

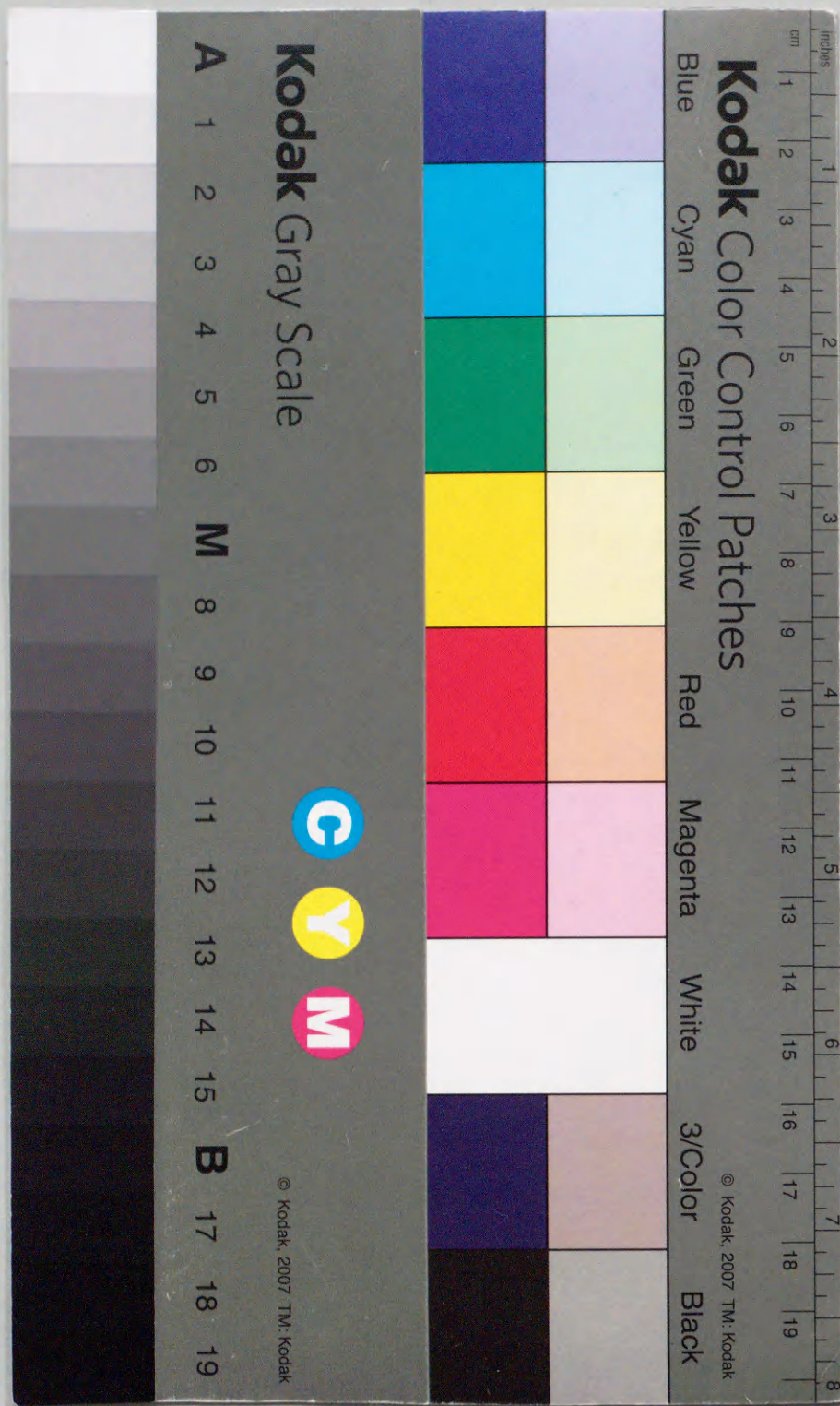
コロイド系におけるフラクタル
および秩序パターン形成の研究

1995年9月

博士(工学)

鶴見 智

豊城技術科学大学



①

コロイド系におけるフラクタル
および秩序パターン形成の研究

1995年9月

博士(工学)

鶴見 智

豊橋技術科学大学

論文要旨

パターン形成科学は70年代以降、非平衡系での秩序構造の研究やフラクタル・カオスの導入と計算機シミュレーションの技法の発達にともなって確立された比較的新しい分野である。一方、パターン形成科学の対象の中でコロイド系は、ナノメートルレベルのミクロ系から日常レベルのマクロ系まで極めて広いスケールで重要なパターン形成現象を有している。また、比較的簡単に実験可能でかつ基本過程が明確であるという特徴をもつ。

以上の背景より本研究は、コロイド分散系における拡散・凝集パターン形成メカニズムの解明、およびコロイド分散系のパターン形成研究に有効な手法を見いだすことを目的とする。本研究は具体的に、(1)コロイド分散系の拡散に関するパターン形成、(2)コロイド凝集パターン形成、(3)沈澱パターン形成（リーゼガング現象）、を研究対象とする。

本論文は6章からなる。

第1章は本研究に至る歴史的背景を含めた序論であり、本研究の目的と主要内容を述べる。

第2章は本研究全般の基礎となる数学的・概念的知識を総括する。

第3章は荷電相互作用のあるコロイド分散系の拡散問題を議論する。まず、板状マクロイオンのまわりでの対イオンの拡散の振る舞いを調べ、拡散初期で異常性を見いだした結果を示す。次に、荷電相互作用下でのEinstein関係式を解析的に求め、拡散初期で $t^{2/3}$ で振る舞うことを示す。この章では、荷電相互作用のある系では非線形相互作用の結果、拡散過程に異常性が生じ、拡散律則なパターン形成現象に影響を与えることを結論づける。

第4章はコロイド分散系における拡散律則凝集パターン形成問題を議論する。まず、Smoluchowskiの急凝集理論を凝集体構造の情報を入れて拡張する。次に特徴的距離の存在するBrown運動の軌跡のフラクタル性を議論する。これよりフラクタル凝集体がクロスオーバー成長することを理論的に予測する。この章は拡散律則凝集の成長過程においてスケーリング関係に基づく議論が有効であることを結論づける。

第5章は沈澱過程のパターン形成の問題（リーゼ GANG 現象）を議論する。この問題は反応後のコロイド凝集体の成長パターン形成問題と位置づけられる。まず、 $A+B \rightarrow C$ タイプの反応拡散系で生じる反応フロントについてセルラオートマタモデルを用いて解析する。次にリーゼ GANG・パターンを生じる沈澱パターン形成モデルを提出する。この章は、これまで議論してきた拡散・凝集の現象に反応の過程を考慮することで未解決であったリーゼ GANG 現象をモデル化が可能であることを示す。

第6章は本論文の結論である。本研究はコロイド系のパターン形成研究において、スケーリング関係および単純化したシミュレーションモデルに基づく議論が有効な手法であることを結論づける。

Studies on Fractal and Ordering Pattern Formation in Colloidal Systems

Abstract

In recent years a scientific investigation of pattern formation phenomena has been developed by introducing new concepts, that are “fractal” and “chaos”, in the 1970s. On the other hands the progress of computer-simulation methods also has an important role in the development. In pattern formation phenomena, colloidal systems are significant for the reasons of that have various phenomena covered a wide scale range between 1nm and 1m and are able to confirm easily through experiments.

The purposes of this study are to investigate mechanisms of pattern formation phenomena and to propose an available method in colloidal systems. We deal with three pattern formation problems as follows: (1) colloidal diffusion (2) colloidal aggregation (3) precipitation systems (Liesegang phenomena).

The present paper consists of six chapters. All chapters except for first and last have a brief introduction and summary.

In the first chapter, we present a brief history of scientific investigation of the pattern formation and backgrounds of this study.

In Chapter 2, we summarize the basic mathematics and theories of colloidal systems needed for the present studies.

In Chapter 3, we consider a diffusion problem of colloidal systems with the electrostatic interaction. At the first, we deal with the diffusion phenomenon of counterions around a highly charged polyelectrolyte in salt-free system. Our analysis shows a singularity at the initial stage of diffusion. Then we investigate the Einstein relation of charged colloids and find a different exponent from the ordinary Einstein relation.

In Chapter 4, we consider a pattern formation problem of colloidal aggregations controlled by diffusion. To begin with a generalization of Smoluchowski's fast coagulation theory taking account of the structure of

aggregate. Next, we discuss a fractal property of Brownian trajectory of colloids with a characteristic length.

In Chapter 5, we consider a pattern formation problem in precipitation systems (Liesegang phenomena). To begin with considering a reaction front profile in an $A + B \rightarrow C$ reaction-diffusion process on the basis of cellular automata simulations. Then we propose a model that forms periodic band patterns.

In the last chapter, we present a conclusion and discuss some future problems of this study. It is concluded that it is available for investigating of pattern formation in colloidal systems to study on the basis of a scaling relation and a simplified simulation model like a cellular automata.

目次

第1章 序論	1
1.1 パターン形成科学研究の歴史と現状	1
1.2 研究の背景 - コロイド系のパターン形成	10
1.3 研究の目的と主要内容	17
第2章 コロイド系の拡散と凝集	21
2.1 はじめに	21
2.2 Brown運動と拡散方程式	22
2.2.1 Einstein関係式	22
2.2.2 Langevin方程式	24
2.2.3 拡散問題	26
2.3 荷電相互作用のあるコロイド系	28
2.3.1 Poisson-Boltzmann方程式	28
2.3.2 DLVO理論	31
2.4 Smoluchowskiの急凝集理論	34
2.4.1 単一粒子間の凝集	34
2.4.2 クラスタ間の凝集	37
2.5 フラクタル凝集	38
2.5.1 フラクタルの基礎概念	38
2.5.2 DLAモデル	46

2.6	まとめ.....	48
第3章	荷電コロイド系の拡散	51
3.1	はじめに.....	51
3.2	板状マクロイオンのまわりでの対イオンの拡散.....	52
3.3	荷電コロイド系のBrown運動.....	58
3.4	まとめ.....	63
第4章	拡散律速凝集によるパターン形成	65
4.1	はじめに.....	65
4.2	Smoluchowski理論の拡張.....	66
4.3	Brown運動軌跡のフラクタル性.....	69
4.4	フラクタル凝集体の成長.....	73
4.5	まとめ.....	75
第5章	沈澱過程のパターン形成	77
5.1	はじめに.....	77
5.2	リーゼガング現象.....	78
5.2.1	沈澱現象の基本プロセス.....	78
5.2.2	実験・理論的背景.....	83
5.3	反応フロント・プロフィール.....	86
5.4	沈澱パターン形成モデル.....	90
5.5	まとめ.....	95
第6章	結論	97

謝辞	101
参考文献	103
付録 A. 反応拡散系	111
付録 B. Hausdorff-Besicovitch 次元	114
付録 C. 排除体積鎖状高分子のフラクタル性	114

第1章

序論

近年パターン形成の科学[1][2]および複雑系の科学[3]なる分野が脚光をあびている。この比較的新しい分野の確立にはフラクタル・カオスといった新しい概念ならびにパフォーマンスのよいコンピュータの登場が必要であった。この章では、研究の背景および目的、論文の構成を述べる。1.1節はパターン形成科学の歴史およびパターン形成科学研究の現状を述べる。1.2節はコロイド系のパターン形成問題を概観し本研究の背景を述べる。1.3節で本論文の目的と構成について述べる。

1.1 パターン形成科学研究の歴史と現状

自然界にはさまざまな形・パターンが存在し、それらはなんらかの物理的メカニズムの結果生じている。雪の結晶のような対称性の高いものから、一見ランダムに見える星の分布まで、原子レベルから宇宙レベルまでさまざまな形・パターンがある。ここで、形とパターンは次のように区別して使うものとする。形 (form) はあるプロセスの過程ないしは結果としてできあがる静的な形態をさし、パターン (pattern) とはその形の特徴を抽出したもの (型) とする。パターン形成 (pattern formation) という場合、あるパターンができあがる過程のダイナミクスをさしている。そしてパターン形成科学の研究目的は、物理学・化学・地球科学・生物科学・社会科学などの諸科学にまたがって普遍的に存在するパターン形成のメカニズムを探ることにあるといえる。

ところで、物理の問題として捉えたとき、原子レベルや宇宙レベルのパターン形成の問題は比較的取り扱いやすい。それは基本的に平衡系の統計物理の手法が使えるためである。むしろ理解の困難なのは我々の身の周りの日常的なスケールでのパターン形成問題である。例えば生物の

形態の複雑さ、流れのパターン、ひび割れなど現在でも説明の困難なもの例は枚挙にいとまない。これらは基本的に非平衡・非線形の問題であり、従来の手法は適用できない。

形・パターンは古くから人々の興味を引きつけてきた。星のちらばりのパターンは、ギリシャ神話になぞられて星座として今に伝えられている。ユークリッドによって大成された幾何学は、初めての図形についての体系化であった。また、ローマ時代の詩人ルクレティウスは「事物の本性について」[4]の中で、アトムが風や水の流れをつくり、煙のパターンを作り出していることをうたっている。現代科学へ続く還元主義の流れの中で、ルクレティウスは現象をアトムに還元するだけでなく、その運動の結合によって複雑なパターンを生じるところは現代の複雑系の科学に通じていて興味深い。

しかし、原子の運動が実際に目に見えるマクロ現象として現れることを示したのは、今世紀に入ってからである。1827年に植物学者Brownが発見したBrown運動は当初生命運動と考えられていた。1905年にEinstein[5]が、また1906年にSmoluchowski[6]が独立にBrown運動の理論を確立した。Brown運動の理論は、1909年、Perrinによって実証され[7]、これをもって原子の存在がはじめて立証された。Perrinの研究はBrown運動の軌跡を初めてパターンとして解析を行った点で注目される。

生物の形についての先駆的工作は、Thompsonによってなされた。1917年に出版された著書「生物のかたち」[8]では生体のかたちがどう数理的に表現できるかを示してある。特に注意したいのは、体長と体重の相似則を議論していることであり、これはのちに述べるフラクタルの考え方に通じる。また、1952年にTuringによって出された形態形成モデル(Turingモデル)[9]は大変重要であり、その後のパターン形成研究、特に反応拡散系の研究の基礎となった。また、このモデルによって作り出されるターゲットパターンやスパイラルパターンはTuringパターン(図1-1)と呼ばれる。

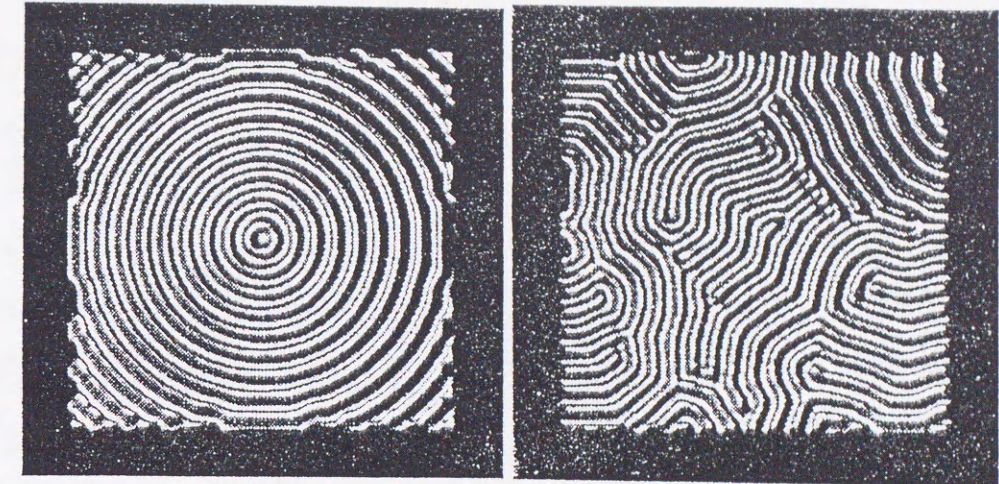


図1-1 シミュレーションによる2種のTuringパターン[10]

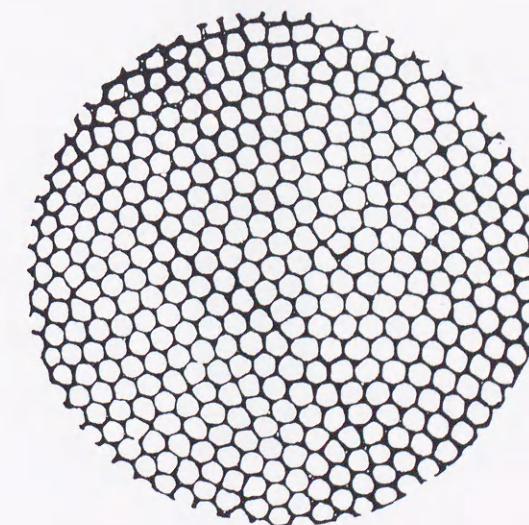


図1-2 ベナール対流パターン[11]

流体系は特徴的なパターンが多く見られること、基礎方程式が早くからわかっていることから研究の歴史は古い。1900年に見つけられたベナール対流とよばれる温度差のある場合に生じる蜂の巣状パターン（図1-2）、また、1908年に見つけられたカルマン渦列などの研究はこれまでに数多くなされている[12]。また、渦に見られる不規則流れ、すなわち乱流についても、流体の基礎方程式であるNavier-Stokes方程式をもとに現在も活発に研究がなされている[13]。

化学反応系の研究も歴史が古い。パターン形成の科学の観点から重要なのは、いわゆるB-Z反応（Belousov-Zhabotinski反応）とよばれるものである[14]。これはBelousovによって1951年に発見され、その後Zhabotinskiによって詳しく調べられた自己触媒的酸化反応で、酸化過程に応じて同心円状、渦巻き状、縞模様などの動的（時間空間的に振動する）パターンが生じる（図1-3）。

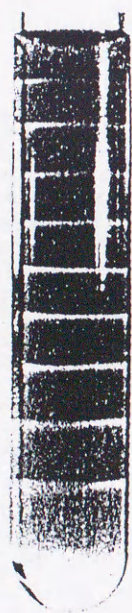


図1-3 B-Z反応パターン[11]

一方、Liesegangによって1896年に初めて報告された特異な沈澱パターン形成現象、すなわちリーゼガング・リングも古くから知られている[15]（図1-4）。沈澱のパターンには典型的な同心円状の他にスパイラル状、網目状などが観測されている。

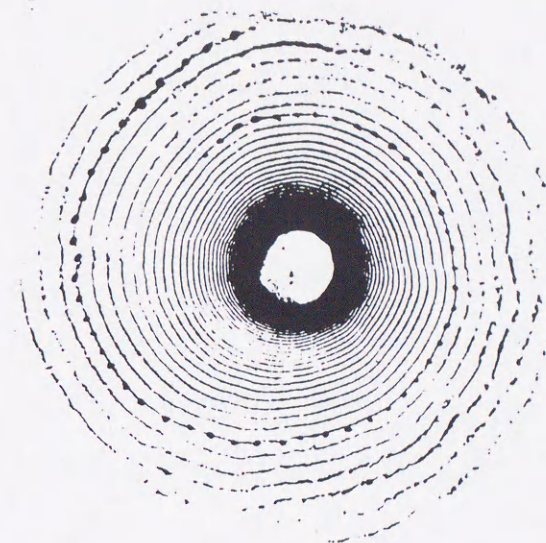


図1-4 リーゼガング・リングパターン[113]

ところで、形・パターンの物理学にいち早く取り組んでいたのは、他ならぬ日本の物理学者、寺田寅彦であった。彼の有名な随筆「自然界の縞模様（昭和8年）」では、金平糖の形、ガラスの割れ目、リヒテンベルグ形像に注意を促し、次のように言っている。”もしもこれらの問題をかみこなすに適切な「歯」すなわち「方法」が見いだされた暁には、形勢は一変してこれらの「骨董的」な諸現象が新生命を吹き込まれて学界の中心問題として檯舞台に押し出されないとも限らない”[16]。その後彼の門弟である、中谷宇吉郎は雪の結晶の形[17][18]を、また平田森三は動物の縞模様やガラスのひび割れ[19]を研究した。彼らの努力にもかかわらず、当時の日本の学会ではパターンの研究は異端的にみられていた。

パターン形成が物理学でステータスを得て盛んに議論されるようになった。

た契機は、Prigogineをはじめとするブリュッセル学派の散逸構造（1971、1977）[11][20]、Hakenのシナジェティクス（1978）[21]、およびMandelbrotのフラクタル（1975、1982）[22][23]、Li and Yorkeのカオス（1973）[24]など70年代の非平衡・非線形系の研究にある。

平衡系の統計力学の原理に従えば熱力学的平衡状態は自由エネルギー最小として決定される。Glansdorff and Prigogineは、非平衡系ではそれに代わってエントロピー生成最小の原理が成り立つとして、種々の非平衡系の発展の問題を調べた[11]。その結果、非平衡開放系ではエネルギーや物質の流入・散逸のバランスによってマクロな時間・空間的構造（散逸構造）が出現することを示した。先に述べたB-Z反応はその代表例であり、ブラッセル模型（Brusselator）[25]、オレゴン模型（Oregonator）[26]などが提起され詳しく調べられた。さらに、流体系のベナール対流パターン、生態系のロトカ・ボルテラ系での定常パターンも同様の構造の出現として説明された。散逸構造は非平衡状態における秩序構造の自発的発現現象である。Prigogineらの最大の功績は、非平衡状態での自発的秩序構造の出現にゆらぎが重要な役割をしていることを初めて示したことにある。シナジェティクスも同様の非平衡系の秩序形成についての概念で、Hakenは、レーザーの励起現象などにみられる相転移による秩序構造の出現を「協同現象」として一般化し、生物や社会現象に適用した[21]。協同現象の視点による研究は、化学反応振動系（化学的リズム現象）の研究[27]や引き込み現象の研究[28]などの新しい展開を生み出している。

フラクタルの数学的基礎は、すでに1875年のWierstrassの「連続だがいたるところ微分不可能な関数（ワイエルストラウス関数）」の研究、およびCantorの集合論、Hausdorff-Besicovitchの測度論（フラクタル次元のより数学的に厳密な定義）など、1925年頃までの研究にあった[23]。一方でMandelbrotは、すでに報告されていたRichardsonの海岸線の研究（1961年）[29]やZipfの法則の研究（1949年）[30]、および彼自身の物価変動の研究（1961年）[31]をもとに、その中に内在する性質、すなわち自己相似性やスケールリング性をもつ形を「フラクタル（fractal）」

[22][23]と名づけた。フラクタルは空間次元が1、2、3次元で表されることを拡張し、一見でたらしめに見えるパターンの中にある規則性を記述する方法を与えた。山や海岸線は一部を拡大してももとと同じようなパターンが現れてくる（図1-5）が、そのことは自己相似性の現れであ

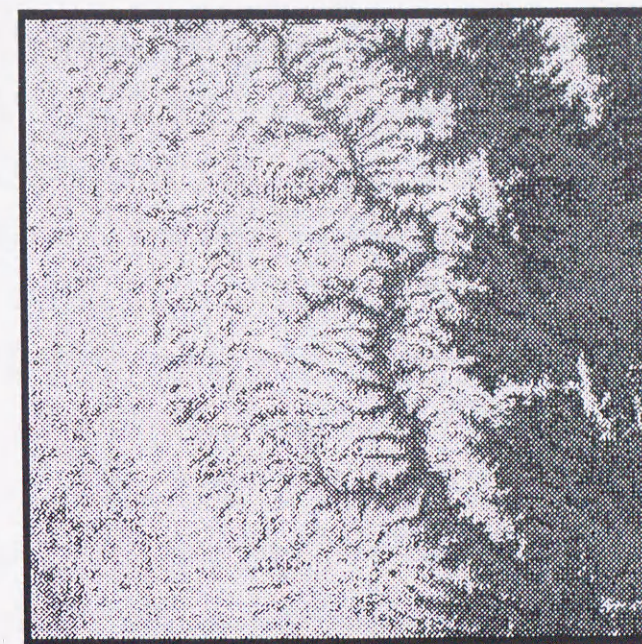


図1-5 ヒマラヤの等高線のフラクタルパターン

り、フラクタル次元という非整数次元で特徴づけられる。たとえば、ノルウェーのフィヨルド海岸線はフラクタルでは1.52次元と特徴づけられる[34]。

80年代以降、フラクタルの研究は分類学からフラクタルの生成メカニズムを説明することへ流れは変わってきている。現在、フラクタル研究は大きく分けると、結晶成長・凝集系のモデル化、臨界現象への応用、カオスへの応用とマルチフラクタルの導入、生物・医学面への応用、画像工学への応用、を中心に進展している[32-35]。

一方、「カオス（chaos）」という呼び名は1975年に初めて登場したが、そのもととなる研究は更にその10年ほど前にさかのぼる。1963年、気象学者のLorenzは乱流を記述する最も単純な方程式系を提出して、初期値がわずかにずれただけで結果が予測不可能になることを発見した[36]。この結果は、1973年にLi and Yorkeによって再発見され、Li-Yorke

の定理として定式化された[24]。同じ1973年、生物学者Mayは生物の個体成長の数理モデルであるロジスティク方程式の差分形を数値的に調べていて、同様の現象を見いだした。Yorkeはこれらの初期値の鋭敏な依存性あるいは予測不可能性の概念をカオスと呼んだ[37]。

無関係に登場したようにみえるフラクタルとカオスであるが、すぐに根底で密接な関係にあることがわかった。微分方程式の解は、例えば2次元系であればxy平面上に軌道（アトラクタ）を描くことができ、その振る舞いから解の安定性を議論することができる。カオス系の場合ストレンジ・アトラクタとよばれる複雑な軌道を取り、その構造はフラクタルになっている。どちらもパターンの中にある普遍性を特徴づける概念である。フラクタルは現象のある瞬間のパターンを特徴づけることから静的（static）側面を、またカオスは現象の時間発展のパターンを特徴づけることから動的（dynamic）側面を見る概念と捉えられる。

フラクタル・カオスの発展が70年代後半から80年代前半に平行してあったことは偶然でない。どちらも基本的に非線形問題であるため数値的解析を行うための強力な計算機の登場が必要であり、さらに概念が抽象的であるためコンピュータ・グラフィックスの発達が不可欠であった。こうした研究は、50年代以降計算機の発達にともなって現れた第3の物理学¹と呼ばれる「計算物理」[38]の分野の発展にも多くをおっていることを強調しておかなければならない。

ここで、先に引用した寺田寅彦の言葉にもう一度戻ると、彼の言う”問題をかみこなすに適当な「歯」すなわち「方法」”のかなめとなる概念は、まさしくフラクタル・カオスであり、その道具はコンピュータであるとみなすことができる。

ところで、パターン形成科学の研究は決して完成された体系を持っているわけではなく現在も発展途上にある。むしろその対象の多様性により現状では各論的であることは拒めない。ここで現在物理学において注目されるパターン形成問題を研究対象別に分け現状を検討する[1][2]。

- (1) ベナール対流、テラー渦、カルマン渦[2]。乱流[13]。
- (2) 液晶、高分子、ゲル、泡[39][40]。
- (3) ガラスのひび、柱状摂理、粉粒体のパターン形成[41][42]。
- (4) 結晶成長[43-45]、バクテリアコロニー成長[46-48]。
- (5) 界面成長[49]。
- (6) カオス分岐、臨界現象[50-52]。
- (7) 相転移での秩序パターン形成[2][39][53]。
- (8) B-Z反応、興奮性媒質、化学的リズム現象[27][54][10]。
- (9) 沈澱パターン形成[55-60]。

対象(1)の流体力学系では伝統的な流体パターンの研究も進んでいるが、最近ではスーパーコンピュータを用いた大規模系（気象・惑星現象）のシミュレーションが活発に進められている。

一方、近年注目すべきは対象(2)のソフトマテリアル系の研究の進展である。この中には複雑液体系の問題も含められる。本論文の対象となるコロイド系もこれに属する。今後、非平衡統計物理の手法[61]を用いた進展が期待される。対象(3)もソフトマテリアル系に属するが熱平衡状態が存在しないという点で対象(2)とは異なり、種々のシミュレーションモデルによるアプローチが提案されている。

対象(4)はフラクタルの導入で大きな進展をみせた。最近では臨界現象とフラクタル性の問題、自己アフィン系のフラクタルが注目される。対象(5)の界面の自己アフィンフラクタルの問題には未解決問題が残されている。また、対象(6)のカオス系は最近、自己組織的臨界状態の研究や複雑系の科学として対象を広げ新たな展開を見せ始めている。

パターン形成研究の中でも特に近年めざましい進展をとげているのは反応拡散系のパターン形成問題である。反応拡散系は、たとえばある物質の濃度 u 、 v に対して

¹理論物理・実験物理に対してコンピュータを使ってモデル化をし、現象の本質を捉えていく手法。

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= D\Delta u + f(u, v) \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= D\Delta v + g(u, v)\end{aligned}\quad (1.1)$$

のように発展方程式に拡散項を含んだ一般に非線形の偏微分方程式系で記述される。ここで、 D は拡散係数、 Δ はLaplacian、 f, g は任意関数である。これらは、主として化学反応系や数理生態学にあらわれるパターン形成のモデルに用いられ、対象(8)では新たな展開を見せ始めている。一方で対象(7)にある非線形非平衡系の物理現象の基礎方程式系として扱われることも多い。対象(9)については次節にて述べる。これらの方程式系は一般に解析的手法は使えないために数値解析が主流となる。特に重要と思われる反応拡散系を付録Aにあげる。

1.2 研究の背景 - コロイド系のパターン形成

1.1節で見えてきたようにパターン形成科学が扱う問題は大変広範囲にわたっているが、本研究は主としてソフトマテリアル系の問題の中の特にコロイド系のパターン形成を対象とする。コロイド系を対象とする主な理由は、伝統的な研究分野であるためその理論的取り扱いが比較的確立していること、そして日常現象を含みおよそ 10^5 の広範囲のスケールにわたり多くの重要なパターン形成問題があることにある。日常現象レベルのパターン形成問題を解明する有力な手法を示唆できる可能性が高い。

ここでコロイド系のパターン形成とは、コロイドの相互作用・運動が引き起こす界面化学系のパターン形成現象をさす。コロイドは界面化学で特に重要な役割をする。それはコロイドの領域では表面積/体積の比が大きいため粒子-媒体の界面でのエネルギーや他の性質に大きく影響するからである。コロイド系は広く言えば高分子ブロック共重合体や液晶、ゲルなど重要な問題も含んでいる。しかしながら、本研究はコロ

イド分散系における凝集現象に限定する。そこではコロイド間あるいはその周りのイオンとの相互作用が主要因となり、マクロな凝集パターンが形成される。

まず、本研究でたびたび使われる「コロイド」の定義をしておく。これはOstwaldに従って、「分散媒 (dispersion medium) 中に細かく分割された状態で一様に分散された分散相 (dispersed phase) あるいは不連続相 (discontinuous phase) からなるもの」とする(表1) [62]。この中には分散質と分散媒の間に明確な区別のつく単純コロイド(分散系)、区別のつきにくい網目コロイド(ゲルなど)、三相が共存する多重コロイド(霜柱など)があるが、本研究では対象を単純コロイドに限定する。また、考える分散相のサイズは、 $1 \sim 1000\text{nm}$ ($10 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$) とする。実験では分散系の分散質としてポリスチレンラテックスがよく使われるが、これは直径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の球状粒子である。また、コロイドの重要な性質の一つにレオロジー(粘弾性挙動)があるが、本研究ではその性質についての議論は除く。

分類	例
分散系	もや、霧、ミルク、無機コロイド
高分子コロイド	ゼリー、にかわ、ゲル
会合コロイド	石鹸、洗剤
生体コロイド	血液、筋肉
多重コロイド	含油岩、霜柱

表1 コロイド系の分類

希薄濃度溶液中のコロイドは一般に熱的ゆらぎによってBrown運動をしている。この場合、Einstein-SmoluchowskiのBrown運動の理論によって基本的な取り扱いは確立している。その結果は、Einstein関係式(揺動散逸定理)に要約され、速度相関は指数関数的に減少する。しかし、

分子間の相互作用が無視できなくなる高濃度溶液や高分子電解質では問題は複雑になる。Alder and Wainwrightは一般に分子を剛体球と近似して計算機シミュレーションを行った。その結果、密度を下げていくと固相から流動相へ相転移することを見いだした（Alder転移）[63]。さらに速度自己相関関数に長時間相関（long time tail）が現れることを見いだした。このシミュレーションは初めての計算物理の成果であり、その手法は分子動力学法（Molecular Dynamics, MD）と呼ばれている。

一方、高濃度コロイド溶液系では、高分子ラテックスが結晶に見られるような秩序構造形成をおこす（オーダリング）ことが知られていた[64]。（図1-6）この現象は基本的に斥力凝集であり、通常の分子間引

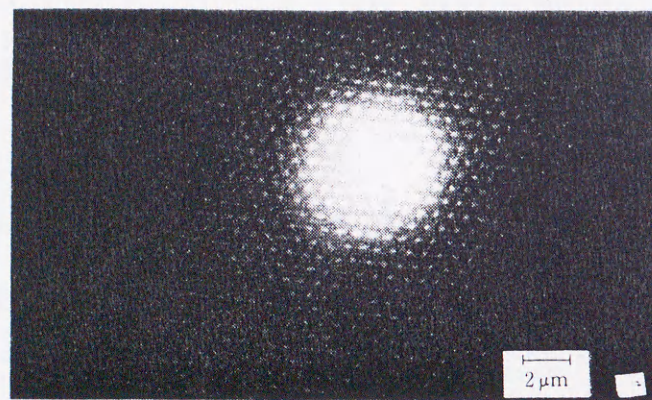


図1-6 高濃度コロイド溶液系でのオーダリング

力によるコロイド凝集とは異なる。Hachisuは秩序構造はAlder転移で生じたと説明をした[65]が、これは粒子間の引力あるいは斥力相互作用を全く無視したものであるため疑問が残る。その後、Iseは荷電相互作用の基礎理論であるDLVO理論[66]による説明を行ったが、低濃度でも構造形成をする実験結果があるため無理が生じた。また、Imaiはこれとは別にField-fluctuation効果による理論を展開した[67]が、完全な説明には至

らない。最近注目されている濃厚コロイド分散系のガラス転移の研究はこの分野にも新しい方向性を示すものとして期待される[68]。

また、コロイド分散系の分子間引力による凝集現象にはフラクタル構造をとるものが多い（フラクタル凝集）[43][45]。フラクタル構造をとっている凝集体の場合、構成粒子数 N とスケール R の間に $N \sim R^D$ が成り立ち、指数 D は一般に非整数となる。たとえば、Weitz and Oliveriaは金コロイドの凝集体を透過型電子顕微鏡を使って調べ、粒子数 N とスケール R との間に $N \sim R^{1.75}$ を得ている[69]。（図1-7）

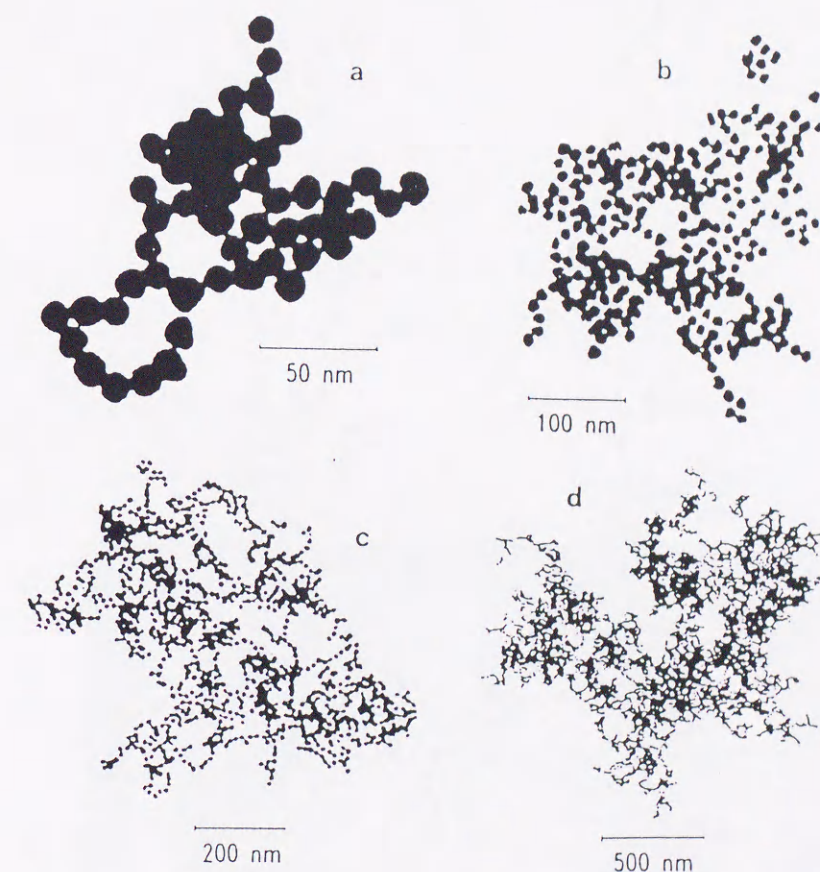


図1-7 金コロイドのフラクタル性[69]

フラクタル凝集現象は、Witten and Sanderによる計算機シミュレーションモデル、DLA（Diffusion-Limited Aggregation）[70][71]の登場を機に重要な研究が数多くなされた。DLAは原点に置かれた種に向かって遠方から粒子をランダムウォークさせ、種に接触したら凝集させ、次の粒子を

放つという単純なモデルである（図1-8、図1-9）。これは単体のフラクタル凝集成長モデルとして位置づけられる。実際の電析結晶成長パター

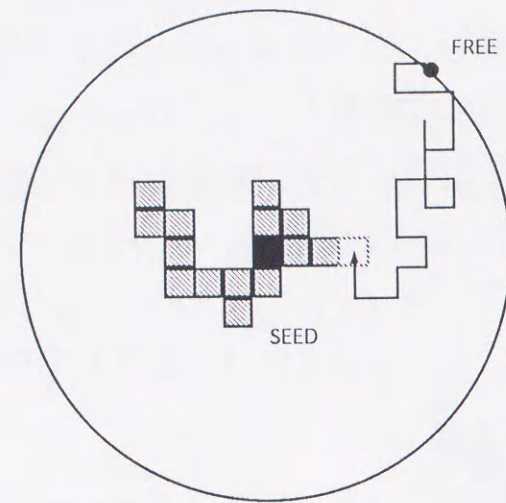


図1-8 DLAモデル



図1-9 DLAパターン

ン（図1-10）[72]やバクテリアコロニーの成長（図1-11）[73]はDLAの理想的な実験例となっている。その後DLAに対して、シミュレートする空間次元依存やランダムウォークする粒子の軌跡の空間次元依存が調べら

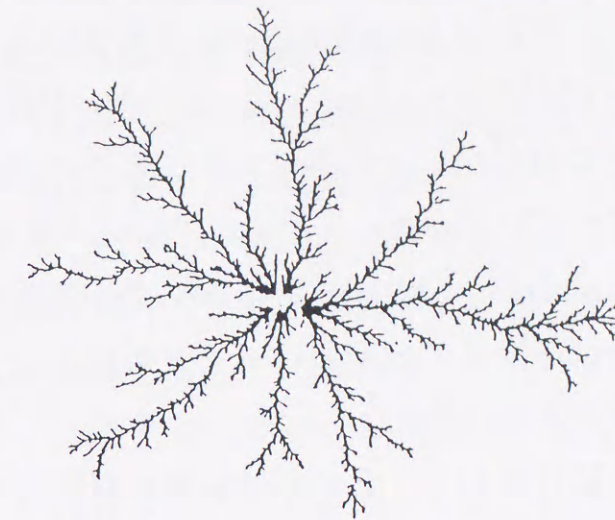


図1-10 電析パターン[72]

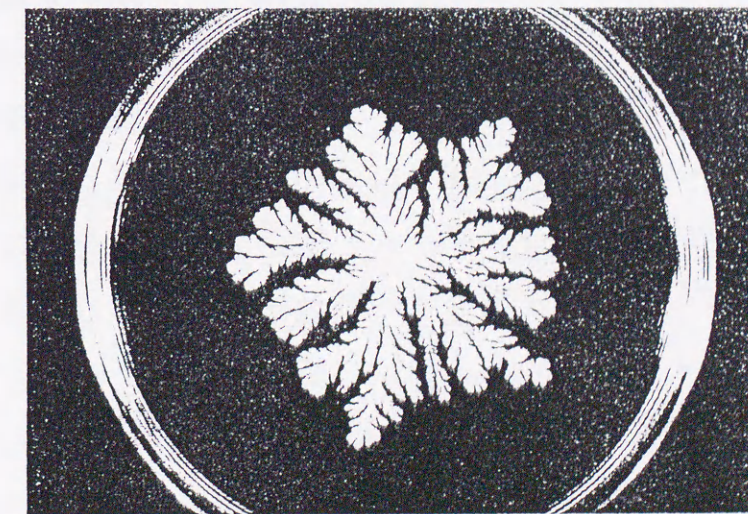


図1-11 バクテリアコロニー・パターン[73]

れた[74][75][43]。また、DLAのフラクタル次元も解析的手法により求め

られた[76-78]。

コロイド凝集のフラクタル構造は、拡散律速のクラスター-クラスター凝集 (Cluster-Cluster Aggregation, CCA) モデル[79][80]でモデル化される。理論的にはSmoluchowskiのレート方程式が発展的に調べられた[81][82][83]。また、反応律速のCCAについても調べられている[84]。しかしながら、CCAに対するSmoluchowskiのレート方程式は一般的に非線形になり、解析的な取り扱いは困難である。多くの場合が結合確率の特殊な場合に限定されている[83]。

以上は基本的に反応を伴わない拡散のみによる凝集現象であるが、反応に伴って生成されるコロイド系のパターン形成問題で未解決なものにリーゼガング現象がある[15][85]。

実験は次のように行われる。2つの溶解性の反応物 MH_4OH と $MgSO_4$ を用意する。一方を試験管の中で寒天ゲル中に一様に溶かしておき、もう一方を濃度差を大きくして上方から反応を起こさせると、 $Mg(OH)_2$ の沈澱層がバンド状に飛びとびに生じる。ここで反応をゲル中で行うのは対流を生じさせないためである。このバンドパターンにはいくつかの経験則が知られる。例えば、典型的なパターンではバンド間隔が等比数列で広がる[86]。また、シャーレ上で行う場合には2次元的なリングパターンとなる(図1-4)。この場合にもリング間に上記経験則が成り立つ。

一方、実験条件を変えた場合、このような規則構造だけでなく種々の沈澱パターンも生み出すことが知られている。例えば、初期の濃度勾配が小さいときにはランダムなパターンを生じ、反応物をあらかじめ混ぜておいて急冷させた場合には網目状のパターンを生じる。これらにはフラクタル構造を示すものもある。更に、2重分岐パターン、ヘリカルなパターンも報告されている[87]。しかしながら、その形成メカニズムは完全には解明されていない。

この現象はB-Z反応と同じ化学反応系でありながら、散逸構造やTuringパターン形成の問題とは根本的に形成メカニズムが異なると考えられている。その理由は、第1に自己触媒的反應でない、すなわち時間空間的なリズムを伴わずパターン形成は不可逆的かつ決定論的に生じる

ことである。第2に基礎過程は反応ダイナミクスだけでなく成長ダイナミクスが重要な役割をしていると考えられていることである。これらのため、未だリーゼガング現象をうまく記述する単純な反応拡散方程式は得られていない。しかし、相分離過程の研究でのオストワルド成長の研究[88]、スケーリング理論の成功[89]などをうけて、近年再び興味深い研究がなされるようになった。この問題は反応を伴うが、コロイドが一旦形成されてしまえばコロイドの凝集過程と見なすことが可能である。

以上、コロイド系のパターン形成研究の現状を見てきたが、コロイド系はパターン形成問題の中でも比較的簡単に実験可能でかつ基本過程が明確な点が特徴といえる。また、応用面からも日常的な界面化学的現象の理解のみならず、生命科学、物性物理、地球物理現象、惑星現象などへ応用されることが期待されている。

1.3 研究の目的と主要内容

本研究の目的は2つある。第1はコロイド分散系における凝集現象の、パターン形成メカニズムの理論的解明である。すなわち、コロイド分散系でフラクタル構造あるいは秩序構造を形成する場合、何が構造を決定するかを解明することである。第2はコロイド系のパターン形成問題の有用な研究手法を見出すことである。本研究は具体的に、(1)コロイド分散系の拡散に関する問題、(2)フラクタル凝集パターン形成、(3)沈澱パターン形成(リーゼガング現象)を研究対象としてこれらの目的を遂行する。

一般のコロイド分散系における凝集現象では、拡散がパターン形成において基本的役割をする。まず本研究では水溶液中のコロイドおよびイオン拡散が示す特徴的な性質を調べた。その結果、ミクロなレベルの非線形相互作用がコロイド分子の拡散の性質に直接影響することを見出した。

また、拡散によって形成されるコロイド凝集体はフラクタルによって

特徴づけられ、そのフラクタル次元はコロイド粒子のブラウン軌跡のフラクタル性に依存する。ミクロレベルの非線形相互作用はコロイド粒子の拡散を通してコロイド凝集体の構造に反映する。本研究では特徴的スケールのあるブラウン軌跡を記述する式を提案し、この関係式に基づきコロイド凝集体の成長過程を調べた。その結果、成長過程に構造のクロスオーバーが生じることを見出した。

一方、沈澱パターン形成現象（リーゼガング現象）は一般には反応拡散系のパターン形成問題であるが、反応後の核生成とコロイドの拡散・凝集過程を独立に扱うことで、コロイド分散系の凝集パターン形成問題に帰着される。核生成後の凝集体成長過程を格子モデルにてシミュレートし、リーゼガングライクなパターンを得た。

本研究は一貫してコロイドの拡散・凝集過程においてフラクタル性を含めスケーリングの概念の上に立ち議論を進める。また、複雑なプロセスの問題に対しては単純化したシミュレーションモデルを提起し、メカニズムを探る。こうして、コロイド系のパターン形成メカニズムの解明には、スケーリング関係および単純化したシミュレーションモデルに基づく議論が有効な手法であることが結論づける。

本論文の構成は大きく6章からなる。まず以後の議論に必要なコロイド分散系の拡散・凝集に関する数学的・概念的基礎を第2章で与える。第3章では荷電コロイド系の拡散について本研究で行った研究成果を示す。第4章ではコロイド凝集について本研究で行った研究成果を示す。第5章では沈澱パターン形成の問題（リーゼガング現象）について本研究で得られた成果を示す。第6章は結論である。本論の主要な結果は第3、4、5章である。以下に、各章の概要を記す。なお、各章の最初と最後に内容の概略とまとめの節をおく。

第2章は、コロイド分散系での拡散と凝集を中心に以後の議論の数学的・概念的基礎を与える。2.2節では古典的Brown運動論ならびに拡散の基礎について検討する。2.3節では、粒子間に荷電相互作用のある場合のコロイド系の振る舞いを記述する。そこではPoisson-Boltzmannの式、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論などを議論する。2.4節

は拡散律速凝集の古典論であるSmoluchowskiの急凝集理論を議論する。2.5節はフラクタル凝集について議論する。まず、界面成長や凝固、あるいは凝集体の成長を特徴づけるためにフラクタルの概念を導入する。次に、フラクタル凝集の計算機シミュレーションモデルとして成功したDLA (Diffusion-Limited Aggregation) を取り上げる。このモデルは、本研究においても改良されて第5章の問題に適用される。

第3章は、第2章をもとに荷電コロイド系のBrown運動および対イオンの拡散問題を定式化し、2つの問題を議論する。まず、3.2節は板状マクロイオンのまわりでの対イオンの拡散の基礎方程式を与え、数値解析を行う。3.3節では荷電相互作用の入った場合のEinstein関係式を導く。この章で得られた結果より、ミクロなレベルの荷電相互作用がマクロな拡散現象に大きな影響を与え、その結果拡散によるパターン形成に重要な役割をすることが帰結される。

第4章は、コロイド分散系での拡散律速凝集モデルの拡張を行う。4.2節はSmoluchowskiの急凝集理論を凝集体構造の情報を入れて拡張を行う。4.3節は特徴的距離の存在するBrown運動の軌跡のフラクタル性を議論する。4.4節は前節の結果をもとに、フラクタル凝集体がクロスオーバー成長することを理論的に予測し、シミュレーションで確かめられた結果を示す。この章は第3章で得られた結果とともに、ミクロな非線形相互作用がマクロな凝集体パターンに大きく影響することを示す。また、凝集体パターン形成においてフラクタル概念およびスケーリング関係に基づく議論の有効性も指摘する。

第5章は沈澱過程のパターン形成の問題（リーゼガング現象）を議論する。この問題は反応後のコロイド凝集体の成長パターン形成問題と位置づけられる。まず、5.2節はリーゼガング現象の実験ならびに理論的背景を議論する。5.3節は $A+B \rightarrow C$ タイプの反応拡散系で重要となる反応フロント・プロファイルについてセルラオートマタモデルを用いて解析を行う。5.4節ではリーゼガング・パターンを生じる沈澱パターン形成モデルを提出する。このモデルはDLAモデルを沈澱パターン形成現象に適用したもので、モンテカルロ・シミュレーションの範疇に属す。こ

の章は、これまで議論してきた拡散・凝集の現象に反応の過程を考慮することで未解決であったリーゼガング現象のモデル化が可能であることを示す。また、単純化したシミュレーションモデルによるアプローチは複雑なパターン形成問題にあって有効な手法であることを指摘する。

最後に第6章の結論では、本研究の結果の議論と今後の課題について述べる。

第2章

コロイド系の拡散と凝集

2.1 はじめに

コロイド系では、コロイドの分子運動およびコロイド間の相互作用がパターン形成に重要な役割をする。この章では、コロイド分散系において相互作用の有無が拡散・凝集にどのように関わるか既知結果をまとめる。本章は、次章以降の議論の数学的・概念的予備知識を与える。

希薄なコロイド分散系の重要な性質は、古典的Brown運動論に集約されている。単一粒子のBrown運動はEinsteinの関係式を満たし、多粒子系では拡散方程式に従う。以上の基本的な関係式は数学的なランダム・ウォーク・モデルにより確率過程の問題として等価に導ける。(2.2節)

また、水溶液媒体中にあるコロイド分散系は一般に荷電を持っており、そのために電気二重層や対イオンの取り扱いが必要となる。コロイド間あるはコロイド-対イオン間の荷電相互作用を記述する基礎方程式はPoisson-Boltzmannの式として知られる。電気二重層が重なる場合のポテンシャル問題はDLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論として記述されている。(2.3節)

一方、コロイド系の拡散による凝集モデルはSmoluchowskiの急凝集理論として与えられている。この理論では凝集が粒子の衝突のみによっておこると仮定される。そのため2.3節で議論するような粒子間の相互作用は無視されている。また、凝集体の構造および凝集体同士の衝突も考慮されておらず、その意味で稀薄溶液中の初期段階の凝集過程モデルといえる。(2.4節)

フラクタル構造をとる凝集現象は一般に「フラクタル凝集 (Fractal Aggregation)」と呼ばれ、DLA (Diffusion-Limited Aggregation) モデル

の登場によって1980年代から重要な研究が数多くなされた。フラクタルの概念およびDLAモデルの導入で凝集体の特徴付けとその成長メカニズムの解明が可能となった。(2.5節)

2.2 Brown運動と拡散方程式

2.2.1 Einstein関係式

水溶液中の分子運動に関する研究は、大変長い歴史を持つ。ここではEinstein-SmoluchowskiのBrown運動の古典論(以後、Brown運動の古典論とする)およびその現象論的方程式であるLangevin方程式をまとめる。

一個の球形粒子に対する熱力学的拡散力と流体から受ける抵抗力の釣り合いから、EinsteinはいわゆるEinsteinの関係式(Einstein Relation)と呼ばれる重要な関係式を導いた[5]。その結果は

$$D = \frac{RT}{N\xi} \quad (2.1)$$

と表される。ただし、 D は拡散係数、 R は気体定数、 T は絶対温度、また、 ξ は外力に対する移動度(mobility)である。拡散係数と移動度が測定できれば、この式からアボガドロ数 N が求められる。

一方、Brown粒子の存在確率分布 $f(x,t)$ を考えると、 f は拡散方程式に従う。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

初期条件 $t=0, x \neq 0$ で $f(x,t)=0$ 、および任意の時刻で $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x,t) dx = 1$ とすると、解、

$$f(x,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.3)$$

を得る。これより平均位置は $\langle x \rangle = 0$ 、また平均二乗変位(分散)は

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (2.4)$$

となることがわかる。すなわち、Brown粒子の平均変位は $t^{1/2}$ に比例することがわかる。また、(2.1)を用いて N について書き直せばわかるように、平均二乗変位を測定すれば、原子の数 N が計算できる。

この実験的検証は1909年、Perrinによって行われ実証された[7]。Perrinは乳香粒子(半径 0.53μ)に対して、30秒ごとに顕微鏡で観測し、その結果から、 $N = 6.85 \times 10^{23}$ (現在の正確な値は 6.022×10^{23})を得た。この結果は、原子論の勝利を意味した。特に、(2.4)に従うBrown運動を理想的なBrown運動(IBM, Ideal Brownian Motion)と呼ぶことにする。これは粒子間に相互作用がない場合に成り立つ。

一方、Perrinの実験で捉えられたランダムな軌跡パターンは、その後確率過程論(ウイナー過程)、およびフラクタルをもって別な記述をされた。ここでは、確率過程におけるランダムウォークモデルによっても同じ結果を導けることを示す。1次元ランダムウォークを考え、次のルールに従って動くとする。各粒子は時刻 $t=0$ で位置 $x=0$ にいる。また、各粒子は速度 v で時間 τ ごとに距離 $\delta = v\tau$ だけ右または左にランダムに確率1/2で動くとする。

第 i 番目の粒子は n ステップ後の位置を $x_i(n)$ とすると

$$x_i(n) = x_i(n-1) \pm \delta$$

となり、平均の位置は

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n-1) = \langle x(n-1) \rangle$$

すなわち平均の位置は常にゼロである。次に平均二乗変位を計算する。

$$x_i^2(n) = x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2$$

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2(n)$$

$$= \langle x^2(n-1) \rangle + \delta^2$$

$$= n\delta^2$$

$t = n\tau$ で $D = \delta^2 / 2\tau$ とおくと、

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

を得る。これは上記の結果 (2.4) に他ならない。

2.2.2 Langevin方程式[90]

Brown運動を記述する有効な現象論方程式は、Langevin方程式として知られる。これは粒子の運動方程式にランダムなノイズの加わった形をとる。すなわち、

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + F(t) \quad (2.5)$$

ここで、 ζ は摩擦係数、 $F(t)$ は揺動力で、

$$\langle F(t) \rangle = 0, \quad \langle F(t)F(t') \rangle = 2\zeta kT \delta(t-t') \quad (2.6)$$

を満たすとする。ただし、 $\delta(t)$ はデルタ関数である。式の形式解は

$$v(t) = v(t_0)e^{-(t-t_0)/\tau} + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t e^{-(t-s)/\tau} F(s) ds \quad (t \geq t_0)$$

と書ける。 $v(t_0)$ を有限として $t_0 \rightarrow -\infty$ とすると、

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t e^{-(t-s)/\tau} F(s) ds$$

となり、式 (2.6) を用いて

$$\langle v(t) \rangle = 0 \quad (2.7)$$

を得る。

次に速度相関を求める。

$$\begin{aligned} \langle v(t)v(t') \rangle &= \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^t ds e^{-(t-s)/\tau} \int_{-\infty}^{t'} ds' e^{-(t'-s')/\tau} 2\zeta kT \delta(s-s') \\ &= \frac{1}{m^2} \int_0^\infty du e^{-u/\tau} \int_0^\infty du' e^{-u'/\tau} 2\zeta kT \delta(t-t'-u+u') \\ &= \frac{2kT}{m\tau} e^{(t-t')/\tau} \int_0^\infty du e^{-2u/\tau} \int_0^\infty du' \delta(t-t'-u+u') \end{aligned}$$

$t-t' > 0$ ならば $u < t-t'$ では u' の積分は 0 となる。

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{kT}{m} \frac{2}{\tau} e^{(t-t')/\tau} \int_{\max(0, t-t')}^\infty e^{-2u/\tau} du$$

すなわち、

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{kT}{m} e^{-|t-t'|/\tau} \quad (2.8)$$

を得る。これより、理想的なBrown運動では速度相関は指数関数的に減少することがわかる。

2.2.3 拡散問題[91]

拡散方程式はすでに(2.2)で扱った。この節では、この論文で必要となる拡散方程式の基本的取り扱いを例題としてまとめる。

まず拡散方程式の導出を行う。場所と時間の関数として濃度 $C(x, t)$ を考える。 x と t における正味の流束はそこでの濃度勾配に比例するので、

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad [\text{Fickの第1法則}] \quad (2.9)$$

と書ける。また、全粒子数は保存されており、その時間増加量は流束分とすると、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad [\text{Fickの第2法則}] \quad (2.10)$$

を得る。(2.9)、(2.10)より、拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

を得る。 D は拡散係数である。3次元では

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C$$

もし、球対称であれば、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

となる。

(1) $C(x, 0) = \delta(x)$ での解

$$C(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.12)$$

(2) $C(x > 0, 0) = 0, C(0, t > 0) = C_0$ での解

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.13)$$

ここで、 erfc は余誤差関数である。

(3) 球対称吸収体への拡散(定常解)

半径 a の球状吸収体を考える(図2-1)。境界条件を $C(r=a)=0, C(r=\infty)=C_0$ とすると、解は

$$C(r) = C_0 \left(1 - \frac{a}{r} \right) \quad (2.14)$$

となる。球に流れ込んでくる粒子の割合は、流束(2.9)を用いて、

$$I = -J = 4\pi D a C_0 \quad (2.15)$$

と求められる。

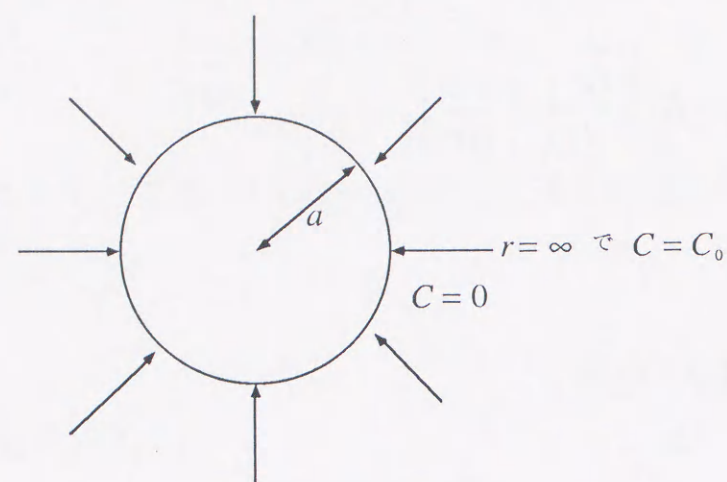


図2-1 球対称吸収体への拡散

2.3 荷電相互作用のあるコロイド系

単分散コロイドの安定な調製はPerrin以降大変困難を窮めていたが、1947年の偶然からの調製に成功して以来、単分散コロイドは研究実験で良く使われるようになった。また、そのころ同時に1.2節で述べたようにコロイド系のオーダーリング現象も見いだされた。コロイド系のオーダーリングやより複雑な凝集現象を考えるには、2.2節のように相互作用を無視することはできない。この節では、固体表面やコロイド粒子の表面が電解質水溶液に接しているときに生じるイオン雰囲気 (ionic atmosphere) やコロイド間の荷電相互作用の問題について既知結果をまとめる。

2.3.1 Poisson-Boltzmann方程式[62]

水溶液中のコロイドに電場をかけると、いわゆる電気泳動という現象が生じる。これは粒子上に電荷が存在するため、その結果粒子の周りには反対の電荷をもつイオン (対イオン、counter-ion) の層、イオン雰

囲気 (ionic atmosphere) がつくられる。通常これは電気二重層 (electric double layer) と呼ばれる。なお、イオン雰囲気には同符号の低分子も存在し、それは副イオン (co-ion) と呼ばれる。

また、加えて対イオンが熱運動をしている場合は、拡散電気二重層 (diffuse electric double layer) と呼ばれる。(図2-2) このときの対イオン

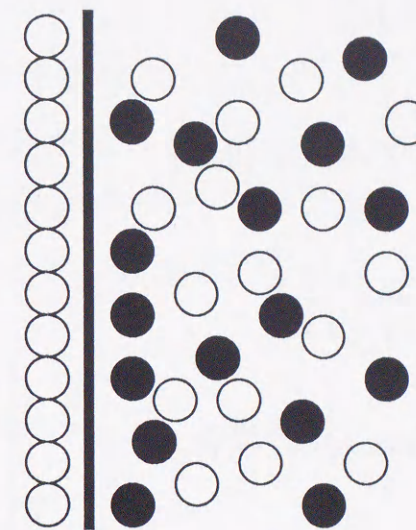


図2-2 拡散電気二重層の模式図

分布は、Boltzmann分布で与えられ、その静電ポテンシャルはPoisson方程式に従う。すなわち、

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{ze\phi}{kT}\right) \quad (2.16)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.17)$$

である。ここで、 n は対イオンの濃度、 n_0 は $\phi=0$ のときのイオン濃度、 z はイオン価数、 e はプロトンの電気素量、 ϵ 、 ϵ_0 はそれぞれ水溶液の比誘電率、真空の誘電率である。また ρ はイオンの体積電荷密度で、 $\rho = zen$ で与えられる。式(2.16)を(2.17)に代入するととPoisson-

Boltzmann方程式

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{ze n_0}{\epsilon \epsilon_0} e^{-ze\phi/kT} \quad (2.18)$$

を得る。式 (2.16) と (2.18) より

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2kT} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2$$

を得る。よって、積分して次式を得る。

$$n(x) = n_0 + \frac{\epsilon \epsilon_0}{2kT} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2$$

1 : 1 電解質 (例えば NaCl) の場合、

$$\frac{d\phi}{dx} = \sqrt{\frac{8kT}{\epsilon \epsilon_0}} \sinh\left(\frac{e\phi}{2kT}\right)$$

となり、積分を行うと

$$\phi = \frac{2kT}{e} \log \left[\frac{1 + \gamma e^{-\kappa x}}{1 - \gamma e^{-\kappa x}} \right]$$

$$\gamma \equiv \tanh\left(\frac{e\phi_0}{4kT}\right)$$

を得る。 ϕ_0 が低いときには

$$\phi \approx \frac{4kT}{e} \gamma e^{-\kappa x} \quad (2.19)$$

と近似でき、結局、電荷が一様に分布した平らな表面の場合の任意の距離 x での静電ポテンシャルは

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (2.20)$$

$$\kappa \equiv \sqrt{\frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}} \quad (2.21)$$

となる。よって拡散電気二重層は表面からの距離に対して指数関数的に減少することがわかり、その厚さは $1/\kappa$ で見積もられる。 $1/\kappa$ は Debye の長さ (Debye length) と呼ばれる (図2-3)。

また、ポテンシャル ϕ_0 が低いとして行った近似は Debye-Hückel 近似とよばれ、イオン雰囲気的全ポテンシャルは各イオンのポテンシャルの重ね合わせで求められることがわかる。

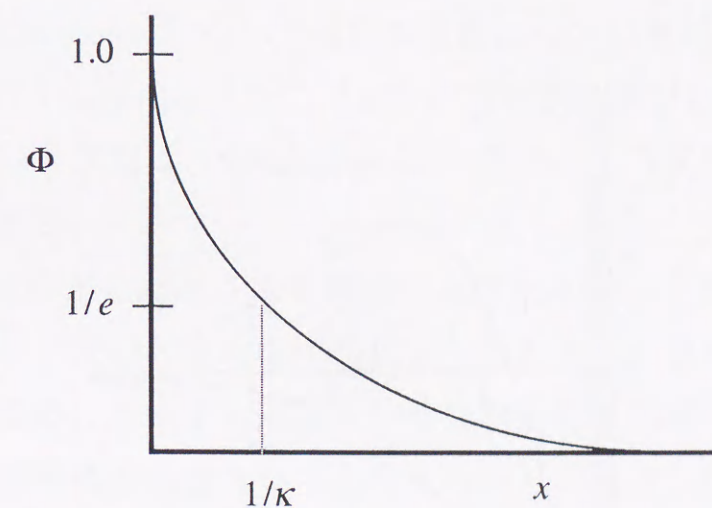


図2-3 静電ポテンシャルと Debye length

2.3.2 DLVO 理論[66]

ところで、二つのコロイド粒子間には、こうした荷電相互作用 (斥力) の他に分子間力 (引力) が働く。その代表的なものは van der Waals 力である。電気二重層相互作用と van der Waals 力が同時に働く場合、相互作用エネルギーにはエネルギー障壁や第二極小点が現れ、パターン形成に

大きな影響を与える。この理論はDLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論と呼ばれる。

van der Waalsポテンシャルは一般に距離 r に対して

$$w(r) = -\frac{C}{r^6}$$

の形で与えられる。ただし、 C は定数である。よって、近距離では電気二重層相互作用をvan der Waals力が上回ることがわかる。また、電解質濃度と表面電位との関係から次の場合が考えられる。(図2-5)

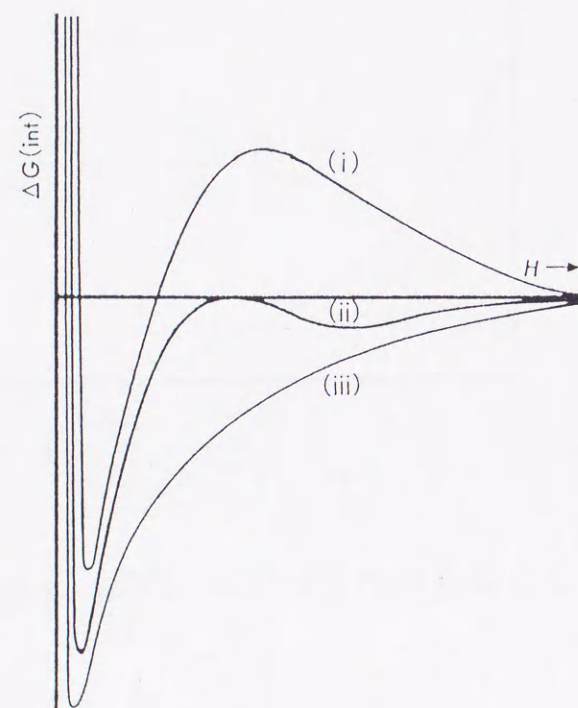


図2-5 全相互作用ポテンシャル曲線、(i)安定 (ii)臨界 (iii)不安定. ただし、 H はコロイド間の距離.

- (i) 希薄電解質中において強く帯電した表面の場合、強い長距離斥力が働く。これはある距離で極大になり、エネルギー障壁となる。
- (ii) 高濃度の電解質溶液の中では、はっきりした2次極小がエネルギー障壁の手前に存在する。接触に対応するポテンシャルエネルギー極小は1次極小と呼ぶ。
- (iii) 低電荷密度の表面の場合、エネルギー障壁はかなり低くなり、ある電解質濃度（臨界凝集濃度と呼ぶ）以上では $w=0$ 軸以下に下がる。このとき小さなコロイド粒子は急速に接近し、凝集する。
- (iv) 表面電荷がゼロに近づくと、相互作用曲線はほとんど van der Waals曲線に近づき、2つの面はあらゆる距離で互いに引き合う。

Verwey and Overbeekは (ii) (iii) の現象にもとづきコロイド系の安定性を議論している[66]。また、(iii) の場合で凝集がどの程度の割合で起こるかという問題は、Smoluchowskiの衝突による凝集理論があり、次節で議論される。

次にDLVO理論から帰結される興味ある結果について議論する。もし、2つのコロイドが互いの2次極小点に入ったとする。このときコロイドは2次極小の間隔に対応する距離をもつ2粒子体を形成する。この過程を繰り返して集合体が形成されると考えられる。一方、粒子の熱的運動のエネルギーは kT のオーダーにあるので、2次極小の深さがこれより極端に大きくなければ可逆的な凝集が起きる。この結果、弱く結合した凝集体が形成される。

DLVO理論で予想されるような弱い結合をした凝集は、現実のコロイドパターン形成でも見られる。この場合、弱く凝集しているときにはクリーム状になっているが、ゆるやかに攪拌すると容易に分散する。

2.4 Smoluchowskiの急凝集理論[92][93]

Smoluchowskiは、粒子間に相互作用がない場合、凝集は粒子の衝突のみによって起こるとして凝集の速度を議論した。Smoluchowskiのアプローチでは凝集問題は拡散問題に帰着される。この場合、凝集過程は不可逆であり、いったん凝集を起こすと元の分散状態には戻らない。なお、凝集体を表すのに良く使われる用語には、aggregate (集合体)、associate (会合体)、floc (凝集体)、coagulate (凝結体) があるが、本研究では、これらを含め、コロイド系での分子あるいは微小粒子の凝集体をあらわすものとしてaggregateを用いる。

2.4.1 単一粒子間の凝集[92]

monomer-monomer衝突を考える。コロイド粒子1個を固定して、他の粒子はみなBrown運動をしているとする。また、コロイド粒子には作用半径があり、この作用半径内に他の粒子が入ると同時に不可逆的に凝集が起きると仮定する。その結果、凝集速度を得るには、濃度勾配に従って作用半径内に流れ込む粒子の単位時間当たりの数を求めればよい。(図2-6)

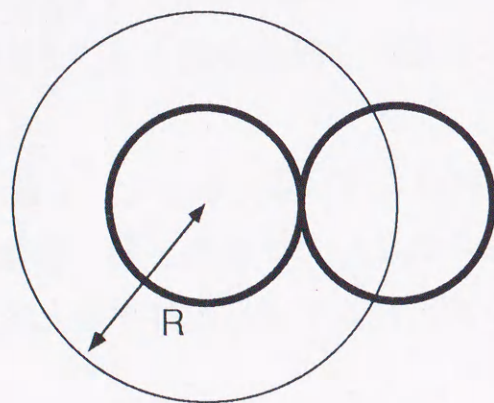


図2-6 衝突による凝集。Rは作用半径

Cを作用半径Rの外側でのコロイドの濃度とすると、Cは拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t_D} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rC)}{\partial r^2}$$

に従う。ここでDは拡散定数で、時間 t_D はCの減少が無視できるような短いタイムスケールである。境界条件、

$$\begin{cases} r \rightarrow \infty & C = C_0 \\ r = R & C = 0 \end{cases}$$

のもとで定常解は、(2.14)より

$$C = C_0 - C_0 \frac{R}{r}$$

となる。また、R内に入ってくる単位時間あたりのコロイドの量は

$$Q = 4\pi R^2 \left[D \frac{\partial C}{\partial r} \right]_{r=R} = 4\pi R C_0 D \quad (2.22)$$

で与えられる。全体積 V 中のコロイドの数 $v (=CV)$ を導入する。このとき、濃度 C_0 は v/V で置き換えられる。拡散時間スケールより長い時間スケール $t(\Delta t) \gg \Delta t_D$ で観測される C_0 の変化は、

$$\delta C = -4\pi R C D v \delta t$$

で与えられる。書き直して、

$$\delta (1/v) = 4\pi R D \delta t$$

を得る。Rがこの時間スケールで一定であれば、時間積分をして最終結果を得る。

$$v = \frac{v_0}{1 + 4\pi v_0 R D t} = \frac{v_0}{1 + t/T} \quad (2.23)$$

ただし、 $v_0 = C_0 V$ で、

$$T = \frac{1}{4\pi v_0 R D} \quad (2.24)$$

は凝集時定数 (coagulation time) である。

実際には中心にあるコロイド粒子もBrown運動をするので、修正を加えねばならない。2つの粒子の拡散係数を D_1 、 D_2 とすると、2粒子全体としての相対的Brown運動の拡散係数は $D_1 + D_2$ となることが示せるので、もし $D_1 = D_2$ であるならば、上式で D を $2D$ として、

$$v = \frac{v_0}{1 + 2t/T}$$

を得る。

上記の結果は、単一粒子間衝突のみを仮定しており、単一粒子と凝集体および凝集体同士の衝突は無視している。そのため、凝集の初期段階にのみ適用される。凝集体同士の衝突過程を考慮した定式化は次節にて行う。

また、そのほかの問題点を指摘しておく。第1はコロイド粒子間に働く荷電相互作用の効果を無視していることである。これは粒子間ポテンシャルを井戸型で与えた古典論に対して、斥力の効果が加わることを意味する。第2は、凝集体の形状について何も考慮されていないことである。古典論では凝集体は球状と仮定されているが、凝集体や結晶にはフラクタル構造を取るものが多い。本研究ではこれを考慮して拡張を行う。結果は4.2節にて議論する。

2.4.2 クラスター間の凝集[93]

前節の結果は、レート方程式 (rate equation) を用いてより一般化した形で議論できる。ここでは、クラスター間の衝突も考慮して書き表す。

i -merと j -merが衝突して k -mer ($= i + j$) が形成される場合のSmoluchowski方程式は

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} n_i(t) n_j(t) - n_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} n_j(t)$$

$$K_{ij} \sim (i^{1/3} + j^{1/3})(i^{-1/3} + j^{-1/3}) \quad (3 \text{次元})$$

となる[93]。第1項は i -merと j -merの衝突で k -merになる数、第2項は k -merがさらに大きくなって k -merが減る量を表す。また、 K_{ij} は反応率である。一般に、 i -merと j -mer ($i, j = 1, 2, 3, \dots, N$) の衝突でできる k -merの数 n_k は

$$n_k = n_0 \frac{(\alpha n_0 t)^{k-1}}{(1 + \alpha n_0 t)^{k+1}} \quad (k = 1, 2, \dots)$$

と求められる。ただし、 α は定数である。

しかし反応率 K_{ij} は、凝集の物理的プロセスに依存し、 i, j の関数として与えられる。一般にこれは非線形方程式になるため厳密に解ける場合は限られている。厳密に解けているのは、

$$K_{ij} = \begin{cases} \text{const.} \\ i + j \\ ij \end{cases}$$

の3ケースのみである[83]。また、粒子の生成効果を入れ、

$K_{ij} = i^\mu j^\nu + i^\nu j^\mu$ とした場合の定常解より、

$$n_k \propto k^{-\frac{3+\mu+\nu}{2}}$$

というべき則が得られることも見いだされている [94]。

2.5 フラクタル凝集

これまで議論してきたような衝突による凝集では、凝集体は球状であると仮定され、構造については何も考慮されていなかった。しかし、自然界の微粒子からなる凝集体はフラクタル構造をとるものが多い。この節では、コロイド粒子のブラウン運動軌跡および拡散により形成される凝集体におけるフラクタル性について議論する。

2.5.1 フラクタルの基礎概念[22][23][32][34]

フラクタル (fractal) が物理学に積極的に組み込まれて行った背景には、1970年代に平衡系の相転移の研究が盛んに行われたことがある。臨界点での熱力学系では特徴的な物理スケールを持たないスケール不変性が成り立ち、いわゆる臨界指数が重要な役割をする。フラクタルにおけるスケール不変性の性質もこれと同質のものと考えられ、フラクタルを統計力学の問題として捉える研究が出てきた [95][50]。

フラクタルの特徴はその形あるいはパターンの中にある自己相似性 (self-similarity) という性質にある。この自己相似性を特徴づけるのに有効な方法として、相似次元がある。

(i) 相似次元(similarity dimension)

スケール因子 r の被覆図形で、点集合 S を被覆する。このとき被覆図形の個数 $N(r)$ と r との間に

$$r(N) = (1/N)^{1/D}$$

の関係があるとき、指数 D を相似次元と定義する。すなわち、

$$D_s = \frac{\ln N}{\ln(1/r)} \quad (2.25)$$

この D_s は完全な自己相似フラクタルに対して、ハウスドルフ=ベシコビッチ次元 (付録 B) と一致する (証明略)。

例 3 分割コッホ曲線(図2-7)

この図形は次のようにしてつくられる。単位長さ 1 の線分を考える (initiator と呼ぶ)。この線分を長さ 1/3 の 4 つの直線に置き換え、第 1 世代とする (generator と呼ぶ)。次に同じ操作を 1/3 の長さになった各線分に対して行い第 2 世代とする。以下同様に $n \rightarrow \infty$ 回 generator をほどこすと、3 分割コッホ曲線が得られる。

n 世代に対して、構成している各線分の長さは $\delta = 3^{-n}$ で、線分の総数は $N(\delta) = 4^n$ であるので、フラクタル次元は

$$D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \cong 1.2628$$

となる。

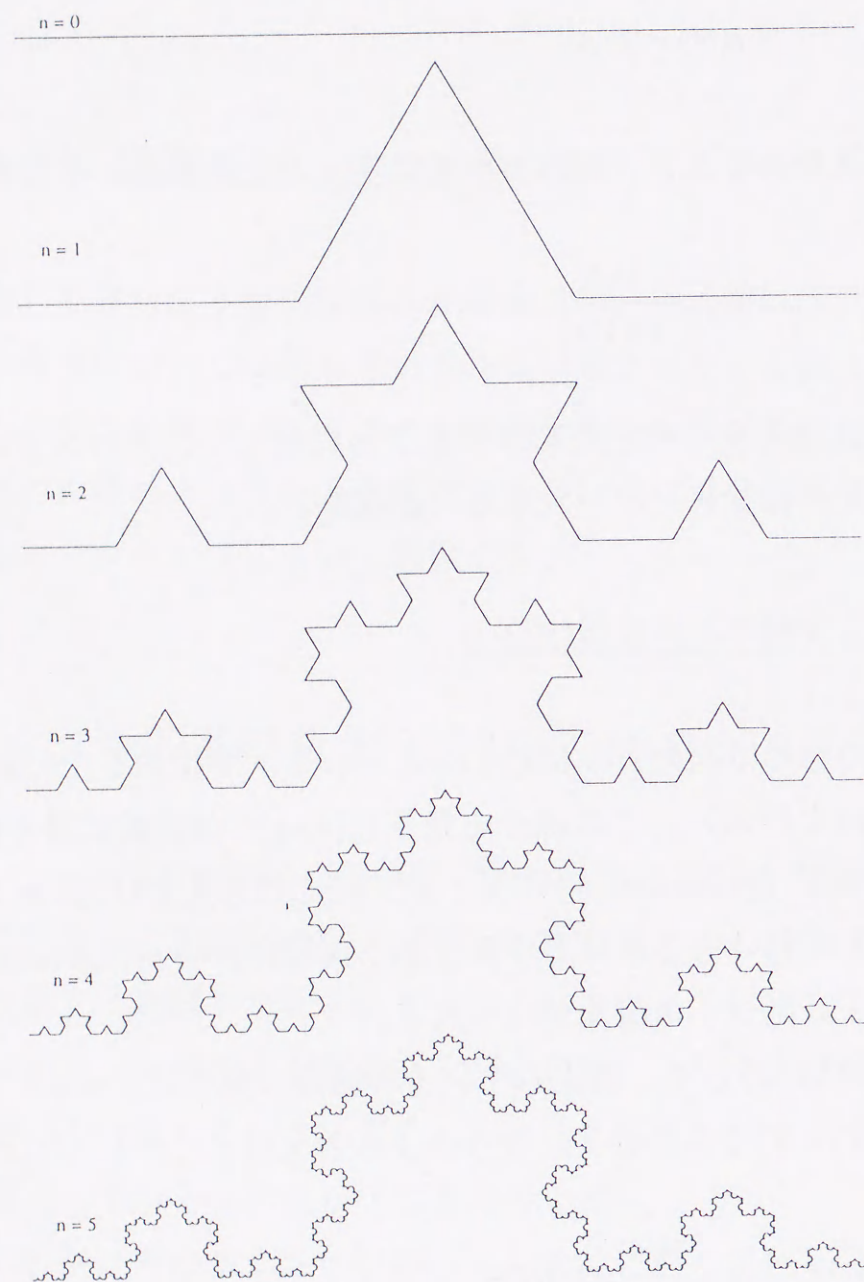


図2-7 3分割コッホ曲線の生成

(ii) ボックス・カウント次元 (box counting dimension)

しかし、我々の対象とするフラクタル凝集ではこのような数学的相似性は厳密には成り立たず、統計的な意味でのみ自己相似となる。3分割コッホ曲線のようにinitiatorとgeneratorでできあがるフラクタルを決定論的（数学的）フラクタル、統計的にのみ定義されるフラクタルを不規則フラクタルと呼び区別する。

不規則フラクタルに対するフラクタル次元の定義は、密度相関関数

$$c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$$

を使って行う。ここで、 V は対象の体積、 $\rho(\mathbf{r})$ は場所 \mathbf{r} での密度である。もし、2点間の距離のみに依存すれば $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$ としてよい。今、対象がスケール不変であれば、 $c(r)$ に対して任意の因子 n で長さをスケールした結果、

$$c(nr) \sim n^{-\alpha} c(r)$$

が成り立つ。この関係を満たす $c(r)$ は

$$c(r) \sim r^{-\alpha}$$

となる。

半径 L の球の中の粒子数 $N(L)$ は、

$$N(L) \sim \int_0^L c(r) r^d dr \sim L^{d-\alpha}$$

と見積もれる。よって、

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

の関係が満たされる。すなわち、

$$D \sim \frac{\ln N(R)}{\ln R} \quad (2.26)$$

を得る。式(2.26)を不規則フラクタル構造のフラクタル次元として定義する。実際の観測では、凝集体上のあらゆる位置で半径 R の球(円)の中に何個粒子があるか測りかつ平均し、 $\ln N / \ln R$ の傾きから計算する。この方法はボックス・カウント次元と呼ばれる。

フラクタル凝集パターンには関係式(2.26)を満たすものが多い。実験でわかっている代表的なものを表2にあげる。ここで、式(2.26)が成り立つのは、一様な濃度分布をしている場合に限られることに注意しなければならない。しかし一般にフラクタル凝集のシミュレーションモデルであるDLAは、フラクタル凝集体の成長過程で濃度分布は一様ではない。そのため場所によってフラクタル次元が異なる。れに対して濃度

フラクタル凝集の例	フラクタル次元
硫酸亜鉛水溶液とn-酢酸ブチル界面での電析パターン [72]	$D \cong 1.66$
銅の電析パターン (3次元) [96]	$D = 2.43 \pm 0.03$
金コロイドの凝集パターン [69]	$D = 1.7 \pm 0.1$
シリカ超微粒子のコロイド凝集体 [97]	$D = 2.12 \pm 0.05$

表2

分布が一様でない凝集体に対してもフラクタル解析が可能となるように、マルチフラクタル測度 (multifractal measure) を導入してフラクタル次元の一般化も行われている [98][99]。

例 不規則フラクタルの例としてのランダムウォーク [34]

Perrinが観測したようにBrown運動の軌跡は顕微鏡の倍率を上げていても同じパターンが現れる。すなわち自己相似性が成り立ち、フラクタルの典型的な例となっている。このことは1次元ランダムウォークをもとに次のように理解できる。

今、ランダムウォークの歩幅 ξ がGauss型の確率分布に従うとすると、

$$p(\xi, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\tau}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4D\tau}\right)$$

と表せる。すなわち、時間間隔が τ の時の歩幅が $\xi \sim \xi + d\xi$ に見いだされる確率が、 $p(\xi, \tau) d\xi$ で与えられる。このとき分散はすでに2.2節で得られている値

$$\langle \xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 p(\xi, \tau) d\xi = 2D\tau$$

$$D = \frac{1}{2\tau} \langle \xi^2 \rangle$$

となる。

一方、実際のBrown運動では、ある最小時間間隔でしか観測できない。この時間を $b\tau$ (b は定数) と書くと、確率密度の性質から

$$p(\xi, b\tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D b\tau}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4D b\tau}\right)$$

となり、分散は

$$\langle \xi^2 \rangle = 2Dt$$

$$t = b\tau$$

となる。

Brown運動の軌跡のスケール不変性は、 $\hat{\xi} = b^{1/2} \xi$ 、 $\hat{\tau} = b\tau$ とおいたときに、確率分布が

$$p(\hat{\xi} = b^{1/2} \xi, \hat{\tau} = b\tau) = b^{-1/2} p(\xi, \tau)$$

を満たすことからわかる。ただし、

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\hat{\xi} p(\hat{\xi}, \hat{\tau}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi p(\xi, \tau) = 1$$

を用いた。

ここで、時間と空間については異なる因子でスケール変換をしているので、Brown軌跡は厳密には自己アフィン (self-affine) である。この性質は、フラクタル界面での特徴ともなっている。Sapoval et al. は面から粒子が拡散する過程を考え、拡散フロント (diffusion front) が自己アフィンフラクタルであることを見だし、またパーコレーション問題との関連を議論した。

粒子位置 $X(t)$ については、確率分布は

$$p(X(t) - X(t_0)) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D|t - t_0|}} \exp\left(-\frac{|X(t) - X(t_0)|^2}{4D|t - t_0|}\right)$$

となる。これは、スケーリング関係

$$p(b^{1/2}[X(bt) - X(bt_0)]) = b^{-1/2} p(X(t) - X(t_0))$$

を満たす。また、分散は

$$\begin{aligned} \langle [X(t) - X(t_0)]^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Delta X^2 p(\Delta X, t - t_0) d\Delta X \\ &= 2D|t - t_0| \end{aligned}$$

となる。ただし、 $\Delta X = X(t) - X(t_0)$ である。よって、WinerのBrown運動の確率過程関係

$$X(t) - X(t_0) \sim |t - t_0|^H \quad (t \geq t_0) \quad (2.27)$$

を得る。ただし、今議論した理想的なBrown運動 (IBM、Ideal Brownian Motion) では $H = 1/2$ である。これによりIBMのフラクタル次元が2であると結論される。

例 排除体積鎖状高分子のフラクタル性[100]

凝集体がフラクタルをとることは、鎖状高分子についてのFloryの議論からもわかる。Floryは鎖状高分子が互いに重ならない場合 (排除体積鎖) の広がり分布を調べ、鎖状高分子の全モノマー数 N とその広がり R の間には

$$N \sim R^{5/3}$$

が成り立つことを見いだした (付録C)。これは、排除体積鎖状高分子がフラクタル次元 $D = 5/3$ のフラクタル構造をとることを意味している。実際、X線解析からミオグロビンで 1.66 ± 0.04 、 α -ヘモグロビンで 1.64 ± 0.03 を見いだしている。なお、通常のランダムウォークの広がり、Einsteinの関係 $R = N^{1/2} a$ で与えられるのでフラクタル次元は空間次元に

よらず2となる。

排除体積効果は、確率過程で自己回避ランダムウォーク (SARW, self-avoiding random walk) の問題と等価である。SARWが理想的なBrown運動のものとは異なるフラクタル次元を持つことは、Brown運動軌跡のふるまいが凝集体のフラクタル構造の決定に何らかの影響を与えるであろうということが示唆している。なお、フラクタル凝集の成長メカニズムについては、次節で取り上げるDLAモデルの登場で現在かなりのことがわかってきている。

2.5.2 DLA モデル

Witten and Sanderは、フラクタル凝集をシミュレートするためにDLA (Diffusion - Limited Aggregation) モデルを導入した[70][71]。このアルゴリズムは、次の通りである。(図1-8、図1-9)

1. 種粒子を格子空間の原点に置く。
2. 他の粒子を原点から離れたところから放ち、種粒子に隣接する格子点に到達するまでランダムウォークさせる。
到達したら粒子の動きを止める。
3. 次の粒子を同様に放ち、繰り返す。

これはランダムウォーク (拡散) のみによって成長するモデルであり、拡散律束凝集過程となっている。また、1つずつ吸着させるので希薄溶液中での成長モデルと考えられる。

DLAは不規則フラクタル構造をとっており、そのフラクタル次元は中心から半径 R 内の粒子数 $N(R)$ との関係(2.26)から $D \cong 1.7$ と求められた。この結果は、2次元平面上で成長した電析パターンの値とほぼ一致している。

DLAのフラクタル次元は理論的にも求められている。Tokuyama and

Kawasakiは前節で述べたFloryの方法に基づき、DLAフラクタル次元の平均場近似式として

$$D = \frac{d^2 + 1}{d + 1}$$

を得た[77]。ここで、 d は空間のユークリッド次元である。これによると、2次元では $D = 5/3 \cong 1.67$ となり、DLAシミュレーションと良い一致を示す。その後拡張された理論がいくつか出されたが、導出過程に問題があるとされたり、矛盾を含んでいるとされている。

矛盾のない式は、遮蔽長 (侵入長) の導入と次元解析の手法によりHonda et al.によって与えられた[78]。

$$D = \frac{d^2 + d_w - 1}{d + d_w - 1} \quad (2.28)$$

ここで、 d_w は粒子の軌跡の次元である。これより、Tokuyama and Kawasakiの式は $d_w = 2$ すなわち理想的なBrown運動の場合の式であることがわかる。

式(2.28)の重要性は、2つの点を明確にした点にある。一つはDLAが遮蔽効果によって樹枝状の形が現れることを説明した点である。遮蔽効果は、凝集体の枝が伸びれば伸びるほど拡散粒子が枝の付け根に入り込める確率が減少するということを言い表している。その結果、先端ほどどんどん伸びて樹枝状になる。もう一つはDLAのフラクタル次元には拡散粒子の軌跡の次元 d_w が直接影響する点である。第3章で見るように、粒子間あるいは粒子-凝集体の間に相互作用がある場合には d_w は2とはならず、よって凝集体のフラクタル次元もDLAの $D \cong 1.7$ (2次元)とは異なることが予想される。また、もし成長過程でDLA自身の遮蔽効果で d_w 自体が変化するならば、DLAのフラクタル次元は初期と後期段階で変化することが予想される。この問題は第4章で議論される。

DLAはランダムウォークによって形成される凝集現象であり、すなわち拡散律則の問題である。よって連続極限では拡散方程式の問題に等価

となる。動き回る粒子の濃度を $C(\mathbf{r}, t)$ とすれば、 $C(\mathbf{r}, t)$ は拡散方程式

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\mathbf{r}, t)$$

に従う。もし、凝集体の成長がゆっくりのときには

$$\nabla^2 C(\mathbf{r}, t) = 0$$

が成り立ち、DLAの成長の問題は、ラプラス場での成長問題と等価になる。適当な境界条件のもとでDLAパターン、ビスカス・フィンガーリング・パターンが得られる。

DLAモデルは1980年代後半以降さまざまな観点から改良・発展され、調べられた。その代表的なものは、

- ・ 成長過程のクロスオーバー性
- ・ 格子の異方性と自己アフィン性
- ・ 付着確率の導入による拡張
- ・ マルチフラクタル・スケーリング
- ・ クラスタ-クラスタ凝集モデル (CCA)

があるが、ここでは本論の主旨からはずれるので、これ以上の議論は行わない。

2.6 まとめ

この章では粒子間に相互作用がある場合とない場合の粒子運動の基本的描像と基礎関係式を与えた。粒子間に相互作用のない場合には、理想的なBrown運動 (IBM) をし、変位の分散 (平均二乗変位) が $\langle x^2 \rangle \propto t$ [式 (2.4)] で与えられた。また、速度自己相関関数は $\langle v(t)v(t') \rangle \propto e^{-|t-t'|/\tau}$ [

式 (2.8)] で与えられた。

一方、粒子間に荷電相互作用がある場合には、コロイド粒子のまわりにイオン雰囲気がつくられ、その静電ポテンシャルはPoisson-Boltzmann方程式[式 (2.17)] で記述された。イオン雰囲気のはDebye length $1/\kappa$ [式 (2.21)] で与えられた。また、コロイド粒子間の荷電相互作用 (斥力) と van der Waals 相互作用 (引力) を考慮したDLVO理論を議論し、コロイド分散系の安定性とコロイド凝集の問題を考察した。

次に、拡散による凝集現象を議論した。

まず、相互作用のないコロイド凝集モデルであるSmoluchowski理論を検討した。この理論では、凝集は衝突によって起こるとして、拡散問題に置き換えた。凝集体の成長則は (2.23) で与えられた。続いて、凝集体の構造について議論した。凝集体の構造はフラクタルで特徴付けられるため、フラクタルの定義を行った。また、ランダムウォークのフラクタル性を議論し、IBMでは空間次元によらずフラクタル次元2を与えることを示した。フラクタル凝集はWitten and Sanderによって導入されたDLAモデルによってシミュレートされ、さまざまな角度から調べられた。DLAのフラクタル次元は理論的に与えられている。フラクタル概念およびDLAモデルの導入によって凝集体の構造形成過程がうまく記述できることが示された。

第3章

荷電コロイド系の拡散

3.1 はじめに

前章で見たように、コロイド粒子表面は負の電荷を帯び、その電場は分散媒質中からマイナスの符号のイオン（対イオン）を引き寄せ、粒子の周りに荷電雲をつくる（電気二重層）。こうしてコロイド粒子による電場はイオンで遮蔽されており指数関数的に減少する。水溶液のイオン濃度が高ければ粒子荷電は強く遮蔽され、電気二重層は小さくなる。この電気二重層の性質が単分散コロイドの系での相互作用を決めている。

この章は前章で議論した水溶液中の分子が荷電を持つ場合を考え、拡散ならびにEinstein関係式にどう影響するかを考察する。

3.2節は板状のポリイオンの周りの対イオン拡散を扱う（本研究成果[101]）。初期条件として $x=a$ にポテンシャルゼロとなる境界をおき、瞬間的に無限遠方に取り去ったときの対イオンの拡散を考える。基礎方程式に基づき解析した結果より、通常の拡散と異なり、濃度分布にオーバーシュートが見られることを見いだした。

3.3節では荷電コロイドがBrown運動する場合Einstein関係式はどう修正されるかを考える（本研究成果[102]）。粒子間に相互作用がない場合、Einstein関係式(2.1)より粒子の平均変位は $t^{1/2}$ に比例するが、荷電相互作用を考慮すると拡散の初期では $t^{1/3}$ に比例することを解析的に見いだした。

これらより、荷電相互作用のあるコロイド拡散系では、その特異性がマクロなパターンに影響を与えることが予想される。

3.2 板状マクロイオンのまわりでの対イオンの拡散 (本研究成果[101])

この節では荷電相互作用のある場合の板状マクロイオンのまわりでの対イオン拡散の問題を考える。まず、コロイド状のマクロイオンの板を考える。マクロイオンの表面にはマイナスの電荷が分布し、その周りにはプラスの電荷をもった対イオンが広がり電気二重層を形成している。この系で、対イオンがどのような拡散的振る舞いをするかをみる。また、簡単のために1次元系に限定する。

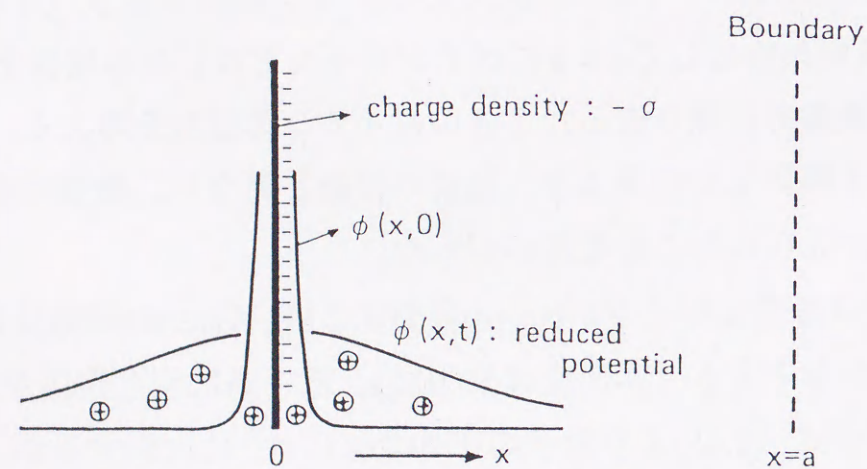


図3-1 板状マクロイオンと対イオン

基礎方程式は次の3つからなる。

(1) Continuity equation

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial x}(fv) \quad (3.1)$$

(2) Poisson equation

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi e_0^2}{D_{die} kT} f \quad (3.2)$$

(3) Force-balance equation

$$-\frac{\xi}{kT} fv - \frac{\partial f}{\partial x} + f \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (3.3)$$

ただし、 $f(x,\tau)$ は対イオンの密度、 $\phi(x,\tau)$ は電位 ψ に e_0/kT (e_0 :電気素量、 kT :Boltzmann因子)をかけて無次元量にされた還元ポテンシャルである。また、 D_{die} は溶媒の誘電率、 ξ は対イオンの摩擦係数である。

(i) Equilibrium state

平衡状態では、これらの方程式は流束 fv はゼロなので一次元Poisson-Boltzmann equationに還元される。

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \kappa^2 e^\phi \quad (3.4)$$

ただし、

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\sigma e_0}{D_{die} kT \int_0^a e^\phi dx} = \frac{2h}{\int_0^a e^\phi dx} \quad (3.5)$$

である。ここで、

$$h = \frac{4\pi\sigma e_0}{D_{die} kT} \quad (3.6)$$

とおいた。 σ は板の上での電荷密度である。境界条件としては $x=a$ でポテンシャルならびにその勾配がゼロとなるようなものを仮定する。すなわち、

$$\begin{cases} x \rightarrow a & \frac{d\phi}{dx} = 0, \quad \phi = 0 \\ x \rightarrow 0 & -\frac{d\phi}{dx} = 2h \end{cases} \quad (3.7)$$

である。このときの解は、

$$\phi(x) = -2 \ln \left\{ \cos \frac{\kappa}{\sqrt{2}} (a-x) \right\} \quad (3.8)$$

となる。 $a \rightarrow 0$ での極限では、

$$\lim_{a \rightarrow 0} \phi(x) = 0$$

である。また、 $a \rightarrow \infty$ の極限では、

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \phi(x) = -2 \ln(1+hx) + \text{const.}$$

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{-2h}{1+hx}$$

となることがわかる。この結果、 $a \rightarrow \infty$ の場合においても対イオンの分布は存在することがわかる。

(ii) Nonequilibrium state

次に非平衡状態での基礎方程式の解析的解を見つける。ただし、境界条件を次のように仮定する。まず、最初に非常に狭い領域 $0 \leq x \leq a$ に対イオンが閉じこめられていたとし、次に $x=a$ の境界を瞬間的に無限遠へ持っていくとする。このとき式 (3.1) (3.2) (3.3) に対する境界条件および初期条件はそれぞれ

$$(3.1) : \quad t=0 \rightarrow \phi(x)=0 \quad (3.1')$$

$$(3.2) : \quad x=a \rightarrow \phi(a,t)=0, \quad \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=a} = 0 \\ (fv)_{x=a} = 0 \quad (3.2')$$

$$(3.3) : \quad x=0 \rightarrow \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} = -2h \quad (3.3')$$

となる。

式 (3.2) を (3.3) へ代入すると、

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{kT}{\xi} \frac{\partial}{\partial x} f v = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} - f \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = 0$$

$$t \equiv \left(\frac{kT}{\xi} \right) \tau$$

を得る。また、条件 (3.2') のもとで積分すると

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

さらに積分を実行すると、

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 - \gamma(t) \quad (3.9)$$

$$\gamma(t) \equiv \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)_{x=a}$$

を得る。

次に変数変換を行う。

$$u(x, t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \phi(x, t) - \frac{1}{2} \int_0^t \gamma(t') dt' \right\} \quad (3.10)$$

あるいは

$$\phi(x, t) = -2 \ln u(x, t) - \int_0^t \gamma(t') dt' \quad (3.10')$$

で (3.9) を変換すると

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

を得る。また、境界条件は

$$\begin{cases} u(a) = \exp \left(-\frac{1}{2} \int_0^t \gamma(t') dt' \right) \\ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=a} = 0 \\ \left(\frac{\partial u}{\partial x} - h u \right)_{x=0} = 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

となる。

式 (3.11)、(3.12) は通常の拡散方程式であるので、厳密解がとまる。境界 $x=a$ が有限であるときには、 $\phi(x, t)$ は

$$e^{-\phi(x, t)/2} = \frac{\sum B_s(\mu_s, ha) e^{-\frac{\mu_s^2}{a^2} t} \cos\{\mu_s(a-x)/a\}}{\sum B_s(\mu_s, ha) e^{-\frac{\mu_s^2}{a^2} t}} \quad (3.13)$$

という解になる。ただし、 μ_s は超越関数 $\mu_s \tan \mu_s = ha$ の s 番目の解である。また、

$$B_s(\mu_s, ha) = \frac{h^2 a^2 + \mu_s^2 \sin \mu_s}{\mu_s (h^2 a^2 + ha + \mu_s^2)} \quad (3.14)$$

である。我々は $a \rightarrow \infty$ の極限に興味があるが、このとき解 (3.13) は

$$e^{-\phi(x, t)/2} = \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{t}} \right) + e^{h^2 t + hx} \left[1 - \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{t}} + h\sqrt{t} \right) \right] \quad (3.15)$$

となる。ここで、

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{t}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (3.16)$$

は誤差関数である。

解(3.15)はこれ以上厳密な解析することは難しい。ここでは、数値解析によって解の振る舞いを調べる。図3-2は対イオンの密度をいろいろな h の値に対して時間の関数でプロットしたものである。拡散初期に明らかに通常の拡散には見られないオーバーシュート現象が見られる。これは荷電相互作用によって粒子間に斥力が働き、そのため拡散初期に過剰に拡散係数が大きくなるためと考えられる。その後は通常の拡散に戻っている。このような特異な振る舞いは、非線形性の現れと解釈できる。

この節では2枚の板状マクロイオンに挟まれた対イオンが、瞬間的に一方の板を無限遠方に取り去った場合にどのような拡散的振る舞いをするか調べた。この条件は現実的には非平衡状態にある生体膜表面がその例として考えられる。非平衡状態の界面や生体膜表面ではイオン拡散が

単純な振る舞いをしないことがわかる。

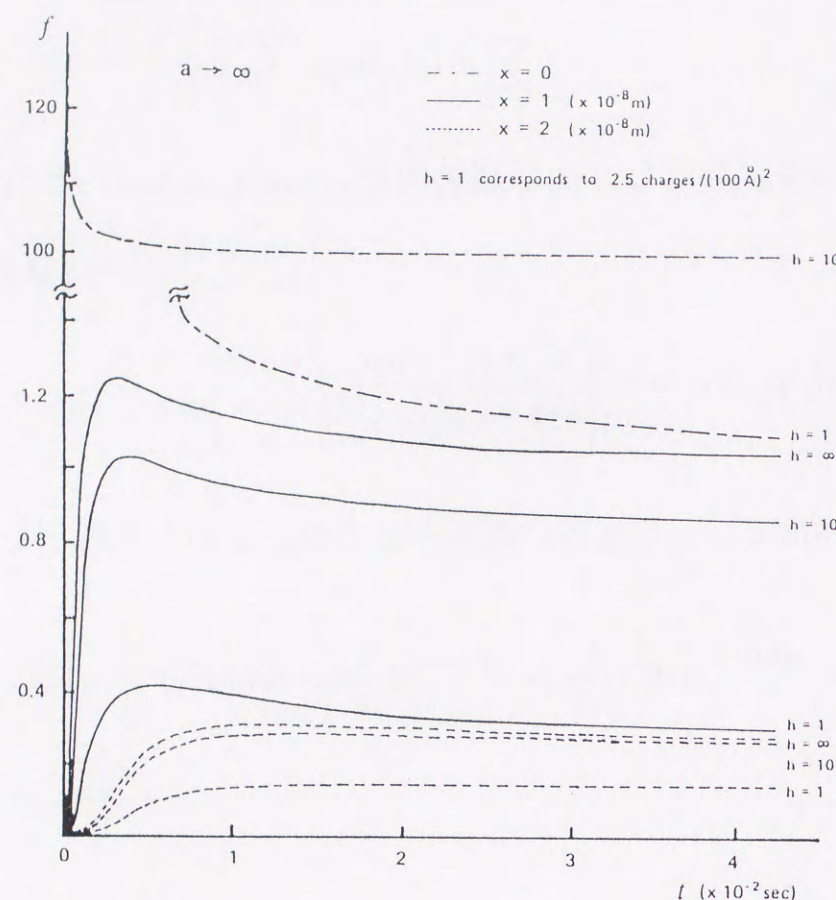


図3-2 対イオン密度をいろいろな h における
時間と位置の関数でプロットした図

3.3 荷電コロイド系のBrown運動 (本研究成果[102])

荷電コロイドがBrown運動する場合Einstein関係式はどう修正されるかを考える。粒子間に相互作用のない場合のBrown運動では、コロイドはEinsteinの関係式 (2.1) を満たす。これを一般的に次のように書く。

$$\delta \langle q^2(t) \rangle = \frac{6kT}{\xi} \delta t \quad (3.17)$$

ここで、 q はコロイドの位置ベクトル、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均、 δ は微

小時間間隔 δt の間のずれをあらわし、 kT はBoltzmann因子である。また、 ξ はコロイドの摩擦係数である。もし i 番目のコロイドの位置ベクトルを q_i と書くとする、

$$\langle q^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (3.18)$$

と表せる。 N はコロイドの全数である。

コロイド間に相互作用がある場合は、式 (3.17) は次のように書き換えられる。

$$\delta \langle q^2(t) \rangle = \frac{2}{\xi} (3kT + \langle f q \rangle) \delta t \quad (3.19)$$

ここで f はコロイドに対して q 方向に働く相互作用による力である。また、アンサンブル平均 $\langle f q \rangle$ は

$$\langle f q \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i q_i \quad (3.20)$$

となる。

荷電コロイド集団に対して、次の関係式が成り立つ。

$$\sum_i f_i q_i + \sum_i K_i a_i = E_{el} - 3\Pi V \quad (3.21)$$

ただし、 a_i は i 番目のコロイドの半径、 K_i は i 番目のコロイドの表面に働く動径方向の力である。 Π は荷電効果による浸透圧、 E_{el} は全系の静電エネルギーであり、

$$E_{el} = \frac{D_{die}}{8\pi} \int_V (\nabla \Psi)^2 dV \quad (3.22)$$

で与えられる。ただし、 D_{die} は溶液の誘電率である。今、Debye-Hückel

近似が適用できるとすると、静電ポテンシャル Ψ は各コロイドの周りのポテンシャル Ψ_i の和で表せる。すなわち、

$$\Psi = \sum_i \Psi_i \quad (3.23)$$

と書ける。

ここで、全空間 V を2つの領域すなわちコロイド集団（半径 R の球と考える）の内側と外側に分けて考える。また、全静電エネルギーは内側での値 E_{in} と外側での値 E_{out} の和になっているとする。式 (3.22) と (3.23) から E_{out} は

$$E_{out} = \frac{D_{die}}{8\pi} \int_{out} \left\{ \sum_i \nabla \Psi \right\}^2 dV = \frac{D_{die}}{2} \int_R^\infty \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)^2 r^2 dr$$

となる。ただし、 r はコロイド集団の中心からの球座標である。 E_{in} に対しては、

$$E_{in} = \frac{D_{die}}{8\pi} \int_{in} \left\{ \sum_i (\nabla \Psi)^2 + 2 \sum_i \nabla \Psi_i \sum_{j \neq i} \nabla \Psi_j \right\} dV$$

を得る。右辺第1項は各コロイドの自己静電エネルギーの和（ E_s とかく）である。第2項積分は、コロイド間の距離がコロイドの半径より相当大きければ $\nabla \Psi_i$ の対称性により消える。こうして、

$$E_{el} = \frac{D_{die}}{2} \int_R^\infty \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)^2 r^2 dr + E_s$$

を得る。各コロイドに働く力が平均してゼロになっているような平衡状態では、自己エネルギー E_s に対して

$$\sum_i K_i a_i = E_s - 3\Pi' V$$

のように書ける。ここで、 Π' は電気浸透圧である。さらに浸透圧がほん

とんど対イオンからの寄与であるとする $\Pi' \approx \Pi$ と考えて良く、結局

$$\sum_i f_i q_i = \frac{D_{die}}{2} \int_R^\infty \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)^2 r^2 dr \quad (3.24)$$

を得る。

もし全コロイド集団のネット電荷量がわかれば、式 (3.24) の右辺が計算でき、式 (3.19) とから荷電コロイドのBrown運動の式をただちに導ける。半径 R の中の全電荷はほとんど対イオンによってキャンセルされ、 $r \sim R$ の表面領域のみコロイド集団のネット電荷に寄与する。この状況は表面のコロイドの数が変わらなければ動径方向の拡散に対しても同じである。

ネット電荷が $z^* N e_0$ と表せるならば、Debye-Hückel理論により外側の領域（ $r \geq R$ ）で静電ポテンシャルは

$$\Psi(r) = \frac{N z^* e_0}{D_{die}} \frac{e^{-\kappa(r-R)}}{(1+\kappa R)r} \quad (3.25)$$

と表せる。

$$-\frac{\partial \Psi(r)}{\partial r} = \frac{N z^* e_0}{D_{die}} \frac{(1+\kappa r)}{(1+\kappa R)r^2} e^{-\kappa(r-R)} \quad (3.26)$$

であるから、式 (3.26) を (3.24) へ代入して、

$$\begin{aligned} \sum_i f_i q_i &= \frac{N z^* e_0}{2 D_{die}} \int_R^\infty \frac{(1+\kappa r)}{(1+\kappa R)r^2} e^{-2\kappa(r-R)} dr \\ &= \frac{N^2 z^{*2} e_0^2 (2+\kappa R)}{4 D_{die} (1+\kappa R)^2 R} \end{aligned} \quad (3.27)$$

を得る。また、 R^2 は $\langle q^2 \rangle$ に比例すると考えられるので定数 a を使って、

$$aR = \langle q^2 \rangle^{1/2} \quad (3.28)$$

と書ける。

式(3.27)、(3.28)、(3.19)、(3.20)より、荷電コロイドに対するBrown運動の関係式を得るが、一般に(3.27)式の時間積分は困難である。しかしながら、 $\kappa R \ll 1$ であるような希薄塩溶液では、

$$\frac{\delta \langle q^2 \rangle}{\delta t} = \frac{6}{\xi} \left\{ kT + \frac{\gamma}{\langle q^2 \rangle^{1/2}} \right\} \quad (3.29)$$

$$\gamma \equiv \frac{z^{*2} e_0^2 a N}{3D} \quad (3.30)$$

となるので、時間積分をすると、

$$\frac{6t}{\xi} = \frac{2\gamma^2}{(kT)^3} \left[\ln(1+p) - 2p + \frac{1}{2}(1+p)^2 - \frac{1}{2} \right] \quad (3.31)$$

$$p = \frac{kT}{\gamma} \langle q^2 \rangle^{1/2} \quad (3.32)$$

を得る。これより初期の時間スケール、すなわち $p \ll 1$ では、荷電相互作用のあるBrown運動のEinstein関係式は

$$\langle q^2 \rangle = \left(\frac{18\gamma}{\xi} \right)^{2/3} t^{2/3} \quad (3.33)$$

のような形になる。式(3.31)-(3.33)より、時間が経つにつれて通常のBrown運動の関係に近づくことがわかる。 $p=1$ の周りは $t^{2/3}$ から t への過渡領域にあたり、そこでは静電エネルギーと運動エネルギーがバランスしているところであると考えられる。(図3-3)

この結果は、拡散の比較的速い時間スケールでは、もはやスケーリング変数 $x/t^{1/2}$ ではスケーリング関係が成り立たないことを意味する。しかし、長時間スケールでは相互作用の効果が薄れ、通常のEinstein関係

式が成立する。すなわち、速い時間スケールでパターン形成が支配されるならば、マクロパターンはその影響を受けることがわかる。

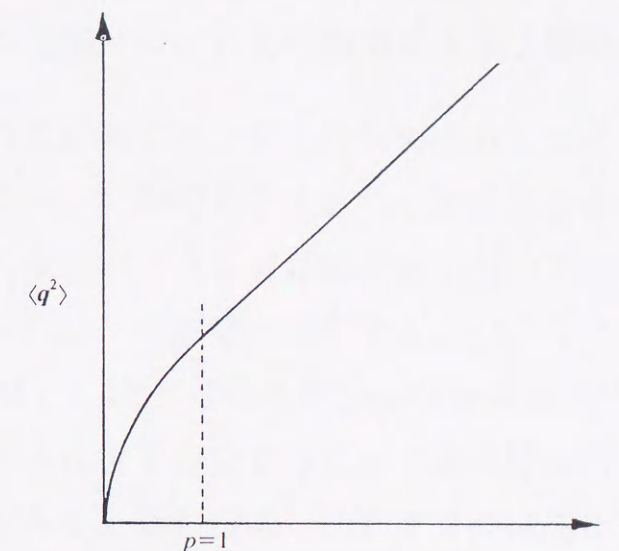


図3-3 平均二乗変位の時間依存性

3.4 まとめ

この章では、荷電相互作用をするコロイド系での拡散の問題を2つ議論した。

第1は板状コロイドのまわりの対イオンの拡散問題で、Poisson-Boltzmann方程式の解(3.15)の数値解析から拡散初期にオーバーシュート現象が見られることを示した。これはIBM (Ideal Brownian Motion) には見られなかったもので、荷電相互作用の非線形効果の結果現れるものであると解釈できる。

第2はコロイド拡散の問題で、荷電相互作用するコロイド系のBrown

運動ではIBMの結果 $\langle q^2 \rangle \propto t$ とは異なり、拡散初期で $\langle q^2 \rangle \propto t^{2/3}$ 、のちにIBMに移行していくことがわかった。

以上の2つの結果より、荷電相互作用のあるコロイド系では非線形性による特異性が拡散過程に反映されることが結論される。言い換えれば荷電相互作用のあるコロイド系で、拡散に依存して形成されるマクロなパターンはIBMによるものとは異なる構造になると予想される。この問題は次章においてコロイドの凝集パターン形成で具体的に検討される。

また、相互作用の影響を考えるにはスケーリング関係に基づき議論することは有効である。

第4章

拡散律速凝集パターン形成

4.1 はじめに

前章で得られた結果より、相互作用のあるコロイド系ではその特異性がマクロなパターンに影響を与えることが予想される。この章では、拡散に支配された凝集パターン（拡散律速凝集）形成問題を議論する。特に、フラクタル構造への影響に着目する。

まず4.2節では、2.4節で議論したSmoluchowskiの急凝集理論において、作用半径に時間依存性をもたせることで凝集体の構造を含んだモデルへ自然な拡張を試みる。その結果、フラクタル構造をもつ凝集体成長則は、一般に時間のべきで表されることを示す（本研究成果[103][104]）。

また、3.3節で議論したように、コロイド粒子間に相互作用のある場合には、平均自乗変位関係は一般に $\langle x^2 \rangle \propto t^\alpha$ のように時間のべき乗になる。その結果、Brown運動の軌跡もフラクタル次元2からはずれることが予想される。また、実験的な制約から何らかの特徴的なスケールを含んでいる場合にも、やはり次元は2からはずれる可能性がある。4.3節では、IBMからはずれるようなフラクタル軌跡を特徴づける関係式を提起し、シミュレーションならびに実験データに適用を試みる（本研究成果[105][106]）。

4.4節では、4.3節で提起した関係式をもとに凝集体のフラクタル構造について議論する。Brown運動軌跡のフラクタル次元はフラクタル凝集体のフラクタル次元に直接的に影響する。4.3節で提起した関係式を用いて凝集体のフラクタル構造が成長過程でDLAから等方的ヘクロスオーバーすることを示す（本研究成果[104][107]）。

4.2 Smoluchowski 理論の拡張 (本研究成果[103][104])

2.4節で議論したSmoluchowskiの急凝集理論は作用半径 R を常に一定と仮定されており凝集体の構造については考慮されていない。そこで、まず作用半径に時間依存性をもたせることで、凝集体の構造を含んだモデルへ自然な拡張を試みる。2.3節の議論からコロイド間に働くポテンシャルは、通常距離のべき乗 $R^{-\alpha}$ で表されるので、 N 個のコロイドからなる凝集体の作用領域表面でのポテンシャルは、 $-ANR^{-\alpha}$ (A :定数)で与えられると仮定する。ただし、 $-\alpha$ は1個のコロイドから寄与されるポテンシャルのポテンシャル指数である。

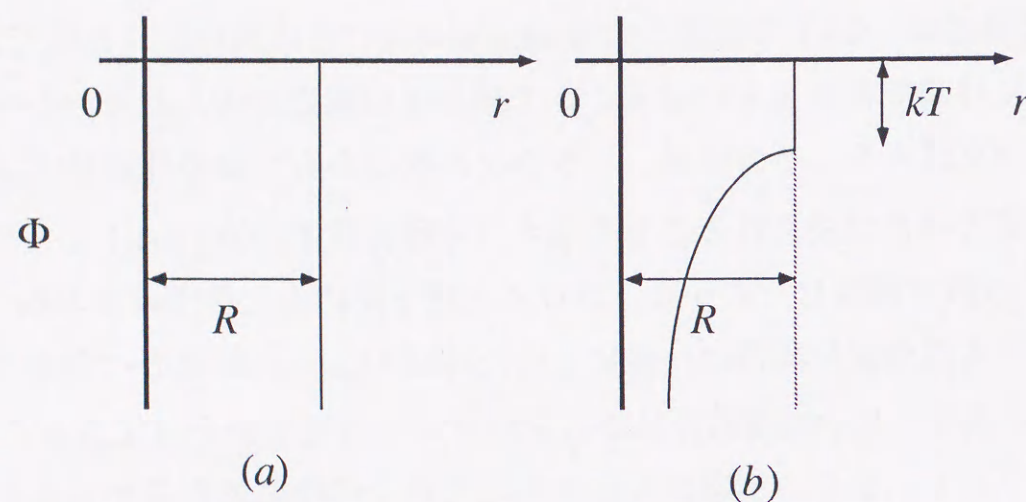


図4.1 Smoluchowski理論(a)および本モデル(b)のポテンシャル曲線

コロイドの捕捉は、コロイドの運動エネルギー kT (ボルツマン因子)とコロイド核の作用領域表面でのポテンシャルの大きさがほぼ等しいところで起きる。すなわち、

$$ANR^{-\alpha} = kT \quad (4.1)$$

である。

つぎに、作用領域に入ったコロイドが作用半径の増大をもたらす時間スケール τ を考える。この時間スケールはSmoluchowski理論で仮定された拡散の時間スケール t_D よりは長く、観測の時間スケール t よりは短いと仮定する。このとき、(4.1)式より、

$$\frac{\delta R^\alpha}{\delta \tau} = A(kT)^{-1} \frac{\delta N}{\delta \tau}$$

が成り立つ。 $\frac{\delta N}{\delta \tau}$ は単位時間あたりに作用領域の表面を通過して入ってくるコロイドの数であるから、(2.22)式より $4\pi RCD$ であることがわかる。すなわち、

$$\frac{\delta R^\alpha}{\delta \tau} = A'RC \quad (4.2)$$

と書ける。ただし、係数部分は A' とおいた。

ここで、観測時間 t を微小時間間隔 τ で離散化して考える。ある時刻とそこから τ だけ経った時刻をインデックス i と $i+1$ で表すと、(4.2)式は

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\alpha-1} [R_{i+1}^{\alpha-1} - R_i^{\alpha-1}] &= A' [C_{i+1}t_{i+1} - C_i t_i] \\ &\quad - A' \int_{t_i}^{t_{i+1}} \frac{\partial C}{\partial \tau} \tau d\tau \end{aligned}$$

と書ける。観測時間スケールに比べて十分作用半径の変化が速ければ、

$$\Delta C \gg \left| \frac{\partial C}{\partial \tau} \tau \right| \quad (4.3)$$

が成り立ち、よって右辺第2項は無視できる。また、 C の濃度変化がゆるやかであれば、観測時間スケールにおいてもそのまま成り立つので結

局、

$$R^{\alpha-1}(t) - R^{\alpha-1}(t_0) = A'(1 - \alpha^{-1})(Ct - C_0 t_0)$$

を得る。ここで、 t_0 は、

$$R^{\alpha-1}(t_0) = A'(1 - \alpha^{-1})C_0 t_0$$

で定義される有限微小時間である。こうして、 $t \geq t_0$ の時間に対して、

$$R^{\alpha-1}(t) = \{R^{\alpha-1}(t_0)C_0 t_0\}Ct \quad (t \geq t_0) \quad (4.4)$$

を得る。レート式に代入して、時間について積分すると、拡張された Smoluchowski の成長則を得る。

$$v = \frac{v_0}{\{1 + (t/\Theta)^\beta\}^{1/\beta}} \quad (4.5)$$

ここで、

$$\beta = \alpha/(\alpha-1), \quad \Theta = t_0^{1/\alpha} T^{(\alpha-1)/\alpha} \quad (4.6)$$

で、 T は式 (2.24) で与えられる。また、 $v_0 = v(t_0)$ とおいた。

この式からわかることは、まず、作用半径 R が時間 t および濃度 C によらない場合、ポテンシャルの形状もフラクタル的に広がっていると考えられ、よって指数 α は非整数であることが予想される。その結果、成長則は通常のべき則にもあてはまらない非整数べき則が存在しうることがわかる。また、Smoluchowski タイプの成長則は $\beta = 1$ の特殊な場合になっていることもわかる。

本節で得られた結果は実験的に確認されていないが、今後コロイド凝集系または反応を伴わない金属微粒子の凝集パターン形成で実験的実証

がなされることが望まれる。

4.3 Brown運動軌跡のフラクタル性 (本研究成果 [105][106])

理想的な Brown 運動の軌跡はフラクタル次元 2 をもつ。この節ではフラクタル次元の定義を拡張して、特徴的な長さをもつ一般の分子運動の軌跡に対する有効な記述を与える。また、その式をシミュレーションおよび実験データに適用する。

フラクタル次元は一般に粗視化のの度合い (スケール) r とそのときに観測される数 N を用いて

$$D = -\frac{\log N(r)}{\log r} \quad (4.7)$$

で定義される。これは $N(r)$ が r のべきの関数に厳密になっていないと成り立たない。海岸線や、理想的な Brown 軌跡などでは (4.7) は成り立つとされている。しかし、実際に、Lennard-Jones ポテンシャルのもとで剛体球シミュレーションを行った結果 [108][109] や、現実のポリスチレン・ラテックスでの Brown 軌跡の解析 [106] では、式 (4.7) では成り立たず、かつスケールが大きくなるにつれてフラクタル次元が遷移しているように見られた。

現実の系では粒子間の相互作用や観測的な制約からある限られた領域でのみフラクタル性 (4.7) が成り立つことは予想がつく。そこで、フラクタル次元の定義を

$$D(r) = -\frac{d \log N(r)}{d \log r} \quad (4.8)$$

と拡張して定義しておくことは都合がよい。軌跡の解析には軌跡の長さ $L(r) = N(r) \times r$ で書き換えて

$$D(r) = 1 - \frac{d \log L(r)}{d \log r} \quad (4.9)$$

を使う。

Takayasuは有限の平均自由行程のある1次元ランダムウォークを考え、繰り込み群の考えを用いて、

$$D(r) = 2 - \frac{1}{1 + r/r_0} \quad (4.10)$$

という関係式を導いた[110]。ここで、 r はスケール、 r_0 は平均自由行程である。この式の意味するところは、 $r \ll r_0$ のスケールではフラクタル次元1の軌跡を示し、 $r \gg r_0$ のスケールではフラクタル次元2の軌跡になるということである。すなわち、スケールを変えるとフラクタル次元が遷移することを意味している(図4-2)。

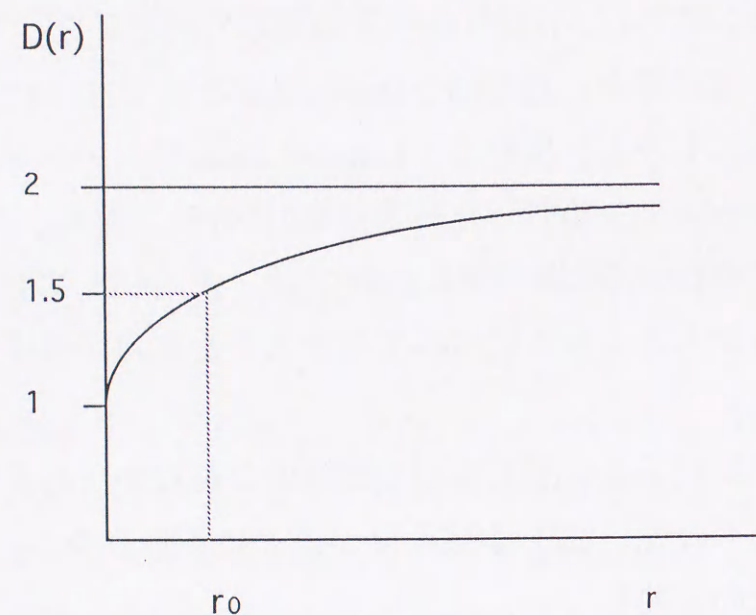


図4-2 平均自由行程をもつBrown軌跡のフラクタル次元

この式を(4.9)に代入し、 $L(r)$ について解くと、

$$L(r) \sim \frac{1}{1 + r/r_0} \quad (4.11)$$

なる関係を得る。

この結果をPowles and Quirke[108]ならびにRapaport[109]のシミュレーション結果に適用した。その結果は、非常に良い一致を示す(図4-3、図4-4)。なお、大きいスケールするとき理論値とシミュレーション値にずれが見られるのは、スケールを大きくするとともにデータ数が減るために生じる誤差である。

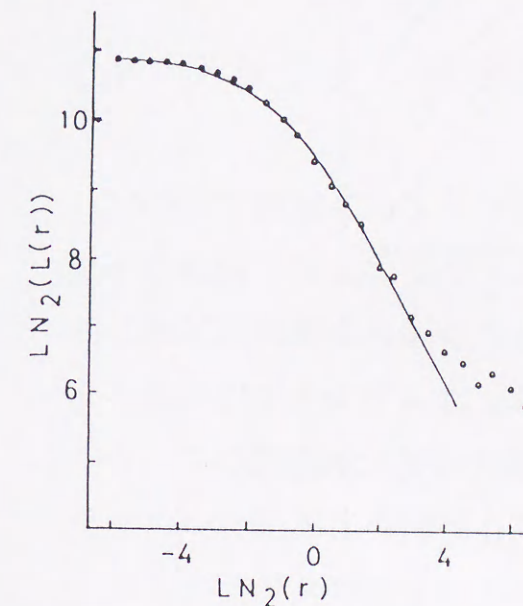


図4-3 Powles and Quirke
への適用白丸はシミュレーション値、実践は理論値

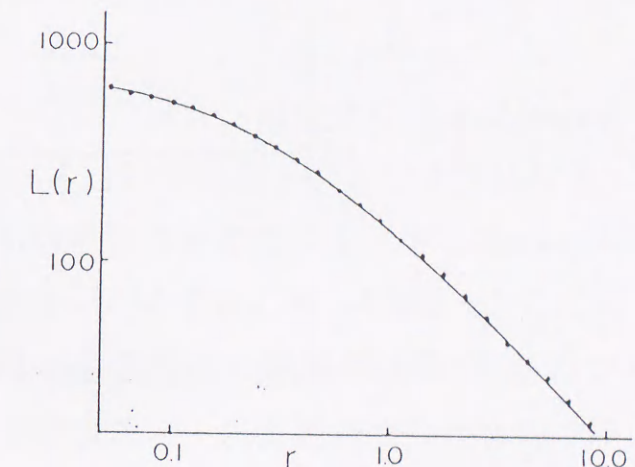


図4-4 Rapaportへの適用
黒丸はシミュレーション値、実践は理論値

これは、計算のステップ数が足りないために見かけ上有限の平均自由行程が存在してしまっていることによる。計算ステップを増やすことで、理想的なBrown運動のフラクタル次元に近づくことが確認された[111][112]。

また、現実の水溶液系で、ポリスチレン・ラテックス、T4ファージ

の分子運動に対しても同様の解析を行い、同じく式(4.11)で非常に良い一致を確認した(図4.5)[106]。

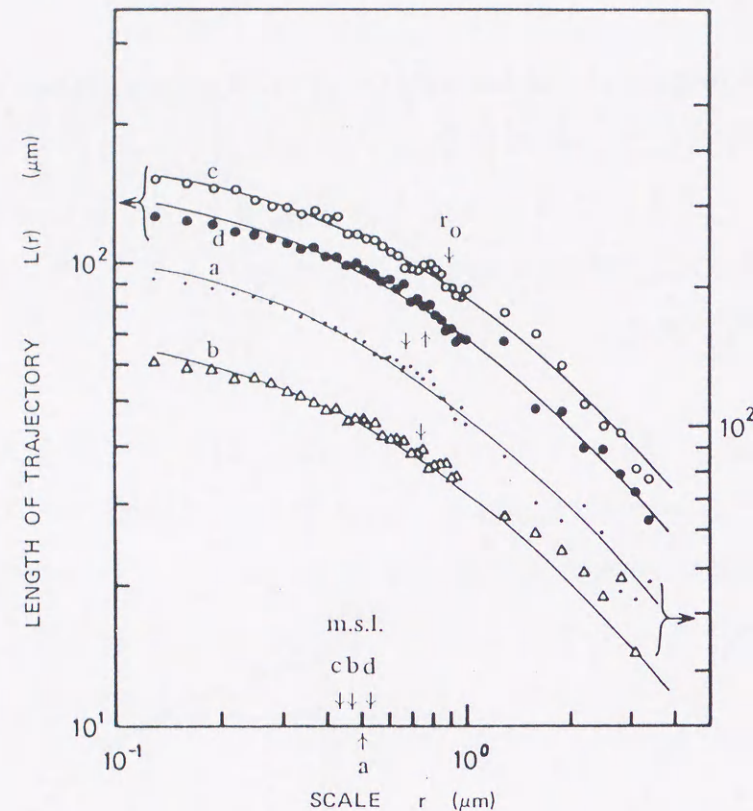


図4.5 ポリスチレン・ラテックス、T4ファージの分子運動への適用.mslは1/30秒間の平均の軌跡長

この場合、実験ではビデオ画像から1/30秒ごとの軌跡長を単位として $L(r)$ を測定しているために、観測スケールに明らかに特徴的長さが存在していた。実際 r_0 は1/30秒間の平均軌跡長(msl)と同程度であることがわかった。

また、Matsuura et al.は(4.10) (4.11)の代わりに、次の経験式を提案した[106]。

$$D(r) = 2 - \frac{1}{1 + (r/r_0)^n} \quad (4.12)$$

$$L(r) \sim \frac{1}{\{1 + (r/r_0)^n\}^{1/n}} \quad (4.13)$$

ただし、 n はshapness parameterである。このパラメータは、Takayasuの式が一次元系で導かれたため、2次元以上では何らかの補正が必要となることから来ている。しかしながら、実際の解析に使用したパラメータでは、 $n=1$ で十分良くあっている。このことは、式(5.14)が2次元以上でも成り立っていることを示しており、Brown運動の次元が空間次元によらずに2であることに起因しているとも考えられる。

4.4 フラクタル凝集体の成長[104][107]

2.5.2節で議論したように拡散律速凝集の場合、凝集体の構造はBrown粒子の軌跡の性質に依存する。また、4.3節で議論してきたように粒子間に相互作用がある場合など系に特徴的長さが存在するとき、Brown粒子の軌跡のフラクタル次元はクロスオーバーを起こす。以上のことに基づき、この節ではフラクタル凝集体の成長過程にBrown粒子の軌跡のフラクタル次元がどう関係してくるかを議論し、成長過程で凝集体のフラクタル次元がクロスオーバーすることを示す。

フラクタル凝集体は回転半径 R で測ったときの粒子数 $N(R)$ に対してスケール不変性

$$N(R) \sim R^D \quad (4.14)$$

の関係が成り立ち、フラクタル次元 D で特徴づけられる。DLAモデルでは、 $D \approx 1.7$ (2次元) が得られている。一方、DLAの数多くのシミュレーション結果から成長則として、

$$R(t) \sim t^{\frac{1}{2+D-d}} \quad (4.15)$$

が得られている。(ただし、 $d \geq 3$ and $d - D < 2$)。しかし、Meakin and Deutchはシミュレーションの結果から、DLAは $t^{3/5} \rightarrow t^{1.0}$ のようにクロスオーバーすることを見いだした[74]。この結果は、DLAの成長は時間的に一様でなく、成長のステージで構造が変わっていていることを意味する。

次にDLAのクロスオーバーの理由を考えてみる。もし凝集体が球対称に成長するならば、 $D = d$ であるから式(4.15)より空間次元 d によらずに

$$R(t) \sim t^{1/2} \quad (4.16)$$

となる。一方、DLAでは D は(2.28)で記述できるので、 $d = 2$ の場合、

$$R(t) \sim t^{3/5} \quad (d = 2) \quad (4.17)$$

となる。すなわち、初期のステージではDLA的に成長し、後期ステージでは等方的に成長していく。

DLAのクロスオーバーは我々の4.3節の結果を用いると説明がつく。まず、ランダムウォーク粒子の軌跡次元を、4.3節の結果から次のように書く。

$$d_w(r) = 2 - \frac{1}{1 + (r/r_0)^n} \quad (4.18)$$

ここで、 r_0 は何らかの形でおおよし合っている相互作用の結果軌跡に現れる特徴的な長さ(平均自由行程)、 n はsharpness parameterである。この式を式(2.28)に代入する。

$$D = \frac{d^2 + (d^2 + 1)(r/r_0)^n}{d + (d + 1)(r/r_0)^n} \quad (4.19)$$

ここで、凝集体は特徴的な大きさ L を持つとすると、

$$r/r_0 \propto (L/R)^{m/n}$$

と仮定できる。ここで、 m は適当な指数、 R はスケールである。こうして

$$D = \frac{d^2 + (d^2 + 1)(L/R)^m}{d + (d + 1)(L/R)^m} \quad (4.20)$$

を得る。これより、

$$D = \begin{cases} \frac{d^2 + 1}{d + 1} & , R \ll L \\ d & , R \gg L \end{cases} \quad (4.21)$$

であることがわかる。こうしてDLAは何らかの特徴的な大きさをはさんで式(4.20)に従い構造的にクロスオーバーする。この結果はMeakin and Deutchのシミュレーション結果をうまく記述している。

またこの結果は、多粒子凝集モデルでのシミュレーションでも確認された[104]。この時の特徴的な大きさは有限系・有限粒子数で行ったために生じた。一般には遮蔽効果で決まる大きさに関連すると考えられる。

4.5 まとめ

この章では単一のクラスター成長に限定し、拡散律則凝集パターン形成の問題を議論した。

まず、Smoluchowskiの単一クラスター形成理論を構造情報を持つように拡張した。その結果、古典論の自然な拡張形式(4.5) (4.6)を得た。この式は時間発展のスケーリング関係を与える。

次にBrown粒子の軌跡のフラクタル次元の拡張を行った。その結果、

Brown粒子間に相互作用がある場合や観測スケールに制限がある場合の粒子運動をうまく特徴づけることを示した。

最後に、Brown粒子軌跡のフラクタル性が凝集体のフラクタル構造に影響を与えるという前章の議論をもとに、系を特徴づける大きさを反映してDLA構造が成長過程でクロスオーバーする可能性があることを示した。

以上の結果より凝集体パターン形成においてはフラクタルによる特徴付けならびにスケーリング性に基づく議論が有効であることを指摘できる。

第5章

沈澱過程のパターン形成

5.1 はじめに

沈澱パターン形成は通常反応拡散系の問題として扱われる。その中でリーゼ GANG 現象は $A + B \rightarrow C$ タイプの反応拡散系であるが、特に実験の単純さと典型的沈澱パターンの特徴から簡単に説明できると考えられてきた。しかし、100年の間未解決であることからそれ程単純な問題ではないことは明らかである。

この章ではリーゼ GANG 現象を次の観点から単純化しモデル化することでメカニズム解明の新たなアプローチを探る。すなわち、沈澱過程では反応後、過飽和状態で核生成が起こり、その後はコロイドの成長過程と見なすことができる。こうして核生成後モデル化することでこれまでの凝集パターン形成問題と同じアプローチが取れる。

5.2節では、リーゼ GANG 現象の基本的特徴と既存の理論を検討する。沈澱現象の基本的プロセスで重要な概念は核生成ならびにOstwald熟成と呼ばれる成長過程のメカニズムである。これに基づく既存理論の問題点を指摘する。

5.3節ではこのプロセスの基本と考えられる $A + B \rightarrow C$ タイプの反応拡散系の振る舞いを調べる。ここでは、特に反応物 A 、 B が初期に分かれていて、 $x=0$ で接触反応を起こす場合を考える。セルラオートマタ・シミュレーションに基づき反応のスケーリング関係を議論する。

最後に5.4節で、リーゼ GANG 問題に新しいシミュレーションモデルを導入してリーゼ GANG・パターンが得られることを示す。シミュレーション結果より、反応フロントが重要な役割をしていることを指摘する。

5.2 リーゼ GANG 現象[15][85][113,114]

リーゼ GANG・リング問題は1896年に初めて報告されて以来、およそ100年ほどたつが、完全な形での解明は依然なされていない。その主な理由は、パターンの多様性、素過程が複雑であること、基礎方程式系が確立されていないこと、などが上げられる。反応拡散系としては $A+B \rightarrow C$ にコロイドの熟成・沈澱過程 $C \rightarrow D$ が加わると考えられる。しかし、一般に核生成・熟成・成長のメカニズムは複雑で仮定も多く、取り扱うべき方程式は、複雑な非線形方程式となる。これまでの理論・モデルは無理な仮定の導入やすべてのパターンを説明できない等によりすべてうまくいっていない。本節ではリーゼ GANG 現象の実験的・理論的背景を検討する。

5.2.1 沈澱現象の基本プロセス[113][62]

沈澱物質ができるまでにはいくつかの重要なプロセスがある。化学反応を起こした後、反応物が生成されるが、この状態から直接沈澱物になるわけではなく、まずコロイドの核生成が起こり、次にコロイドの成長が起こり、最後に沈澱物が形成される。これらの間のタイムスケールの相違がパターン形成に大きな影響をもたらす。ここでは核生成 (nucleation) および 核の成長 (熟成) について検討する。

(1) 核生成(nucleation)

分子から粒子への過程は核生成 (nucleation) によって行われる。はじめに n 個の分子からなるクラスター (embryo、幼核) を考える。これは n^b 個の分子コア (バルク) と n^s 個の表面分子からなるとする (図5-1)。

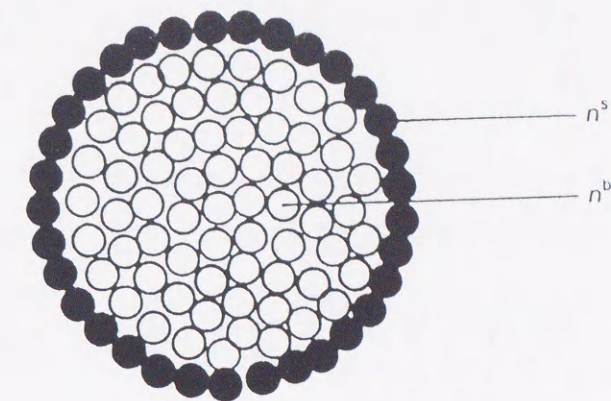


図5-1 幼核

クラスターの自由エネルギー $g(n)$ は分子コアの自由エネルギーと表面分子の自由エネルギーからなる。

$$\begin{aligned} g(n) &= n^b g^b + n^s g^s \\ &= (n^b + n^s) g^b + n^s (g^s - g^b) \end{aligned} \quad (5.1)$$

表面張力は単位面積あたりのバルク内分子と表面分子の自由エネルギーの差であるので、

$$g(n) = n g^b + \sigma A \quad (5.2)$$

と書ける。ここで、 A は表面積、 σ は表面張力で

$$\sigma = (g^s - g^b) n^s / A \quad (5.3)$$

ある。球状であれば $A \propto n^{2/3}$ で、かつバルク内の分子の自由エネルギーは分子化学ポテンシャル μ^b に等しい。すなわち、

$$g(n) = n \mu^b + \sigma b n^{2/3} \quad (5.4)$$

となる。ここで、 b は形状因子。

もしモル分率 x で存在する物質Aの個々の分子がクラスターをつくるとすると、反応は



と表せ、 A_n の一個の分子あたりの自由エネルギー変化は

$$\Delta G = g(n) - n\mu \quad (5.6)$$

となる。ただし、 μ は単量体の分子化学ポテンシャルである。溶液が希薄であれば、

$$\mu = \mu^0 + kT \ln x \quad (5.7)$$

が成り立つ。ただし、 μ^0 は溶液中の標準化学ポテンシャルである。式(5.4)、(5.7)を(5.6)に代入して

$$\Delta G = [n\mu^b + \sigma b n^{2/3}] - n[\mu^0 + kT \ln x] \quad (5.8)$$

あるいは書き直して、

$$\Delta G = n[\mu^b - \mu^0 - kT \ln x] + \sigma b n^{2/3} \quad (5.9)$$

を得る。一方、飽和溶液に対しては、 $x = x^{sat}$, $\mu^b = \mu^0 + kT \ln x^{sat}$ であるので、

$$\Delta G = -n kT \ln[x/x^{sat}] + \sigma b n^{2/3} \quad (5.10)$$

または、

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = -kT \ln[x/x^{sat}] + \frac{2}{3} \sigma b n^{-1/3} \quad (5.11)$$

を得る。 x/x^{sat} は過飽和度 (supersaturation) である。

これより次のことがわかる。 ΔG は $\partial \Delta G / \partial n = 0$ で極大をとるので、このときのコア分子の数を n_c とかくと、 $n < n_c$ では幼核は崩壊し、 $n > n_c$ では幼核の成長は自発的に起こる (臨界核、critical nucleus)。また、溶液の過飽和濃度が増加すると、 $\Delta G(n_c)$ の高さが下がり、ある値を境に核の生成速度が急激に増加する (臨界過飽和濃度、critical supersaturation)。このメカニズムにより、核生成は行われる。

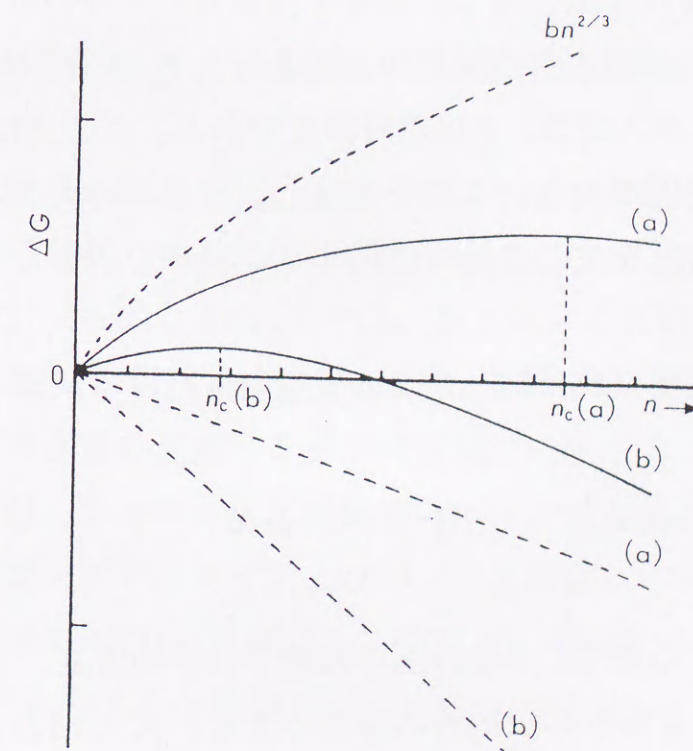


図6-2 核生成過程の自由エネルギーのふるまい

(2) オストワルド熟成(Ostwald ripening)

沈澱物質の粒子が分散媒にわずかに溶けるとき、表面張力の効果によって小さい粒子は消え、大きい粒子が成長するということが起きる。この過程はオストワルド熟成 (Ostwald ripening) と呼ばれる。

粒子表面で溶液との間に平衡が保たれているときに、半径 r の粒子の溶解度 $c_s(r)$ は、

$$c_s(r) - c_\infty = c_\infty [\exp(a/r) - 1] \approx c_\infty \cdot a/r \quad (5.12)$$

で与えられる (Gibbs-Thomson equation)。 $c_\infty = c_s(r = \infty)$ 。ただし、

$$a = \frac{2\sigma V_m}{\nu RT} \quad (5.13)$$

は毛管定数で、 σ は粒子-溶媒間の表面張力、 V_m は分子体積、 ν は解離生成物の数、 R はガス定数、 T は絶対温度である。この式は大きさが小さい粒子ほど溶解度が大きいことを意味し、サイズの大きい粒子と小さい粒子間に濃度勾配を生じさせ、結局小さい粒子を消費して大きい粒子が成長する。

粒子の成長速度 (成長則) がこの濃度勾配だけで決まるとすると、

$$\frac{dr}{dt} = k V_m [\bar{c} - c_s(r)] \quad ; \quad k = D/\delta \quad (5.14)$$

で与えられる。ここで、 \bar{c} は溶媒中の粒子の平均濃度、 D はその拡散定数、 δ は粒子のまわりの拡散層の厚さである。式 (5.12) を使うと、

$$\frac{dr}{dt} = k V_m (\Delta c - c_\infty \cdot a/r) \quad ; \quad \Delta c = \bar{c} - c_\infty \quad (5.15)$$

と書ける。沈澱過程では Δc はいつでも正であるので右辺の符号は粒子径 r で決まる。正から負になるときは

$$r_c(t) \equiv a c_\infty / \Delta c \quad (5.16)$$

となる (臨界半径、critical radius)。 $r > r_c$ である粒子は、 $r < r_c$ である粒子が溶け続けるかぎり成長する。

5.2.2 実験・理論的背景[115][56][58][60]

リーゼガング現象は通常沈澱現象を指すが、そのほかに類似のパターン例としてバクテリアのコロニー[116]、貫入マグマや火成岩中のパターン[117]、また、惑星の列び (Titius-Bodeの法則) [118] などがある。これらはリーゼガング現象が化学反応特有のものではなく自然界に普遍的に存在するなんらかのパターン形成メカニズムを含んでいる可能性を示している。現在その共通するメカニズムの研究も最近盛んに進められている。

リーゼガング現象の実験で反応に使う物は生成物が難水溶性塩であればほぼ何でも生じるが、代表的なものは PbI_2 , $AgCl$, $Mg(OH)_2$, $AgCr_2O_7$ である。例えば、代表的な PbI_2 系では、シャーレで水溶性の硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 0.2% を 1% 寒天溶液に溶かし、中心部にヨウ化カリウム KI 2% をたらすとヨウ化鉛の沈澱リングが飛び飛びに生じる。代表的リーゼガングパターンは、シャーレ上と試験管の中で生じる場合を区別し、それぞれをリーゼガング・リングおよびバンドと呼ばれている。(図5-1) また、接触面から n 番目の沈澱層の、位置 X_n 、幅 ΔX_n 、および形成される時間 t の間に次のような経験則が成り立つ。

- 1) $X_{n+1}/X_n = \text{一定}$. (空間則) .
- 2) $\Delta X_n/X_n = \text{一定}$. (バンド幅則) .
- 3) $X_n/\sqrt{t} = \text{一定}$. (時間則) .

(5.17)

各比例定数は、溶液のpH、中性の電解質イオン濃度、反応速度定数などに依存する。このほかにも二重周期構造、スパイラル構造、ヘリカル構造、モザイク構造、波状構造といったパターンも生じる[87]。また、 $[Fe(CN)_6]_2$ 系では外側ほどリング間隔が狭くなる逆空間則も知られている[119]。

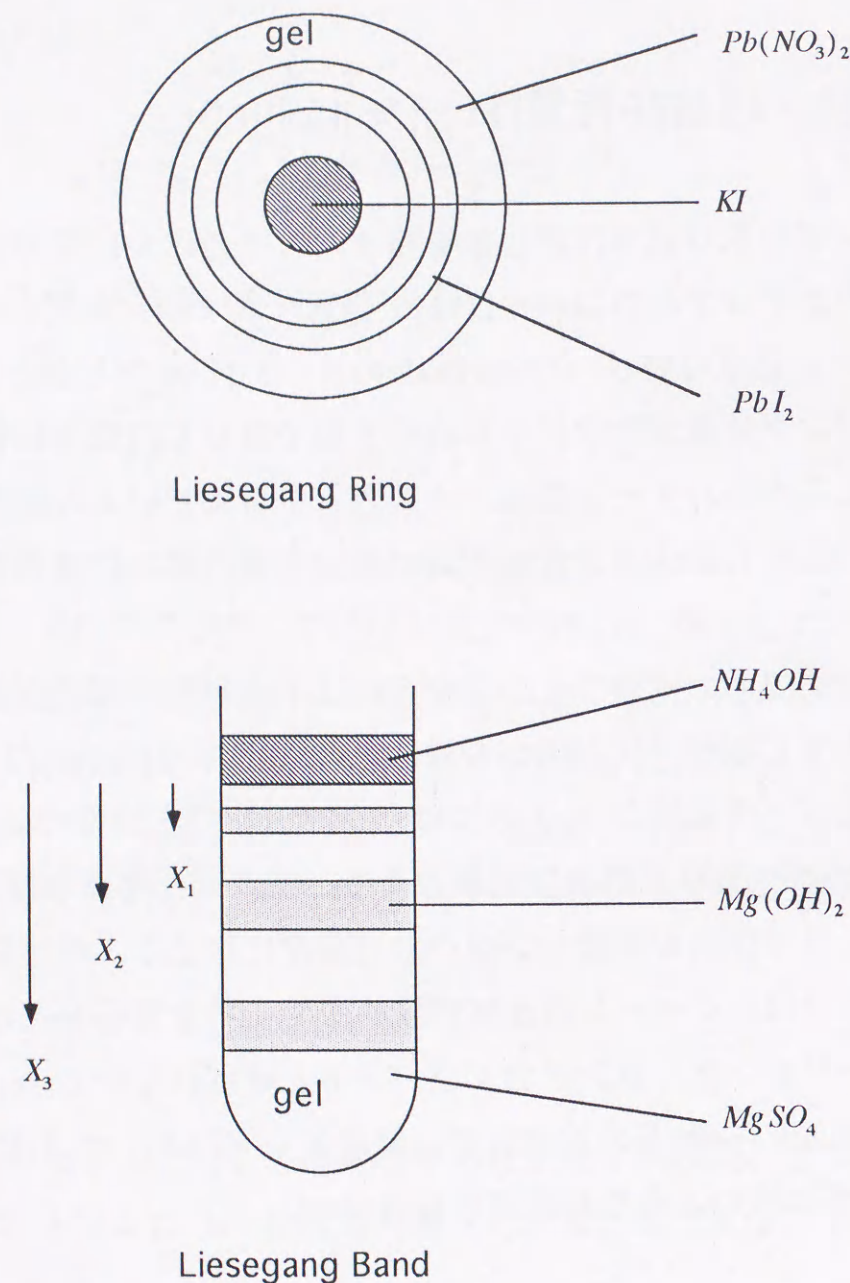


図5-1 リーゼガング現象

Kai et. al. は実験で、核生成後に粒子の成長・溶解によって分布に不

連続が出てリングができるという重要な結果を得た[86]。この事実は後核生成 (post-nucleation) と呼ばれている。また、濃度勾配を小さくするとリングの周期性が失われ、徐々に確率的になってくることが同じく、Kai et. al.によって示された[120]。また、彼らは粒子径の詳細な観察から、オストワルド・ライプニングのメカニズムがどう働いているかを調べた。その結果界面律則成長型の分布をとることを示した。

一方、これまでの数多くの理論的研究は大きく2つのグループに分けることができる。その1つは、前核生成 (pre-nucleation) 理論である。その代表は過飽和理論 (supersaturation theory) に基づくものである[121][122]。これは、反応が拡散より速いとし、過飽和点で拡散が反応に追い付けず、沈澱が不連続に起こるとするものである。しかし、この理論ではバンド形成等規則構造は示せるが、網目状や粒状の不規則構造は説明できない。

もう1つのグループは、後核生成 (post-nucleation) 理論である。その代表は不安定性理論 (Lifshitz-Slyozov instability theory) に基づくものである[123][124][125][126]。これは核生成後、競合効果 (オストワルド熟成) によってより大きい粒子が成長するとするものである。しかし、この理論では不規則パターンの説明はできても濃度勾配のある規則構造を説明できないという欠点がある。そのほかにも Cahn-Hilliard 型の非線形性を導入したもの[127]や、2種の粒径分布で近似してその間のダイナミクスでヘリカル構造がでるとする理論がある[128]。しかしながらこれまでのところ、リーