

## 結晶成長とフラクタル

解 説

松 下 貢\*

## Dendritic Crystal Growth and Self-similar Fractals

Mitsugu MATSUSHITA

## 1. はじめに

自然界にはしばしば、人工では及びもつかない美しいパターンが見られる。ただし、従来この“美しさ”は、少なくとも科学の分野では、何らかの単純な対称性を持つものに限って話題にされていたように思われる。誰しも子供の頃に一度は、虫めがねの向こうに拡がり輝く雪の結晶の美しさに魅せられたことがあるのではなかろうか。Photo. 1 には BENTLEY の雪の結晶の写真集<sup>1)</sup>からのほんの1例が示してある。比較的単純でバランスのよい6回対称性と幾分複雑な樹枝状との融合がその美しさの秘密であろうか。この写真集には何千もの雪華が掲載されており、そのパターンは多彩でどれ一つとして同じものがなく、驚くばかりである。

他方、私達の身边には一見して規則性があるようには思えないランダムなパターンが数多く見られる。山並や雲、稲妻、海岸線や河川網、地面やガラスなど固体のひび、割れ目や破断面、すすや綿ほこり等々、それらの例はさまざままで枚挙に暇がない。Photo. 2 は草か枝の化

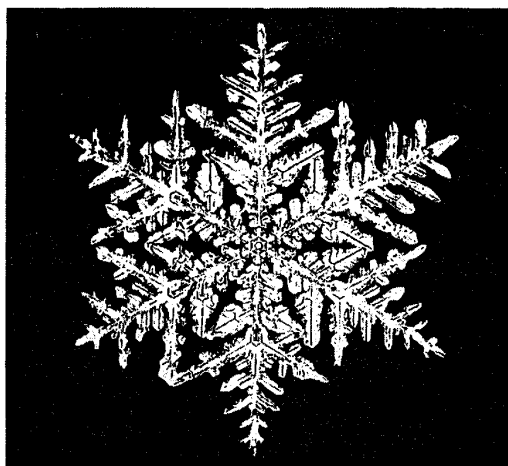


Photo. 1. A typical example of snowflakes<sup>1)</sup>.

石に見えるため模樹石という別名を持つが、実は頁岩などの節理面に  $MnO_2$  などが2次的に析出してできたしのぶ石 (Dendrites) と呼ばれるものである。

同じくほぼ2次的に成長した樹枝状結晶でありながら、Photo. 1 の雪華は多少とも対称的であり、Photo. 2 のしのぶ石は一見して単純な対称性は全く見られない。多分、前者は単結晶であり後者は多結晶であろう。しかし両者の違いには、物質や結晶形の相違を越えた、樹枝状結晶成長の本質に根差した原因があるのではなかろうか。また、Photo. 2 のしのぶ石だけでなく上に列挙した多くのランダム・パターンにも我々になじみの並進、回転対称性以外の何らかの対称性が秘められてはいないのだろうか。本稿ではこのような問題を議論してみたい。

## 2. 結晶成長

結晶成長における形態変化 (Morphological change) — 晶相変化や晶癖変化 — は古くから研究されている<sup>2)</sup>。溶液成長 (Solution growth: 例えば塩の水溶液からの成長) の際の過飽和度 (Supersaturation)  $\Delta c$ , あるいは融液成長 (Melt growth: 例えば水からの氷の成長) の際の過冷却度  $\Delta T$  を増すと結晶の外形はさまざまな形態変化を呈する。また、気相成長 (Vapor growth: 例えば空中の水蒸気からの雪の結晶の成長) では  $\Delta c$ ,  $\Delta T$  ともに制御可能であり、いっそう多彩な形態変化を示す。天空の気象は時々刻々変化し、水蒸気の  $\Delta c$ ,  $\Delta T$  はさまざまな値を取るに違いない。前述した雪の結晶の多様さはこのための晶相、晶癖変化の反映であろう。正に“雪は天からの手紙” (中谷宇吉郎) なのである<sup>2)</sup>。

$\Delta c$  あるいは  $\Delta T$  を変えた時に観察される結晶の外形の変化を2次元系で模式的に示したのが Fig. 1 である。ここで、この形態変化の原因の考察から結晶成長を大きく2種類に分類してみよう。溶液成長について説明する。 $\Delta c$  が小さい場合には溶質分子は結晶表面に到達した後、も界面上をお互いほぼ独立に動き得る。従って結晶形態

平成2年2月26日受付 (Received Feb. 26, 1990) (依頼解説)

\* 中央大学理工学部教授 理博 (Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 1-13-27 Kasuga Bunkyo-ku, Tokyo 112)

Key words: fractals; crystal growth; dendrites; diffusion-limited aggregation (DLA).

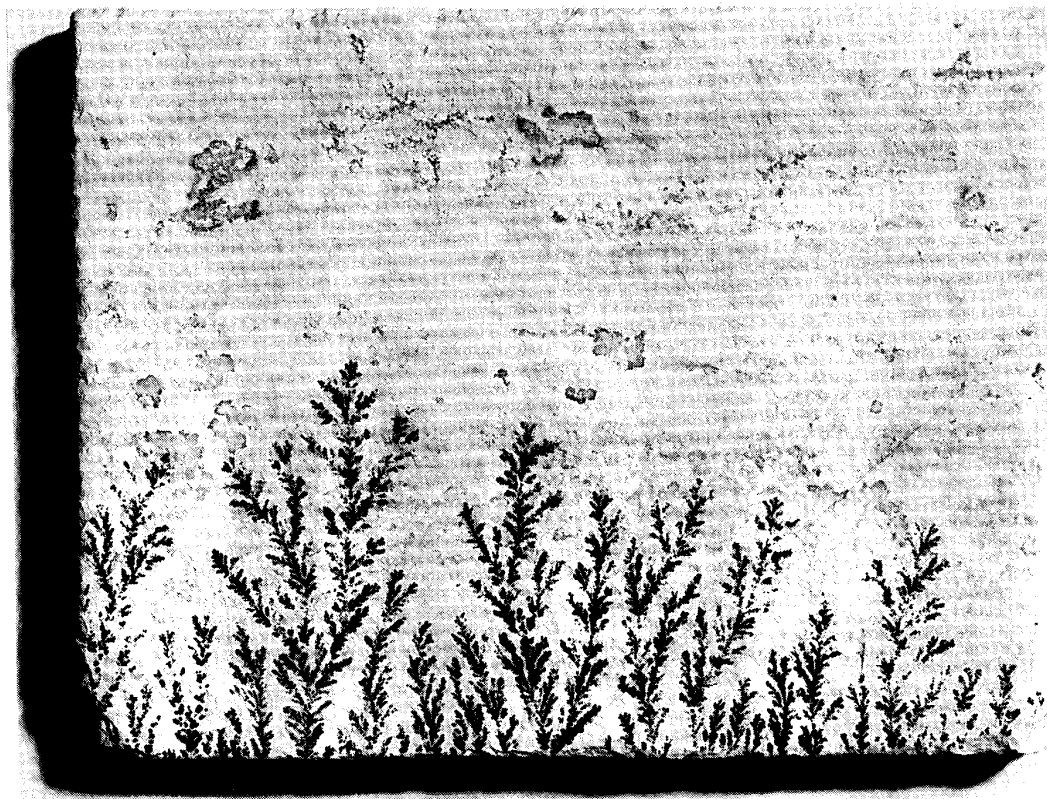


Photo. 2. A photo of natural dendrites of  $\text{MnO}_2$  grown on the cleaved surface of shale (Shinobu-ishi).

