\langle ij \rangle} \{ C_i(1-C_j) + (1-C_i)C_j \} \quad (1)$$

となる。右辺第 1 項は全格子点にわたる和であり、第 2 項目は最近接ボンドに関する和である。秩序変数を $C_i (=0 \text{ 又は } 1)$ から $S_i = 2C_i - 1 (= \pm 1)$ へと変換すると、系のハミルトニアンは

$$H = \mu_c/2 \sum S_i - J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + N(zJ - \mu_c) \quad (2)$$

となり、強磁性イジング模型と等価になる。このことから、温度 T での平衡形はイジング模型のそれと相似であると推定される。モンテカルロ法によるシミュレーションを行なって、このことを以下で確かめる。

更に平衡時の結晶サイズは自由エネルギーから決定される。十分低温で結晶中に空格子点が入り込まなければ、結晶相に対してはエントロピー考える必要がなく、原子数 N_c 個の結晶のバルク(自由)エネルギーは $\mu_c N_c$ となる。一方、気体原子 N_g 個は残りのサイト $\Omega_g = \Omega - N_c$ 中に相互作用なしで完全に不規則に分布しているので、エントロピー $S_g = k \ln[\Omega_g! / N_g! (\Omega_g - N_g)!]$ を生ずる。最後に、結晶界面の自由エネルギーはその方位に依っており $\gamma(\theta)$ と書けるが、ハミルトニアンがイジング模型と等しいことよりイジング模型のそれに合致すると考えられる。特に 2 次元系の平衡形ならば、界面自由エネルギーは界面の長さ l または $\sqrt{N_c}$ に比例する。そこで、界面の表面自由エネルギー密度 $\bar{\sigma} = N_c^{-1/2} \int_0 \gamma(\theta(s)) ds$ はサイズに依らない定数となる。結局、全自由エネルギーは

$$F = \mu_c N_c + \bar{\sigma} N_c^{1/2} - TS_g(N_c) \quad (3)$$

とまとめられる。格子点の総数 Ω 、原子総数 $N = N_c + N_g$ を一定としたとき、平衡状態での結晶の大きさ N_c は、 F の極値条件 $\partial F / \partial N_c = 0$ より、

$$\Delta\mu = \mu_g - \mu_c = \bar{\sigma}(T) / 2\sqrt{N_c} \quad (4)$$

を満たすように定まる。ここで気体の化学ポテンシャル μ_g は気体密度 $n_g = N_g / \Omega_g$ を用いて、

$$\mu_g = T \partial S_g / \partial N_c = -kT \ln \left(\frac{\Omega - N_c}{N - N_c} \right) = kT \ln n_g$$

と定義されており、やはり N_c の関数である。

3. シミュレーション法

温度 T での形を調べるために、モンテカルロ・シミュレーションを行う。その際考えるべき過程は、気体原子の拡散と、気体-固体間の凝縮、蒸発である。任意の原子を取り上げ、それが固体の表面原子ならば、蒸発して気体原子に変わった場合のエネルギー変化 ΔE を計算し、実際に蒸発させるかどうかを、ボルツマン因子 $\exp(-\Delta E/kT)$ に比例した遷移確率により決定する。逆に気体原子を選択したならば、先ず最近接位置に拡散して、そこが固体原子に隣接していれば、凝縮によるエネルギー変化 $\Delta E'$ から決まるボルツマン因子 $\exp(-\Delta E'/kT)$ に比例した遷移確率に従って、固体状態に変化させる。

このシミュレーションを閉じた系（全体積 Ω = 一定、全原子数 N = 一定）で行えば、結晶の平衡形が実現される。一方、気相の密度を平衡密度より上げて過飽和状態を実現し、全体積及び全原子数を増やしながらしミュレーションを行えば、成長形が実現されよう。以下2次元系について、平衡形、成長形のシミュレーション結果を示す。

