

結合写像格子における樹枝状形態の相図

大瀧，昌子

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

本庄，春雄

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

坂口，英継

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16592>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 22 (2), pp.177-181, 2000-09. 九州大学大学院総合理工学
府

バージョン：

権利関係：



結合写像格子における樹枝状形態の相図

大瀧昌子*・本庄春雄**・坂口英継**

(平成12年6月4日 受理)

Phase diagram of dendrite in a coupled map lattice model

Masako OHTAKI*, Haruo HONJO** and Hidetsugu SAKAGUCHI**

We have newly simulated a coupled map lattice model of melt growth including surface tension. This model has four parameters. We show the global phase diagram of various patterns and discuss the behaviors of them changing the parameters. The relation between tip velocity and tip curvature of simulated needle crystal coincides with experimental result.

1. 序

過飽和状態や過冷却状態から成長する結晶は、系の過飽和度・過冷却度で表される非平衡度や結晶の異方性を変化させることによって形態が変化することが知られている。このような結晶形態は成長形と呼ばれ、多様な形態をなす。成長を律速しているのがどのような過程であるかによって大きく形態は異なる¹⁾。系の非平衡度が大きくなると場の拡散が支配的（拡散律速）になり、成長形は樹枝状形態（dendrite）をなすことが知られている（Fig. 1）。dendrite は先端が安定した放物界面を持つ対称性の優れた主幹を持ち、後方界面が不安定化して造りだす側枝を持つ。成長形の形態決定は熱平衡状態のもとでの平衡形と異なり自由エネルギーが最小の状態をとらない。このような場合の形態決定の物理的解明は本研究の大きな目標の一つである。

また同様な現象は結晶成長分野に限らず、dendrite は拡散場中で出現する形態形成として捉えることができる²⁾。拡散場中に現れる形態はその特徴に合わせて大きく DLA (Diffusion-limited Aggregation), DBM (Dense branching Morphology), dendrite, の 3 つに分類することができる。DLA は特徴的な長さスケールを持たないフラクタル構造をなし、枝の先端は不安定で分岐を繰り返しながら成長する。空間次元が 2 次元の場合はフラクタル次元は約 1.71 である。DBM は DLA よりも密集した枝分岐構造を持ち、安定した包絡界面を持つ。dendrite は上で述べたように主幹と無数の側枝を持つ構造を持ち、全体として樹枝状になっている。また DLA と異なり側枝の間隔や先端の曲率半径などに特徴的な長さスケールを持つ。また系の非

平衡度や異方性を変化させると三つのパターンの間で遷移することが知られている。

このような系の非平衡度や異方性の変化にともない形態が遷移することを理解するためには統計力学的理諭が必要であると推測される。しかし形態の成長機構、形態間の遷移の物理的機構が分かっておらず、このような問題の解決のためには実験とシミュレーションの両方からの研究が必要である。本研究ではシミュレーションからのアプローチを試みており、その方法として結合写像格子（Coupled Map Lattice : CML）を用いた。これまで、dendrite に対して行われていたシミュレーション³⁾では拡散方程式などの基礎方程式を単純に離散化する方法が行われてきた。この方法では時間と容量が多く要求され、そのため dendrite の形態全体を得ることは難しく先端近傍のみの研究がなされてきた。しかし CML を用いると系の性質を各格子上で

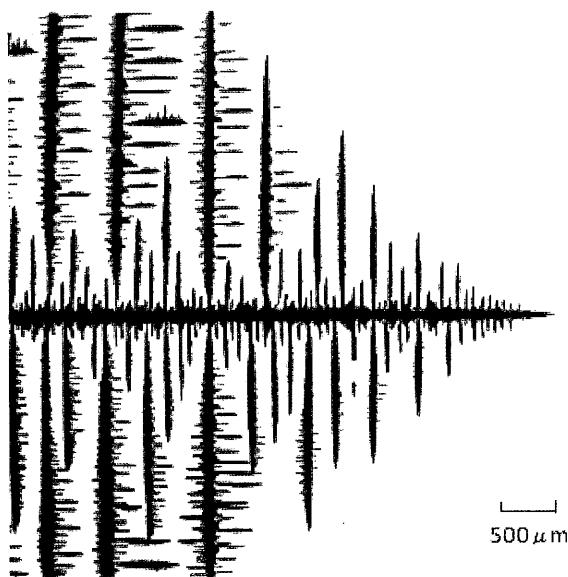


Fig. 1 Growing dendrite from an NH_4Cl solution.