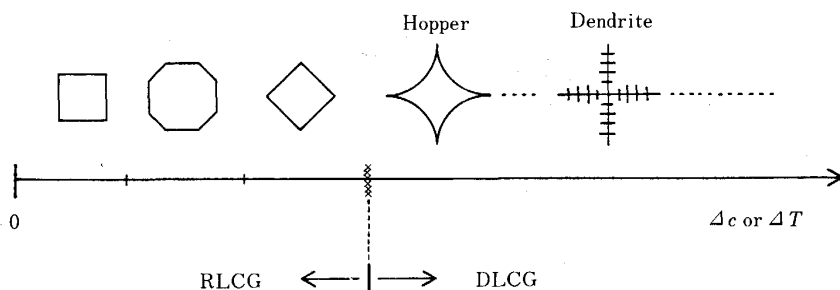


Fig. 1. A schematic diagram of the morphological change in two-dimensional crystal growth when supersaturation  $\Delta c$  for the solution growth or supercooling  $\Delta T$  for the melt growth is varied. RLCG and DLCG stand for, respectively, reaction-limited and diffusion-limited crystal growths.

は付着粒子の界面上での Kinetics によって決定される。その意味でこの場合は界面律速結晶成長、あるいはコロイド科学など他分野との関連で言えば、反応律速結晶成長 (Reaction-Limited Crystal Growth—RLCG) と呼べよう。この場合には界面拡散粒子はエネルギー的により安定な界面サイトに落ち着く傾向があるので、結晶界面は Fig. 1 に模式的に示されているようにファセットを持ち、結晶は単純で Bulky な形態をとる。これに対して  $\Delta c$  が大きい時には溶質分子が結晶界面に付着後、表面拡散する暇もなく周囲から拡散付着する。従ってこの時の結晶形態は結晶を取り囲む溶質分子の拡散場で決定され、結晶界面は微視的にはラフであろう。これを拡散律速結晶成長 (Diffusion-Limited Crystal Growth—DLCG) と呼ぼう。

RLCG では結晶界面は平らで安定であり、周囲の拡

散場は重要でない。これに比し DLCG では平らな界面は不安定であって維持できない。この界面不安定性を巨視的、現象論的に考察してみる。今、平らな結晶界面に突起ができたとしよう。この時、結晶の界面張力はこの突起の成長を阻止するように働く (ギブス・トムソン効果による静的熱力学的効果)<sup>2)</sup>。他方、突起前面の溶液側ではその周囲よりも溶質分子の濃度勾配が増加してその流れが増し、突起はいっそう成長しようとする (拡散場による動的効果)。突起の曲率半径が大きいと界面の形態変化は小さく界面張力の効果は弱くなるが、界面の前進による拡散の効果は残る。従ってこれら両効果の競争である臨界波長以上の界面の乱れは不安定化する。このような結晶界面の不安定性が十分発達成長したのが Photo. 1 や Photo. 2 にあるような樹枝状結晶 (Dendritic crystals) である。本稿ではこの樹枝状結晶

の成長を新しい概念—フラクタル及び DLA—の視点から議論する。その前にこれらを概観しておこう。

### 3. フラクタル

一口にランダムなパターンとは言っても、山並は白色雑音の波形とは明らかに区別がつくし、河川網は鉄道網とは異質である。自然界に見られる多くのパターンはランダムさの中にも何か自然法則に支配されたある統計的規則性を内在しているようである。マンデルブロ (B. B. MANDELBROT) は早くからこのことに気付き、一見何の変哲もないランダム・パターンにも非常に単純で美しい“スケール不変性”が隠されている場合があることを多くの実例とともに示してきた<sup>3)</sup>。そして 15 年近く前に“フラクタル (Fractal)”という新しい概念を導入してこれらの統一的な記述を試みたのである。

最も単純なスケール不変性は“自己相似性 (Self-similarity)”と呼ばれるものである (より一般的な、最近の話題に興味のある読者は文献 4)~6) を参照)。三陸海岸のような入り組んだ海岸線を地図で調べる場合、縮尺を小さく (拡大) するにつれてそれまでに描かれていなかった、より小さな海岸線の凹凸が見えてきてその複雑さにあまり変化がないというようなことが続く。このように種々の複雑なパターンの中にはその一部を取り出して拡大しても元のパターンと区別がつかない、入れ子構造的なものがある。このような拡大・縮小に関する対称性を自己相似性といい、この性質を有するパターンを“自己相似フラクタル (Self-similar fractals)”と呼ぶ。

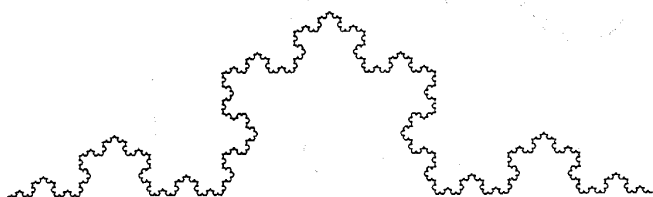
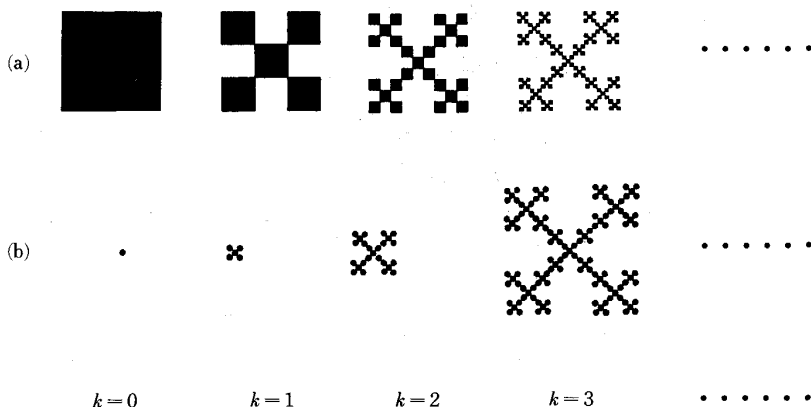


Fig. 2. A Koch curve, a typical example of strictly self-similar fractals. The fractal dimension is  $D = \ln 4 / \ln 3 \approx 1.26$ .

ランダムなリアス式海岸線などは統計的な意味で自己相似性を満たすのであるが、Fig. 2 のコッホ (Koch) 曲線は厳密に自己相似性を満たす幾何学的フラクタルの典型例である。その作り方は至って単純である。ある線分 (第 0 世代の図形に相当し、一般にイニシエーター (Initiator) と呼ぶ) を 3 等分し、中央の線分をそれを底辺とする正三角形の他の 2 辺で置き換える (第 1 世代図形、ジェネレーター (Generator) と呼ぶ)。できた第 1 世代曲線の 4 個の構成線分のそれぞれについて同じ操作を繰り返す (第 2 世代)。この操作を無限回繰り返してできる第  $\infty$  世代曲線が Fig. 2 にあるコッホ曲線である。この曲線のどの一部を取り出して拡大しても全体と変わらないものが得られることは容易に想像がつく。すなわち、コッホ曲線は自己相似である。直観的にはコッホ曲線は大小さまざまな凹凸からできていて、全体の長さ以外にこの曲線の特徴づける長さ (スケール) がないと言える。この規則的なコッホ曲線を乱して少々ランダムにすると何となくリアス式海岸に似てくるようには思えないだろうか。特に興味深いのは、コッホ曲線では両端間の直線距離が有限でも、その長さが  $\infty$  になる (あるいは長さが無限) という病的な性質を持つことである。これは上述の作り方から、第 0 世代の長さを 1 とすれば第  $k$  世代での長さが  $(4/3)^k$  となって、容易に理解される。同様に、面積と違って海岸線の長さも意味がない。

次に、Fig. 3(a)にあるような、正方形から出発した自己相似フラクタルを考察して見よう。第 0 世代 ( $k=0$ ) の正方形の各辺を 3 等分する。得られた 9 個の小正方形のうち中央と四隅のものだけを残して他は捨てる (第 1 世代:  $k=1$ )。残った 5 個の小正方形のそれぞれに対して全く同じ操作を行う (第 2 世代:  $k=2$ )。これを繰り返して得られる第  $\infty$  世代 ( $k=\infty$ ) のパターンが自己相似であることは容易に理解されるであろう。また、図の第 3 世代のパターンを見ると、これは 4 回対称な“雪片”と見えなくもない。そのため、この図形を使ってフラクタルに関する種々の議論を行った T. VICSEK (ヴィチェック) の名を取って Vicsek 雪片と呼ばれることもある。

Fig. 3(a)の第 0 世代の正方形の 1 辺の長さを 1 とし



(a) This demonstrates how one can generate the fractal by subsequent divisions. (b) An analogous but growing fractal is constructed using an iteration procedure.

Fig. 3. The construction of a strictly self-similar fractal embedded in two dimensions called Vicsek's snowflake. Both procedures lead to fractals for  $k \rightarrow \infty$  with the same fractal dimension  $D = \ln 5 / \ln 3 \approx 1.46$ .

よう. すると第  $n$  世代 ( $k=n$ ) のパターンを構成する小正方形の 1 辺  $\epsilon$  は  $\epsilon=3^{-n}$  となる. この時の小正方形の総数  $N$  は容易にわかるように  $N=5^n$  である. これら両式の対数をとって  $n$  を消去すると,  $N$  は  $\epsilon$  に対して

$$N=\epsilon^{-D}, D=\frac{\ln 5}{\ln 3} \cong 1.46 \dots\dots\dots (1)$$

とスケールされる. この指数  $D$  が“フラクタル次元 (Fractal dimension) と呼ばれるものである. これがなぜ次元なのかは後述するが, 自己相似パターンの粗密あるいは複雑さの程度を定量化した量に相当し, 自己相似フラクタルを特徴づける最も重要な量である. Fig. 2, 3 のような規則的自己相似フラクタルではフラクタル次元  $D$  は (1) 式を一般化して

$$D=\frac{\ln N}{\ln(1/\epsilon)} \dots\dots\dots (2)$$

と表される. ここで  $N$  はパターン作りを 1 世代進めた時の前世代の構成単位 1 個から生ずる現世代の構成単位の個数であり,  $\epsilon$  はその縮尺率であると解される. Fig. 3(a) の Vicsek 雪片では  $N=5$ ,  $1/\epsilon=3$  であり, (1) 式が再現される. また, Fig. 2 のコッホ曲線では構成単位は線分であり,  $N=4$ ,  $1/\epsilon=3$  なので, このフラクタル次元は  $D=\ln 4/\ln 3 \cong 1.26$  になることも容易に理解されよう.

Fig. 3(a) の構成の各段階で例えば対角線の 3 個の正方形のみを残すことにすると第  $\infty$  世代では単なる 1 本の対角線 (1 次元) が得られる. また, 各段階ですべての正方形を残せばどれだけ世代を繰り返しても得られる全体のパターンはもとの正方形 (2 次元) のままである. それぞれの場合について (2) 式を適用すると, 前者では  $N=3$ ,  $1/\epsilon=3$  で  $D=1$ , 後者では  $N=9$ ,  $1/\epsilon=3$  で  $D=2$  となり, 上の結果と確かに一致する. このことから察せられるように, フラクタル次元  $D$  は整数値のみを取る通常の次元の自然な拡張になっている. ただし, 構成の各段階で, 例えば  $N=3$  個の小正方形を残す仕方は対角線の場合以外にもあり得るので,  $D=1$  であっても必ずしも線状のパターンが得られるとは限らないことには注意すべきである.

一般のランダムなパターンの自己相似性をチェックし, フラクタル次元を求めるには式 (1) を一般化して考える. すなわち, パターンを含む空間を一辺  $\epsilon$  の格子 (ピクセル) に分割し, そのパターンが乗っているピクセルの数  $N(\epsilon)$  を数える.  $\epsilon$  を変えた時の  $N(\epsilon)$  の変化の様子を両対数グラフにプロットした時に, それが直線的であればパターンが自己相似であると結論でき, その傾きが  $-D$  を与える (ボックス・カウンティング法 (Box-counting method): 他の測定法も含め興味ある読者は文献 5)~7) 参照). Fig. 3(a) の例では  $\epsilon=1, 3^{-1}, 3^{-2}, \dots$  に対して  $N(\epsilon)=1, 5, 5^2, \dots$  という離散値をとり, 両対数グラフ上でそれらが直線上に並んで傾き

$-D$  ( $D=\ln 5/\ln 3$ ) を与えることが容易に理解できるであろう.

Fig. 2, 3(a) のパターンでは無限小のスケールまで理想的に自己相似性が維持されるが, 現実のパターンでは原子, 分子のサイズまで遡らなくても何らかの物理的要因によって自己相似性は破れる. すなわち, 現実のパターンでは一般に自己相似性の成立範囲に上限・下限がある. このことを念頭において, Fig. 3(a) と同じフラクタル・パターンを Fig. 3(b) のように一定の大きさの構成単位で作り上げてみよう. すなわち, この構成単位のサイズを上述の下限とみなすわけである. Fig. 3(b) では第 1 世代は第 0 世代の“粒子” 5 個をちょうど (a) での第 1 世代の小正方形と同じように並べる. 第 2 世代では第 1 世代の 5 個組を一つのセットとみなしてその 5 セットを第 1 世代と同じように並べる. 以下これを繰り返す. 従って, (a) と違って (b) では世代を経るごとにパターンは成長するわけである. 今, 単位構成“粒子”の直径を  $a$  とすると, 第  $n$  世代のパターンの粒子数は  $N=5^n$ , パターンを内接する正方形の 1 辺の長さは  $R=3^n a$  である.  $n$  を消去すると

$$N \sim R^D \dots\dots\dots (3)$$

が得られ, ここでの  $D$  も (1) 式のそれと一致する ( $\sim$  は比例を表す). Fig. 3(b) のパターンを縮小して (a) の外形に一致させると全く同じパターンが得られることから, これは当然の結果である.

式 (3) は樹枝状結晶のような成長パターンの自己相似性とフラクタル次元の決定に重要な意味を持つ. 成長しつつあるパターンの一連のスナップショットを同一かつ一定サイズのピクセルに分割し, パターンが乗っているピクセル数  $N$  を求める. 各成長段階でのパターンの大きさの目安としてその回転半径  $R$  を算定する. この  $N$  と  $R$  を両対数グラフにプロットして, それが直線的に並べばこの成長パターンは自己相似であると断定でき, その傾きから  $D$  が決定される (回転半径法 (Radius-of-gyration method)<sup>5)~7)</sup>. パターンが線状, 板状, 球状に成長すれば  $D=1, 2, 3$  となることも容易に理解されよう.

#### 4. DLA とそれに関連した現象

多くの海岸線が自己相似であることは納得されたであろうか. 雲を地表面に投影した 2 次元パターン (衛星写真) の周辺が面積  $1 \sim 10^6 \text{ km}^2$  にわたって自己相似で,  $D \cong 1.35$  だという報告がある<sup>3)</sup>. 単にランダムとして見過ごしてきた雲の形にもこのように広い範囲にわたって規則性があるとは驚異的なことではないだろうか. 花粉中の微粒子の水中での運動から発見されたブラウン運動でも, 1 個の微粒子が描く軌跡が自己相似的であることはベランによって既に 80 年近く以前に指摘されている<sup>8)</sup>.

このように自己相似なパターンは意外に多そうである。ではなぜそうなるのであろうか。自己相似パターン生成の物理的機構は何なのだろうか。ブラウン運動の軌跡に関してはアインシュタインのブラウン運動の理論を使えば空間次元によらずそのフラクタル次元が常に  $D=2$  となることは容易に示せる<sup>7)</sup>。ただしこれは例外であって、ほとんどの場合、自然界に見られる自己相似パターンの生成機構はあまりに複雑に見え、その説明は困難である。このような場合、パターン形成の最も本質と思われる機構だけの理想化モデルを作り、その生み出すパターンの性質を計算機シミュレーション、理論的考察、実験によって追求すれば、もとの現象のそれなりの理解が得られるであろう。

このような方針でこれまでに（特に 1980 年代に入ってから）、癌などの細胞の増殖、コロイド凝集、高分子重合などのパターン形成の理想化モデルが提案され、議論されている<sup>9)</sup>。ここではクラスターへのブラウン粒子の不可逆的な付着・凝集過程を理想化した“拡散に支配された凝集（Diffusion-Limited Aggregation, 以下 DLA と略記）”を取り上げる。このモデルが本稿の主題と最も密接に関連するからであるが、モデルの単純さとその応用の広さから最も深く研究されていることも特記の価値がある。

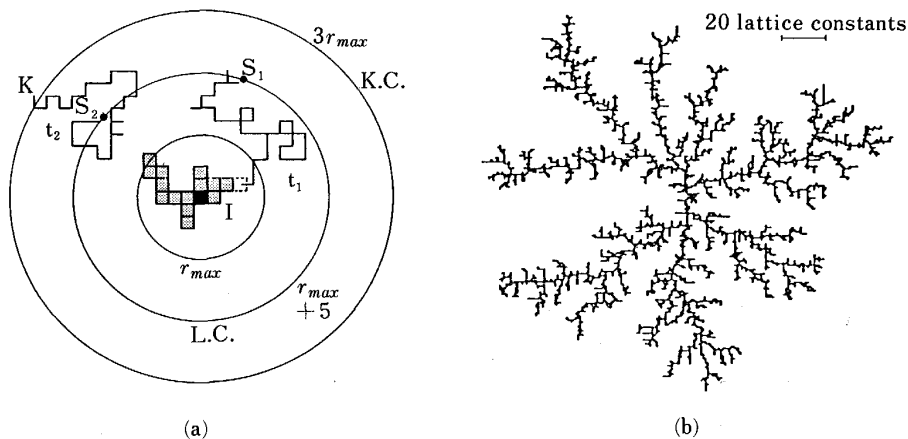
#### 4.1 モデルとそのシミュレーション

簡単のため舞台を 2 次元正方格子（基盤の目）上にとってモデルの説明から始めよう<sup>10)~13)</sup>。Fig. 4(a) のように原点に“種”（黒塗りの正方形、その 1 辺の長さは格子定数 1 に相当）を置く。これを中心にしたはるか遠方の円周（Launching Circle—L. C.）上でランダムに 1 点を選び、そこからブラウン粒子（大きさ 1）を 1 個放出する。この粒子がステップ長 1 のブラウン運動（酔歩）を正方格子上で続け、たまたま種の最近接点に來れ

ばそれに付着（灰色の正方形）し 2 粒子クラスターとなる。L. C. 上で再びランダムに 1 点  $S_1$  を選んでそこからブラウン粒子を放ち、それが例えば、軌跡  $t_1$  を描いて原点近くにあるクラスターの最近接点（点線で示してある）に達すればそこで静止付着してその一員となる。もしブラウン粒子があまりに遠くに離れてある円周（Killing Circle—K. C.）を超えると（ $S_2$  からスタートし、軌跡  $t_2$  で示してある）、それを捨てて L. C. 上に新たにランダムに 1 点を選んでブラウン粒子を放つ。これを繰り返すと原点近傍に DLA パターンが成長する。Fig. 4 (b) がその 1 例で、粒子数 3 600 からなる。原点からほぼ等方的に成長していることに注意しよう。

原点から最も離れたクラスター上の点までの距離を  $r_{max}$  とすると、十分遠方で放出されたブラウン粒子が半径  $r > r_{max}$  なる円周上に初めて到達する確率はその円周上の各点で等しい。従って、ブラウン粒子を放出する L. C. の半径は初めの説明のように大きくなくても、例えば Fig. 4(a) のように  $r_{max} + 5$  程度で構わない。これによってシミュレーションの時間が飛躍的に節約できる。しかし粒子を切り捨てる K. C. の半径を小さくすると、この境界に影響されたパターンが成長してしまい、本来的なパターンは得られない。Fig. 4(a) ではこれは  $3r_{max}$  と設定されている。更に、クラスターから離れた位置でのブラウン運動の効率化など、計算時間短縮のための DLA シミュレーションのアルゴリズムの改良が試みられている<sup>12)</sup>。

こうしてできた DLA クラスターは、Fig. 4(b) に見られるように、一見して粒子の大きさとクラスター自体の大きさ以外に特徴的な長さがなく、大小さまざまな枝からなる開かれた構造を持つランダム・パターンであり、自己相以の特性を有することがわかる。これは定性的には、ブラウン粒子の軌跡が直線的ではなく非常に拡がっ



(a) A schematic representation of a simulation of DLA on a square lattice  
(b) A 3 600-site DLA cluster grown on a square lattice<sup>10)</sup>

Fig. 4. Monte Carlo simulation of the DLA model.

ているために外に伸び出した枝が遠方から来たブラウン粒子を捕獲する確率がより大きく、ブラウン粒子のクラスター内部への侵入が妨げられ(遮蔽効果)、結果として開かれた構造のままクラスターが成長するためである。

DLA の計算機シミュレーションは空間次元  $d=2\sim 6$  でなされてパターンの自己相似性が確認され、そのフラクタル次元  $D$  が求められた<sup>12)</sup>。これに対し MUTHUKUMAR, 徳山と川崎, 本田らは平均場近似を使ってフラクタル次元が

$$D = \frac{d^2 + 1}{d + 1} \dots \dots \dots (4)$$

で与えられることを示した<sup>11)~13)</sup>。これはシミュレーションの結果と非常によく一致する。すなわち、 $d=2, 3$  でそれぞれ  $D \approx 1.7, 2.5$  である。

DLA モデルの興味ある修正版もいくつか提案され、シミュレーションがなされている。例えばクラスター界面でのブラウン粒子の付着確率を 1 以下にすると、点状の種の代わりに線上あるいは面上に付着凝集するようなモデルである<sup>14)</sup>。前者では枝が太くなるだけでグローバルなフラクタル構造は変わらない。後者でもフラクタル構造は不変だが、全体のパターンは下地から成長した個々の“樹木”からなる“森”とみなされ、それらの構造とサイズ分布など統計との関係という興味深い問題が生ずる。後者の  $d=2$  でのシミュレーションの結果の 1 例を Fig. 5 に掲げるが、Photo. 2 のしのぶ石との類似性に注目していただきたい。これは拡散に支配された蒸着 (Diffusion-Limited Deposition—DL) の理想化モデルである。通常なされるような高真空中の蒸着では粒子の軌道は直線的である。これを理想化した弾道型蒸着

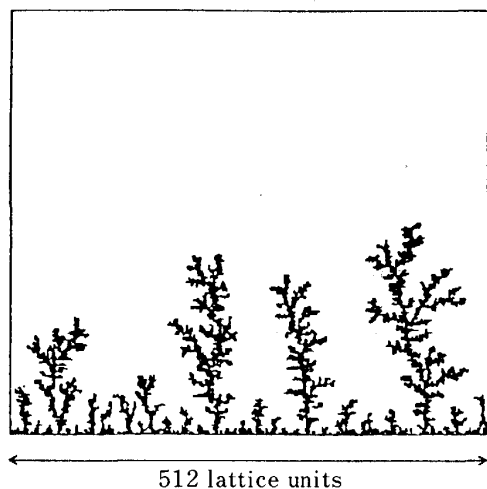


Fig. 5. A pattern obtained from a two-dimensional simulation of the diffusion-limited deposition model. A 10 000-site deposit is grown from a linear surface of 512 occupied lattice sites through DLA-type procedures<sup>14)</sup>.

(Ballistic Deposition—BD) モデルでは内部は微視的には乱れているが全体としてはコンパクトなパターン ( $D = d$ ) が得られ、現実と対応する<sup>14)15)</sup>。

#### 4.2 DLA に関連した実験

ブラウン運動が拡散方程式で記述できることはよく知られている。また、DLA ではクラスターの周囲に 1 個のブラウン粒子しか動き回っていない。従って DLA は低濃度の極限での拡散粒子の不可逆的な付着凝集をモデル化したものと言えよう。この時、粒子のブラウン運動に比してクラスターの成長が十分ゆっくりしているので、拡散方程式の時間項が無視できてラプラス方程式になる。以上により DLA は (i) クラスターを取り囲み、ラプラス方程式を満たすブラウン粒子の濃度場と (ii) 界面での粒子の不可逆的な付着凝集によるクラスターの成長過程からなるとまとめることができる。更に一般化して、ラプラス場の中での不可逆的なパターン形成をも DLA に関連した現象と考えられる。

このような観点から、一見無関係なくつかのランダム・パターン形成現象が DLA で説明できることが実験的に示されてきた(詳細は文献 11)~15)を参照)。例えば、2次元電析である金属葉 (Photo. 3) や 3次元電析は金属イオンの凝集であって、それぞれ 2, 3次元 DLA としてその構造がよく記述できる<sup>15)</sup>。特に前者では DLA 成長の特徴である遮蔽効果が如実に示されている。金属葉を線状電極から成長させると金属“森”(Photo. 4) が得られる<sup>15)</sup>。Photo. 3, 4 の金属葉、金属森は電気化学的な結晶成長であること、Photo. 3 と Fig. 4(b), Photo. 4 と Photo. 2, Fig. 5 との類似性に注目しよう。

静電場はもちろんラプラス場の典型例であって、放電現象がいかに瞬間的に起きようが、光速に比較すると無視できるほどゆっくり進行するであろう。実際、2次元誘電破壊とみなせるリヒテンベルク (Lichtenberg) 図が 2次元 DLA で記述できるという報告がある。おなじみの稲妻も DLA で説明できるというわけである。

NbGe<sub>2</sub> や金のスパッタ膜でも、ある条件下で 2次元 DLA クラスターに類似したパターンが得られることがある。

2枚の平行平板の狭いすまに高粘性流体(例えばシリコンオイル)を入れ、一方の平板に作った小孔を通して低粘性流体(例えば空気)を注入すると両流体の界面が不安定化する。これをヴィスカス・フィンガリング (Viscous fingering) と呼ぶ。この現象も 2次元 DLA の実現である。なぜなら押し出される高粘性流体内部での圧力場がラプラス方程式を満たし、フィンガの成長速度が界面での圧力勾配に比例するから。

水/空気界面上のりん脂質単分子膜に 2次元圧力を加えてその面積を減少させるとある臨界圧力以上で結晶化が起こる。この時、不純物が含まれていると結晶化の進

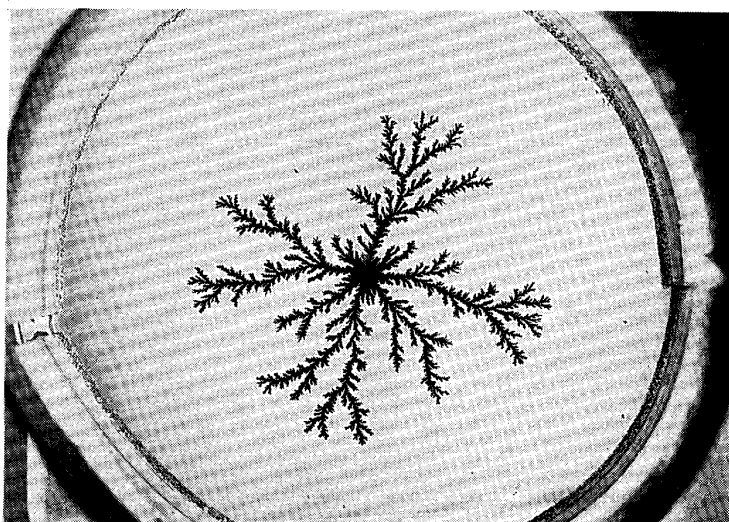


Photo. 3. A typical example of a zinc metal-leaf.

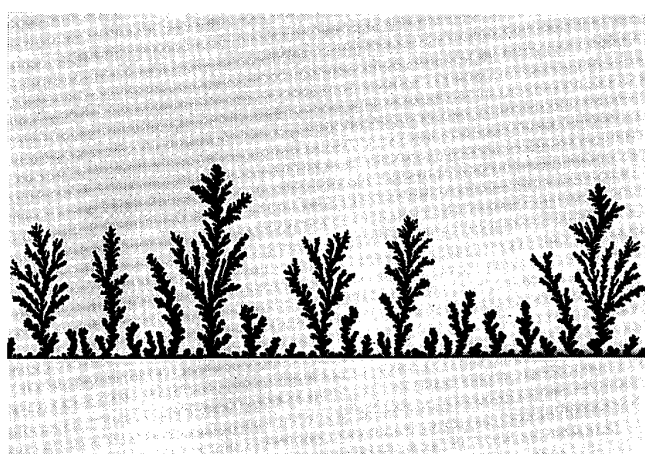


Photo. 4. A typical example of a zinc "metal-forest".

行は結晶界面から結晶外へ排除された不純物が自由水面上を拡散する過程で律せられる。そのために成長した2次元結晶は DLA パターンを呈するという報告がある。

石こうは多孔性物質であり、幾分水溶性がある。この石こうに水を注入すると、溶解した道筋がやはり DLA でよく記述できる。この場合も石こうに浸透した水の圧力場がラプラス方程式を満たすものと考えられる。あの複雑な鍾乳洞も DLA で説明できそうである。

ごく最近、ある種のバクテリア・コロニーが明らかに DLA で説明できることも示されている<sup>16)</sup>。この場合にはバクテリアの栄養分がラプラス場を作る。

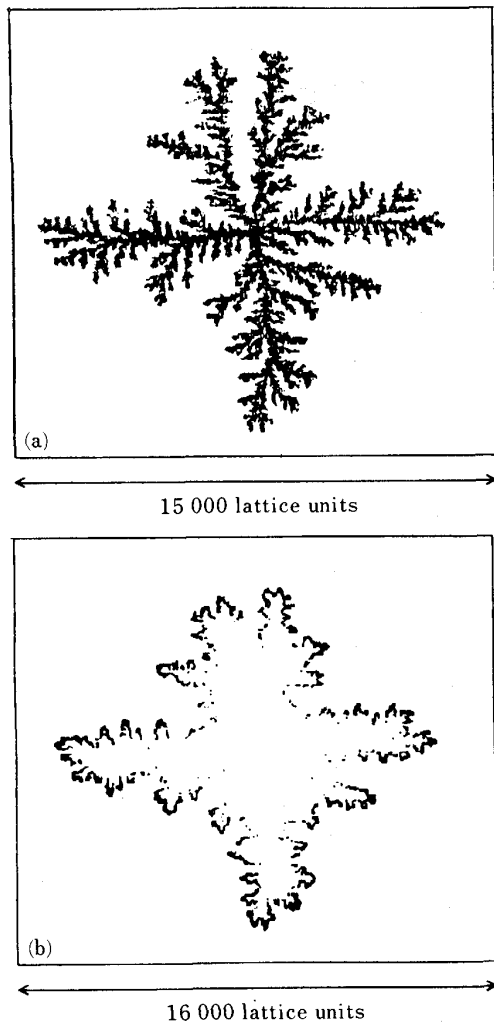
以上のように、DLA はモデルの単純さにもかかわらず（それゆえにか）、初めに考えられたブラウン粒子の凝集現象の説明にとどまらず非常に広い応用性を持っており、驚くばかりである。考えてみると我々に最もなじみの深い凝集現象は結晶成長であろう。上述の DLA で

説明できる現象の中にも電析など結晶成長と言えなくもないものも含まれていたが、溶液、融溶または気相からの通常の結晶成長と DLA との関係はどうなのだろうか。少なくとも Photo. 1 の雪の結晶と Fig. 4(b) の DLA クラスタでは外見が余りにも違うが、これは両者の何か本質的な相違を意味するのだろうか。これらの議論の前にシミュレーションでわかってきた DLA の特徴をいま一つ考察しておこう。

## 5. DLA の異方的成長

最近では計算機シミュレーションのアルゴリズムの改良によって2次元正方格子では粒子数  $N=10^7$  個からなる DLA クラスタまで作ることができるようになった<sup>12)</sup>。その結果、思いもかけない事実が明らかとなった。Fig. 4(b)から想像されるように、かつて DLA クラスタは背景の格子の種類によらずほぼ等方的に成長するものと暗黙のうちに仮定されていた。ところが Fig. 6にあるように、正方格子で作られた  $N=4 \times 10^6$  個の粒子からなるクラスタは Fig. 4(b)と違って明らかに十字形に成長している。Fig. 7はこのような DLA クラスタ 14 個を重ね合わせて粒子密度の等高線（5% 間隔）を描いたものである。これを見ると  $N \approx 10^4$  ですでに四方の軸に沿ってクラスタが成長しやすいことを表している。N が大きくなるにつれてこの傾向は助長され、 $N=4 \times 10^6$  では顕著な十字形に成長していることがよくわかる<sup>12)</sup>。三角格子ではこの傾向が非常に弱く、 $N=10^6$  でもパターンはほぼ等方的に見える。

常識的にはクラスタが大きくなればなるほど、格子の構造の微視的な特徴（正方格子か三角格子かなど）は覆い隠されるように思われる。ところがこれに反して、Fig. 4(b)のような比較的小さいクラスタの時には見られなかった微視的な格子の個性がクラスタが大き



(a) A  $4 \times 10^6$ -site DLA cluster (b) A "map" of the region where growth occurred during the addition of the last 5% of the sites in the cluster shown in (a)<sup>12)</sup>

Fig. 6. Very large DLA clusters grown on a square lattice exhibit background lattice anisotropy.

なって現れてくるのである。また、このような異方性はおもっぱら成長しつつあるクラスターが格子状にあるかどうかによって依存するのであって、まだクラスターに取り込まれていないブラウン粒子が格子状を動くか連続空間を酔歩するかによらない。以上の事実は DLA クラスターと樹枝状結晶との関係を暗示しているように思われる。

## 6. DLA と樹枝状結晶

前節で記したように、正方格子状での DLA クラスターがその粒子数  $N$  の増加につれてかえって背景の格子構造の影響を受けて異方的に成長するという事実は DLA と樹枝状結晶成長 (Dendritic crystal growth) との関係性を強く示唆する。樹枝状結晶成長は DLA 同様、拡散場の中でのパターン形成であり、Photo. 1 にある雪の結晶に代表されるようにパターンの異方性は分子的

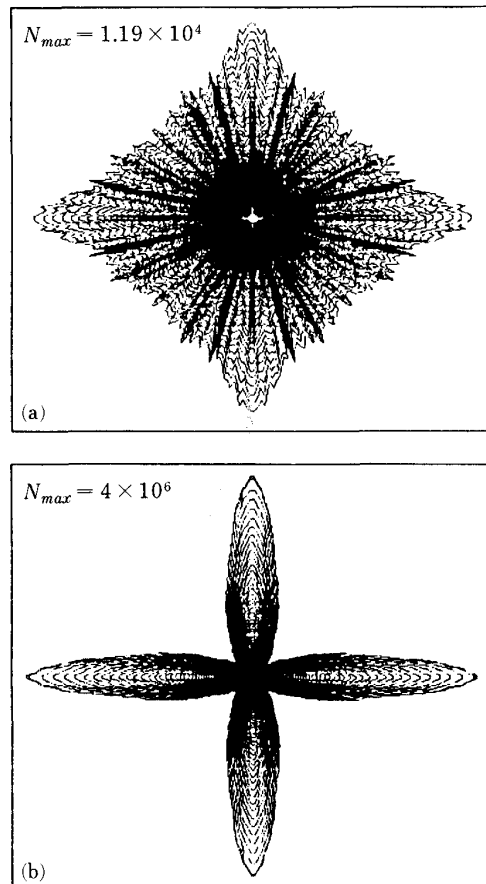


Fig. 7. Angular distribution of mass averaged over 14 square-lattice DLA clusters containing (a)  $1.19 \times 10^4$  sites and (b)  $4 \times 10^6$  sites. The angular mass distributions are shown at each 5% increment in the cluster<sup>12)</sup>.

レベルよりはるかに大きくなってから顕著になるからである。考えてみると水分子の対称性が雪のように巨視的なレベルで現れるとは思えないことである。そのような疑問に多少なりとも光を投げかけるべく、DLA と樹枝状結晶成長との関係をより深く議論するのが本節の目的である。

Fig. 1 に模式的に示したように、結晶成長の様式には大きく分類して 2 種類—反応 (界面) 律速型 (RLCG) と拡散律速型 (DLCG)—あり、後者が樹枝状結晶を生み出すことは第 2 節で議論した。従ってここでは DLCG が問題となる。

DLA のシミュレーションの説明から察せられるように、ブラウン粒子の DLA クラスター界面での付着場所 (あるいはクラスターの成長サイト) の決定は全く確率的である。すなわち、DLA は強く乱れた摂動の影響下でのパターン形成と言うこともできる。ここで DLA に関するこの事実と前節の格子状でのシミュレーションの結果 (異方性の出現) とを踏まえて、DLCG について次のような Conjecture を立ててみよう。すなわち、



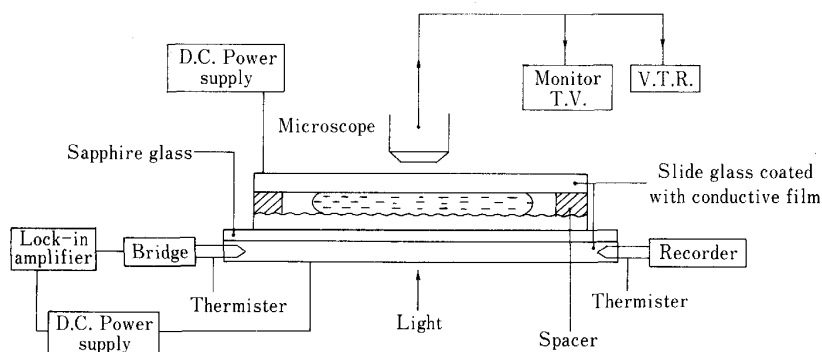
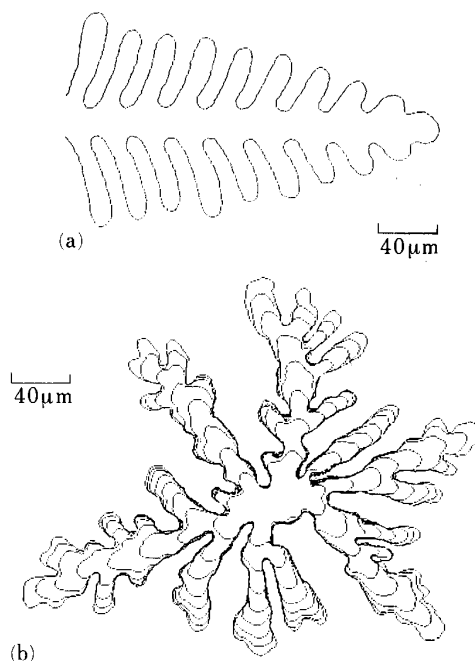


Fig. 8. Experimental setup for the growth of quasi-two-dimensional random dendritic crystals<sup>15)</sup>.

“DLCG では結晶格子の異方性と何らかのランダムな摂動との競合でパターンが決定される。格子異方性の効果が十分強い時には雪華のような多少とも規則的な樹枝状結晶が得られるが、逆にランダムな摂動が十分強い場合には DLA クラスタのようなランダムな樹枝状結晶が得られる”。元来、DLCG の領域では第 2 節の議論にあるように結晶界面は非常に不安定なので、ランダムな摂動の起原はそれほど問題ではない。しかしながら、普通に実験室で実現される樹枝状結晶はほとんど例外なく規則的である。これは普通の状況では格子異方性の影響が強くて DLA パターンにはなり得ないからかも知れない。それならば何らかの方法で実効的に格子異方性の影響を弱めることができれば、普通には規則的にしか成長しない物質でも DLA 的パターンを呈するのではないだろうか。

以上の観点から本庄ら<sup>17)</sup> は次のような実験を行った。非常に美しい規則的な樹枝状結晶が比較的容易に得られる  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の水溶液成長を選び、Fig. 8 のような実験装置をセットする。2枚の平行平板（スライドガラス）の間（間隔 $\sim 5\mu\text{m}$ ）に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液を入れる。平行平板の表面が両方ともフラットの場合には、Fig. 9(a) のような規則的な樹枝状結晶が得られる。ところが2枚の平行平板のうちの一方の表面に研磨剤でランダムなきずをつけて凸凹にすると、Fig. 9(b)にあるように DLA を思わせるランダムな樹枝状結晶が成長するのである。実際、結晶を 2次元と近似して成長途次でのその面積（式(3)の  $N$  に相当）と回転半径とを両対数プロットするとききれいに直線に乗り、実験の範囲内のスケールで結晶パターンが自己相似であることがわかった。その傾きからフラクタル次元  $D \cong 1.67$  が得られ、2次元 DLA に対するシミュレーションの結果や(4)式の理論値とよく合っている。さらに、(b)に示した成長パターンの時間変化から、クラスタ内部の枝が成長していないという意味での遮蔽効果も見られる。これは第 4 節で説明したように DLA に固有の現象である。以上の結果から(b)



(a) Image-processed picture of a regular  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dendritic crystal in a smooth-surfaced cell (b) Overlapped pictures of an irregular  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dendritic crystal which were taken every 20 s during the growth in a cell with a roughened glass plate surface

Fig. 9. Dendritic crystals of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  grown two-dimensionally in a thin cell<sup>15)</sup>.

のパターンは DLA クラスタと等価であるとみなしてよいであろう。

この実験ではまず、セルの平行平板が両方ともフラットの場合には  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の結晶格子異方性の影響が十分強くて規則的樹枝状結晶が成長したのである。他方、平行平板の一方にきずをうけてセル表面をラフにすると、成長の先端部はその凹凸を感じて成長方向をランダムに変えたり分岐したりすることになり、格子異方性の効果が実効的に減殺される。従って、この場合にはきずの特徴的な長さ(凹凸の面方向の平均サイズ)より大きいスケールでは溶質の拡散場のみによって決まるランダムなパ

ターン, すなわち DLA パターンが得られたと考えるのが最も自然であろう. 以上により上述の Conjecture が実験的に確かめられたのである.

Photo. 2 のしのぶ石も頁岩などのざらざらした節理面での  $MnO_2$  の結晶成長でできたためにこの場合と全く同様の理由で DLA 的パターンとなったのであろう. それが同じ樹枝状結晶でも Photo. 1 と 2 との外見の大きな違いの原因と思われる.

## 7. お わ り に

千差万別の形態で我々を魅了してきた樹枝状結晶も, その成長機構が非常に複雑だと考えられて理解を拒んできたわけであるが, ここにきて DLA とそのフラクタル性という新しい視点から理解の糸口が見えてきたように思われる. 単純な形をした結晶 (例えば放物線の外形を持つ針状結晶など) を基準にしてその界面のダイナミクスを追求するオーソドックスな樹枝状結晶成長の研究ももちろん重要である. しかしながら, DLA のようにパターンが複雑であってもその統計的な性質がよく知られていれば, それから出発した新しい視点による樹枝状結晶成長の研究も重要かつ興味深いであろう<sup>18)</sup>. 本稿が何かのお役に立てば幸いである.

筆者は寡聞にして鉄鋼関係の知識はほとんどないが, 鋼などの合金を急冷した時には一般に早く固化する部分とゆっくりな部分があり, それが合金の組織として観察されるというようなことはないだろうか. このような場合には本稿の後半で議論したように, 早く固化した析出物の異方性の強弱に従い, 規則的あるいはランダムで DLA 的なパターン形成の名残りの観測もあり得ると思われるのがいかがであろうか. ただし, 樹枝状結晶は非平衡状態でのみ実現するので, 一般に熱力学的には不安定であり, 単純でバルキーな形状に緩和する. 従って, 合金の場合でも急冷後早めに観察する必要があるかも知れない.

ところで Photo. 2 のしのぶ石は多分 2 次元 DLA パターン (Fig. 4(b) や Fig. 5) と等価な自己相似フラクタルで  $D \cong 1.7$  であろうが, 雪の結晶は自己相似だろ

うか. Photo. 1 では主幹から 1 次枝が成長し 2 次枝も見えているようで, Fig. 3 のようなフラクタル図形を連想させる. 今度, スキーなどで雪を見る機会があったら是非じっくり観察して見てはいかがであろう.

本稿の多くは本庄春雄 (九大教養), 本田勝也 (名大工) その他多くの方々との議論及び共同研究の成果に負うものです. ここに深く感謝いたします.

## 文 献

- 1) W. A. BENTLEY and W. J. HUMPHREYS: Snow Crystals (1962)[Dover]
- 2) 黒田登志雄: 結晶は生きている (1984) [サイエンス社]
- 3) B. B. MANDELBROT: The Fractal Geometry of Nature (1982) [Freeman], フラクタル幾何学 (広中平祐監訳) (1985) [日経サイエンス社]
- 4) 松下 貢: 電子情報通信学会誌, **72** (1989), p. 595
- 5) J. FEDER: Fractals (1988)[Plenum]
- 6) T. VICSEK: Fractal Growth Phenomena (1989) [World Scientific]
- 7) 松下 貢: かたちの科学 (小川 泰, 宮崎興二編) (1987), p. 89 [朝倉書店]
- 8) ジャン・ペラン著, 玉蟲文一訳: 原子 (1978) [岩波書店]
- 9) 松下 貢: 数理科学 (1985) 267, p. 45 (別冊数理科学「形・フラクタル」(1986), p. 123)
- 10) T. A. WITTEN and L. M. SANDER: Phys. Rev. Lett., **47** (1981), p. 1400
- 11) 松下 貢, 早川美德, 近藤 宏, 本田勝也, 豊木博泰, 本庄春雄, 本田正之輔: 物性研究, **48** (1987), p. 473
- 12) P. MEAKIN: Phase Transitions and Critical Phenomena Vol. 12, ed. by C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (1988), p. 335 [Academic Press]
- 13) M. MATSUSHITA: Formation, Dynamics and Statistics of Patterns Vol.1, ed. by K. KAWASAKI, M. SUZUKI and A. ONUKI (1990), p. 158 [World Scientific]
- 14) P. MEAKIN: CRC Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci., **13** (1987), p. 143
- 15) M. MATSUSHITA: The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, ed. by D. AVNIR (1989), p. 161 [Wiley]
- 16) H. FUJIKAWA and M. MATSUSHITA: J. Phys. Soc. Jpn., **58** (1989), p. 3875
- 17) H. HONJO, S. OHTA and M. MATSUSHITA: J. Phys. Soc. Jpn., **55** (1986), p. 2487
- 18) 最近, さまざまな視点からの樹枝状結晶成長の研究の特集が現れた. 材料開発ジャーナル「バウンダリー」, **6** (1990) 2, 3