4. 平衡形

先ず、基礎的な平衡形についての結果を報告する。駆動力 μ_c と温度 T を種々変え、箱の大きさ Ω および原子総数 N を一定にした閉じた系のシミュレーションを行なった。例えば、温度を $kT/J=0.6$ に固定し、 μ_c を変えると結晶の形は図2のようになる。ここで、対応する2次元イジング模型の相転移温度は $kT_c/J=2.27$ である。 μ_c の変化により大きさは変わるけれど、形はイジング模型の厳密解(実線)と一致していることが分かる。シミュレーションから得られた大きさ N_c を μ_c/kT に対してプロットすると、図3の様になる。

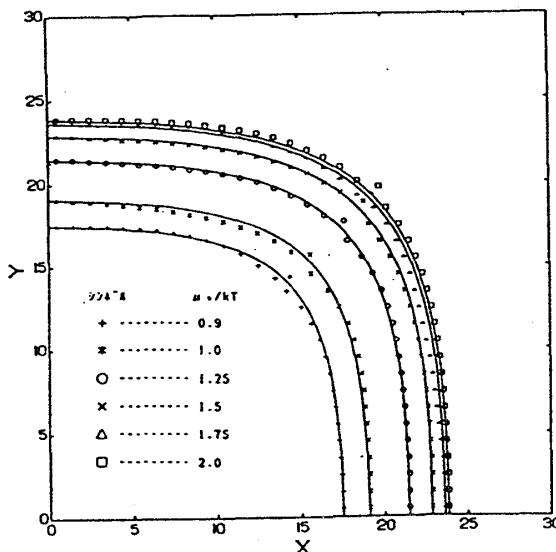


図2. 温度 $kT/J=0.6$ での2次元結晶の平衡形。シミュレーション結果（シンボル）は様々な化学ポテンシャル μ_c でイジングの厳密解（実線）と良い一致を示す。

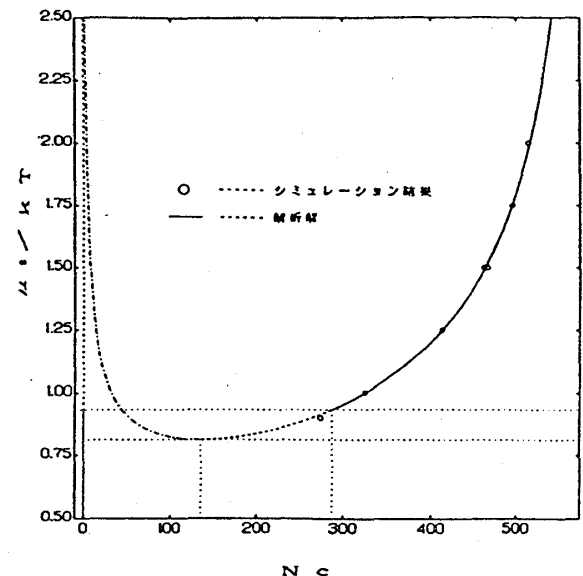


図3. 平衡形の大きさ N_c の化学ポテンシャル μ_c 変化。温度は $kT/J=0.6$ 。

一方理論的には μ_c と N_c との関係は(4)式で決まっており、変形すると

$$-\frac{\mu_c}{kT} = -\ln \frac{N - N_c}{\Omega - N_c} + \frac{\bar{\sigma}}{2kT\sqrt{N_c}} = f(N_c)$$

となるが、それは図3上に実線で示されている。ここで $\bar{\sigma}$ はイジング模型の厳密解から数値的に求められる。図3はシミュレーション結果が理論解とよく合致することを示している。この大きさは、結局結晶の臨界核のサイズである。

5. 成長形

平衡形のシミュレーションから結晶の周りの気体の平均密度 $n_{g,eq}$ がわかるが、密度を増して過飽和条件を実現すれば結晶は成長する。結晶から遠く離れた点での過飽和度は等方的であると期待されるので、ここでは円環上での気体密度を一定にしながらシミュレーションを行なった。結晶が成長するにつれて、この密度一定の円環部分を遠ざけていく。図4には円環部分の密度を0.5に保った場合の予備的なシミュレーション結果を示す。

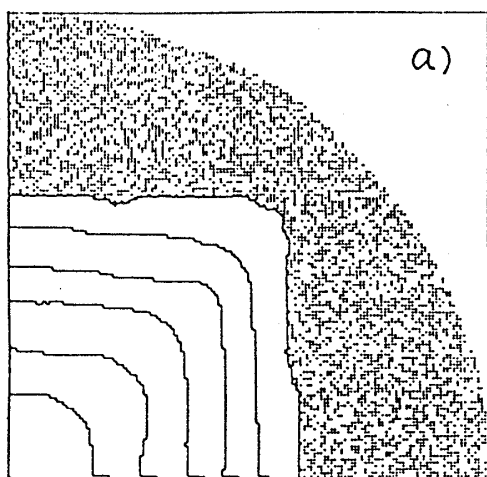
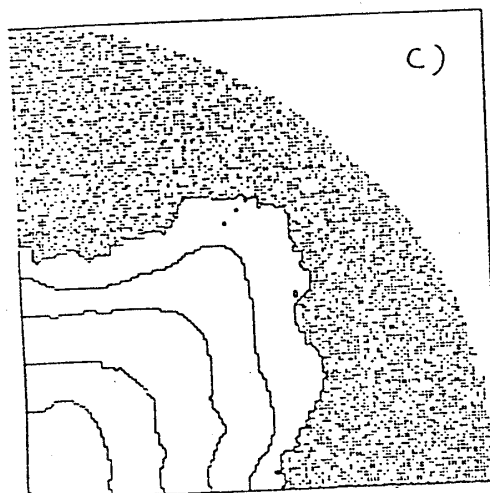
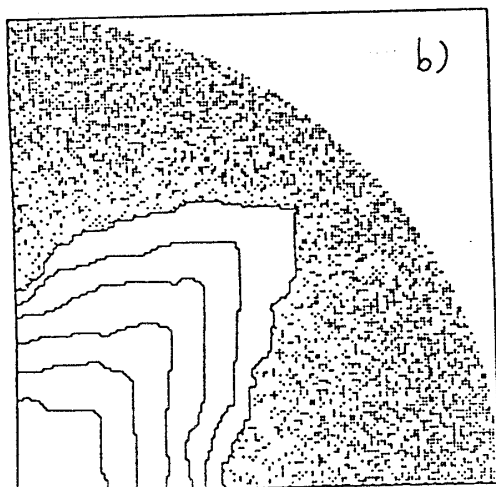


図4. 過飽和度を上げた時の成長形. 周辺部での気体密度は $n_g=0.5$ であり、固体の温度、化学ポテンシャルは夫々

- a) $kT/J=0.6$, $\mu_c/J=-0.3$,
- b) $kT/J=0.6$, $\mu_c/J=-0.6$,
- c) $kT/J=1.2$, $\mu_c/J=-0.6$ である.



$kT/J=0.6, \mu_c/J=-0.3$ の場合には、平衡密度は $n_{g,eq}=0.46$ であり、過飽和度は小さい。このとき成長は十分にゆっくりで、多角形を保っている(図4a)。ところが $\mu_c/J=-0.6$ にすると、平均密度が $n_{g,eq}=0.18$ に下がるので、過飽和度が大きくなる。従って成長は早くなり、また角が飛び出した骸晶に移行しつつある。(図4b)。ここで温度を $kT/J=1.2$ と倍に上げると、平衡密度は $n_{g,eq}=0.40$ に上がって過飽和度は減るが、界面張力の異方性が非常に弱くなって Mullins-Sekerka不安定性を起こすようである。(図4c)。そのほか低温でももっと $|\mu_c|/kT$ を大きくすると、樹枝状やがてはフラクタルな構造へと変化していく。詳しい解析については、進行中である。