*量子プロセス理工学専攻博士課程

**量子プロセス理工学専攻

の格子関数にモデル化することによって時間的、容量的にも容易に大域的な性質を議論することが可能になる^{⑤)}。一方でオーダーパラメーターなどのダイナミックスをモデル化する場合そのモデルの妥当性が問われる。

今回の報告ではモデルのパラメーター空間内で形態変化の相図を作成し、モデルの性質を議論する。またすでに知られている dendrite の先端付近の振舞いと比較することによってモデルの妥当性を議論する。

2. 基 础 方 程 式

簡単のため温度拡散が支配する融液成長を考える。融液は融点 T_M より低い温度 T_∞ に過冷却されている。界面温度は結晶化の際の潜熱により T_∞ より温度が上昇する。いま揺らぎにより界面の一部が突出した場合、突出前方は等温線の密度が高くなる。このようにして突出部前方は温度勾配が大きくなるのでここでの成長が速くなる。一方で突出部には表面張力により突出を押さえようとする作用が働く。このように拡散場で結晶が成長する時には拡散場による不安定化と表面張力による安定化が競合する。結晶が従う式は以下のようにになる^{⑥)}。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (1)$$

$$T_i = T_M(1-dK) \quad d = \frac{\gamma}{L} \quad (2)$$

$$LV_n = k_s \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_s - k_l \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_l \quad (3)$$

(1) 式は温度 T に対する拡散方程式では拡散係数である。(2) 式は界面の曲率の効果を考慮した Gibbs-Thomson の境界条件という。 T_i は界面温度である。 T_i は表面張力 γ によって融点よりも曲率に比例した分下がる。 K は界面の曲率で、 L は潜熱である。 d は長さの次元を持ち毛管長といわれ結晶化の最小スケールを与える。(3) 式は界面での熱に関する連続の式である。 V_n は界面の成長速度、 k_s 、 k_l はそれぞれ固相、液相での熱伝導率である。

次にモデル式を示すが、ここで 2 次元格子上の温度場を無次元化し各格子上での温度を $u(i, j)$ と表す。離散化した拡散方程式で拡散の過程を以下のように表す。

$$u_{n+1}(i, j) = u_n(i, j) - D \{ u_n(i+1, j) + u_n(i-1, j) + u_n(i, j+1) + u_n(i, j-1) - 4u_n(i, j) \} \quad (4)$$

次に成長の過程を以下のように表す。

$$g = 1 - d(N-3) \quad (5)$$

$$x_{n+1}(i, j) = x_n(i, j) + c_1(g - u_n(i, j)) \quad (6)$$

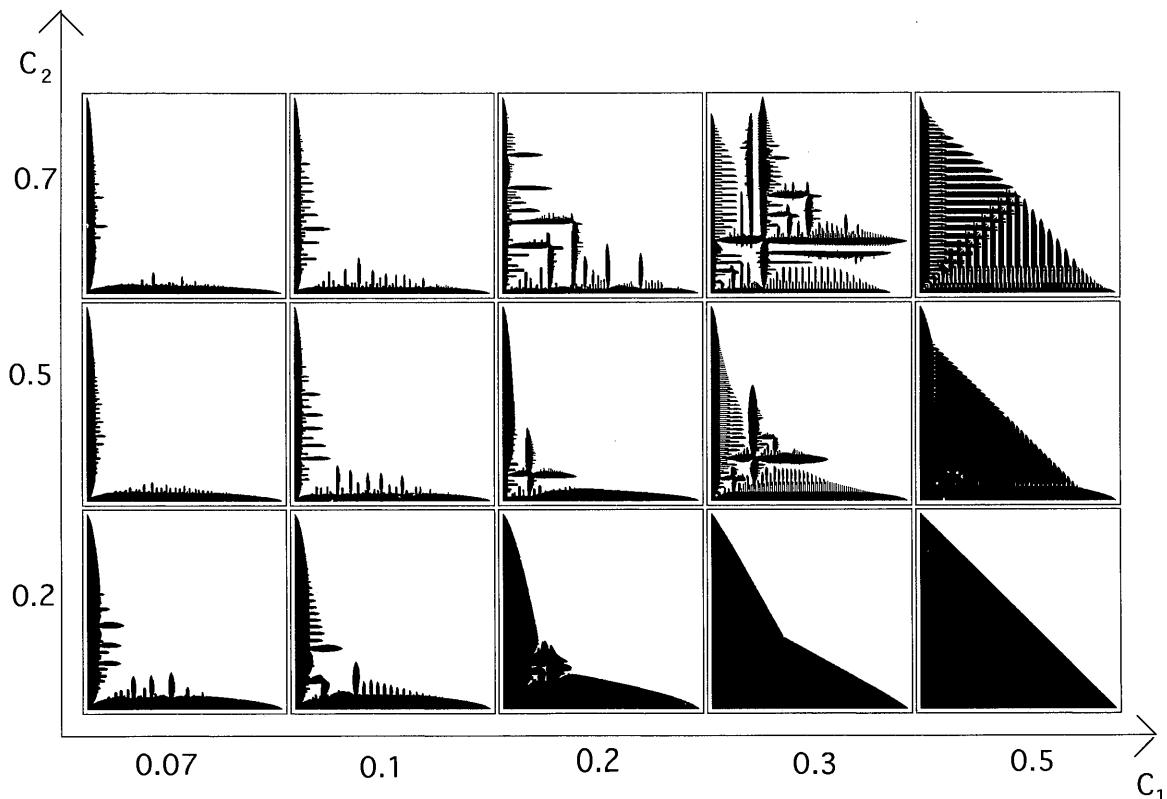


Fig. 2 Phase diagram of simulated patterns in $c_1 - c_2$ space for $d = 0.001$ and $u_\infty = 0$.

$$u_{n+1}(i, j) = u_n(i, j) + c_2(g - u_n(i, j)) \quad (7)$$

(5) 式は (2) 式の Gibbs-Thomson の境界条件に対応しており, g は界面の温度を表し, 融点温度は 1 とする ($u_M = 1$). d は毛管長に相当するパラメーターである. 曲率の効果を $N = 3$ で表現し N は格子点 (i, j) の周りの 3×3 の格子点マトリックスの中で結晶化している格子点の総和を表す⁷⁾. 第 2 項で 3 が引かれているのは結晶界面が平らな場合にマトリックス内の結晶化している格子の数が 3 だからである. (6) 式で $x(i, j)$ は閾値 1 を持つ, 各格子点の結晶化のオーダーパラメーターである. (7) 式は結晶化とともに温度上昇を表す式になっている. また c_1 は成長速度のパラメーター, c_2 は潜熱の効果のパラメーターである.

3. 相図と考察

このモデルではパラメーターは d , c_1 , c_2 と結晶界面から遠方での温度を表す u_∞ の 4 つになっている. モデルのパラメーターによる振舞いを見るため $400 \times$

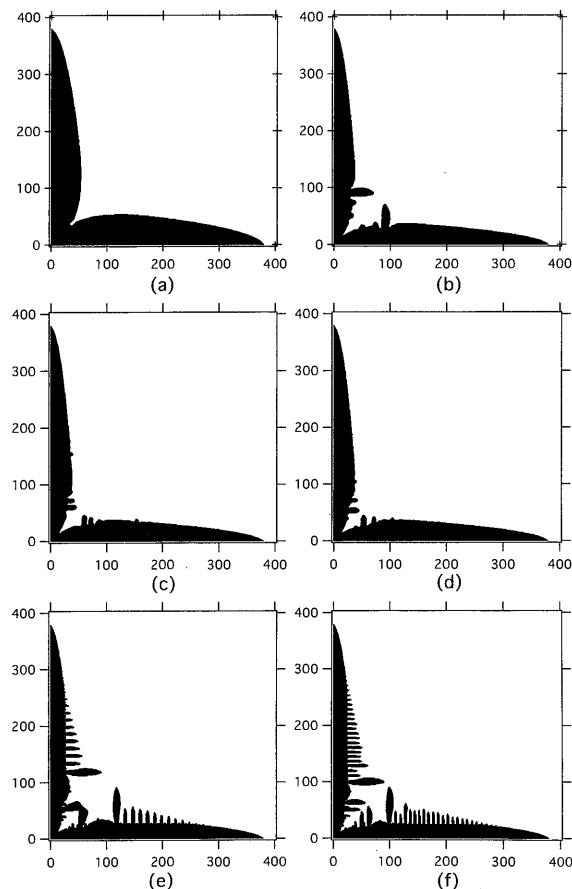


Fig. 3 Snapshot patterns growing at (a) $d = 0.1$, (b) 0.05, (c) 0.001, (d) 0.008, (e) 0.005 and (f) 0.001 for $c_1 = 0.1$, $c_2 = 0.2$ and $u_\infty = 0$.

400 の 2 次元格子上でシミュレーションを行い, パラメーター空間での相図を作成した. 得たパターンは格子の異方性を反映し 4 回対称性をなしているが, ここではその 1/4 のパターンを示す.

まず, d , u_∞ を一定 ($d = 0.005$, $u_\infty = 0$)とした $c_1 - c_2$ 空間での変化を Fig. 2 に示す. d , c_1 , c_2 は物質固有の値に相当するので, c_1 , c_2 を変えることは物質を変えることに対応する. c_2 が大きな値をとるにつれ主幹や側枝は細くなっていく. このことは次の様なプロセスが原因と考えられる. c_2 が大きいと潜熱が多く発生する. 先端付近で潜熱は一番多く発生し, 先端付近の温度場を暖める. この効果は先端速度を遅くするが, それ以上に先端以外の界面速度を遅くするため, 結果として主幹は細くなる. このことは d の定義 $d = r/L$ より, d 一定で L を大きくすることは, 表面張力 γ 大きくすることに対応するため主幹が細くなるとも解釈される.

c_1 の変化に対しては, c_1 が大きくなるにつれパターンは密集した側枝の成長がみられる. これは全体の成長速度が大きくなっているため後方界面の不安定化がすぐに助長され側枝が成長しやすくなっているためである. Fig. 2 の c_2 が一番小さく, c_1 が一番大き

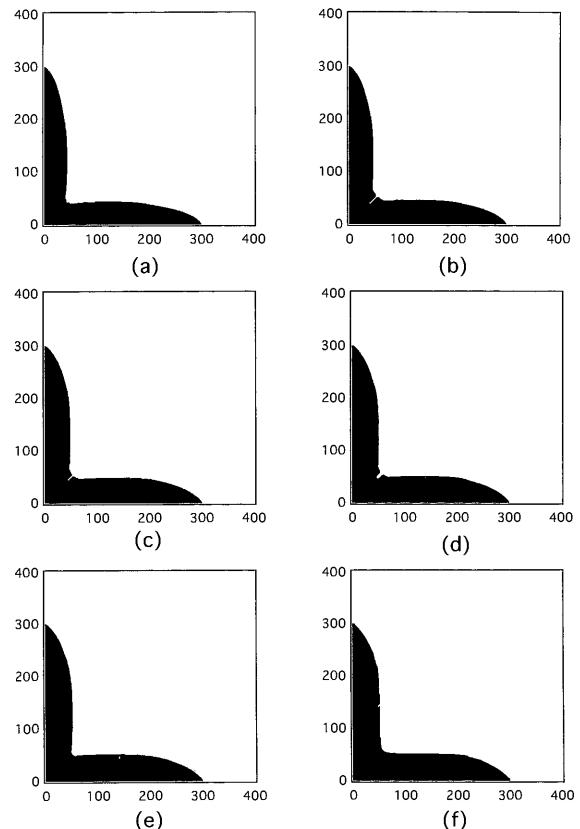


Fig. 4 Needle crystals growing at (a) $\Delta = 1$, (b) 0.9, (c) 0.8, (d) 0.7, (e) 0.6 and (f) 0.5 for $c_1 = 0.15$, $c_2 = 0.5$ and $d = 0.1$.

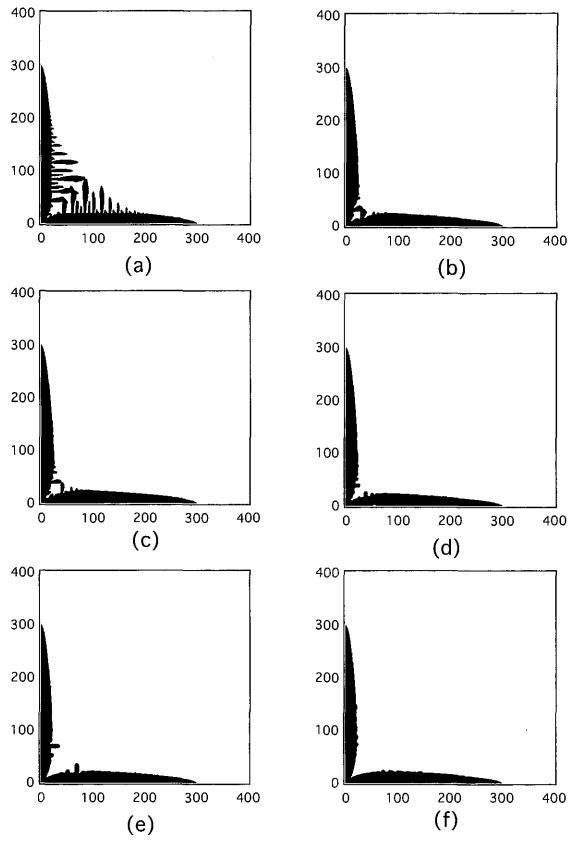


Fig. 5 Dendrites growing at (a) $\Delta = 1$, (b) 0.9, (c) 0.8, (d) 0.7, (e) 0.6 and (f) 0.5 for $c_1 = 0.3$, $c_2 = 0.5$ and $d = 0.005$.

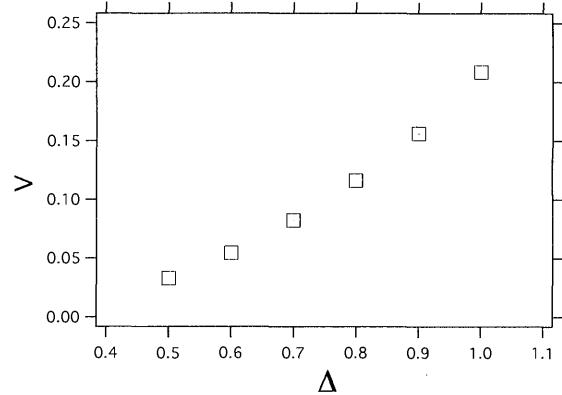


Fig. 7 V vs. Δ for $c_1 = 0.3$, $c_2 = 0.5$ and $d = 0.005$.

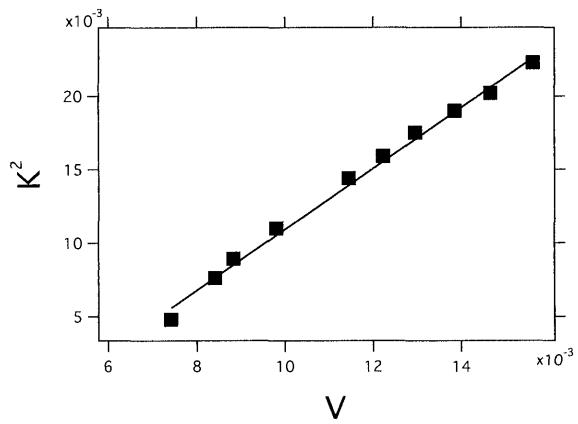


Fig. 8 V vs. K^2 for $c_1 = 0.15$, $c_2 = 0.5$ and $d = 0.1$.

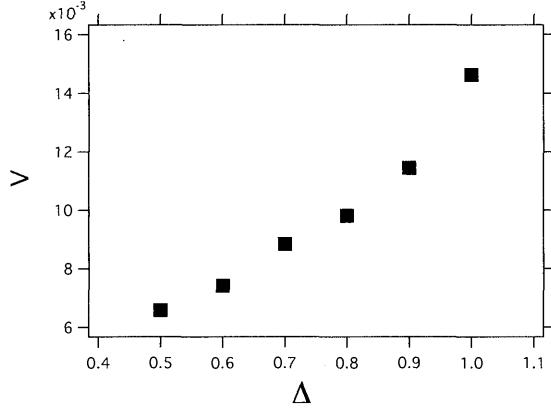


Fig. 6 V vs. Δ for $c_1 = 0.15$, $c_2 = 0.5$ and $d = 0.1$.

なパターンは c_2 の効果によって温度勾配が大きく、 c_1 の効果によって成長速度が大きい。 c_1 , c_2 とも速度が大きくなるように働くので、成長した先端のすぐ後ろの側面も成長しパターンは全体として三角形になる。

次に c_1 , c_2 , u_∞ の値を一定 ($c_1 = 0.1$, $c_2 = 0.2$, $u_\infty = 0$) とし、 d の変化に対するパターン変化を示す (Fig. 3)。 d が小さくなるにつれより細かい構造が出現する。これは d が毛管長に相当する量になっており結晶化の最小スケールを与えるためである。

最後に c_1 , c_2 , d の値を一定 ($(c_1, c_2, d) = 0.15$,

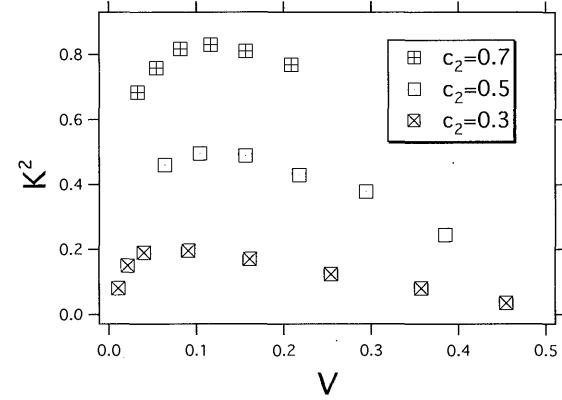


Fig. 9 V vs. K^2 for $d = 0.005$, $c_1 = 0.3$ and $c_2 = 0.3$, 0.5 and 0.7.

$0.5, 0.1)$, $(0.3, 0.5, 0.005)$ とし、 u_∞ を変化させたときのパターンを示す (Fig. 4, Fig. 5)。ここで系の非平衡度を Δ 融点と u_∞ の差 $\Delta = 1 - u_\infty$ で表し、 u_∞ の変化、つまり非平衡度の変化をみてゆく。Fig. 4 は Δ が変化しても側枝が出ない needle crystal になっており、Fig. 5 では Δ が大きくなると側枝が発達した dendrite になっている。Fig. 4, Fig. 5 それぞれについて主幹の成長速度との関係を示す (Fig. 6,

Fig. 7). **Fig. 6,** **Fig. 7** とも Δ が大きくなると V も大きくなっている。次に主幹の先端成長速度 V と先端曲率 K の関係を調べた結果を **Fig. 8,** **Fig. 9** に示す。 K はパターンの先端を放物線で fitting して得た。**Fig. 8** では実験・理論で確認されている、 $V/K^2 = \text{const.}$ をほぼ満たしている。図で V が小さな領域で $V/K^2 = \text{const}$ からずれている原因是この場合の先端形状は放物界面ではなく直線的となっているが、その界面を放物線で fitting しているからである。**Fig. 9** の方は V が大きな領域でピークが見られ、ピークを過ぎると速度と曲率の関係は逆になっている。 c_2 の値のみを変化させたものについても同様のピークがほぼ同じ速度の位置で見られる。このような現象は実験事実と一致しないが、この原因是 Δ が非常に大きな値をとると側面の成長速度も速くなり先端のすぐ後ろから側面も成長するためである。また、先端曲率半径が格子間隔と同程度まで小さくなり、シミュレーションの空間精度の限界になっているとも考えられる。

結晶化のオーダーパラメーター $x(i, j)$ を無次元化した位置と考え (7) 式を (3) 式対応させると c_1 は潜熱に反比例する量になる。このように考えるとこのモデルでは潜熱に関係するパラメーターは c_1, c_2, d の3つある。 c_1, c_2, d の個々のパラメーターの物理的意味からパターンの変化は説明することができるがそれらのパラメーター間の関係は明確でない。また側枝間隔は c_1, c_2, d のそれぞれのパラメーターを変化

させるだけで変わらざるが側枝間隔とパラメーターの関係などはまだ不明である。

4. 今後の方針

パラメーターの振る舞いや物理的意味をより明確にするためさらに詳細な相図を作成し、先端の成長速度と曲率の関係ではピークの見られなかつたパラメーターに対してより非平衡度の大きな領域で調べ、ピークが見られるかどうかの確認をする必要がある。またこ今回報告したパラメーター以外に対してピークが見られるかどうかの確認とピークとパラメーターの関係についても調べていく必要がある。さらに拡散場中での形態形成がこのような簡単なモデルで記述が可能であることをふまえ、dendrite だけでなく DLA, DBM のシミュレーションも同モデルより行い形態間の遷移の機構を明らかにしていきたい。

参考文献

- 1) Y. Saito, "Statistical Physics of Crystal Growth", World Scientific (1996).
- 2) H. Honjo and S. Ohta, Phys. Rev. A, 36, 4555 (1987).
- 3) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Muller-Krumbhaar, Phys. Rev. Lett., 58, 1541 (1987).
- 4) H. Sakaguchi, J. Phys. Soc. Jpn., 67, 96 (1998).
- 5) H. Sakaguchi and M. Ohtaki, Physica A, 272, 300 (1999).
- 6) J.S. Langer, Rev. Mod. Phys., 52, 1 (1980).
- 7) T. Vicsek, Phys. Rev. Lett., 53, 2281 (1984).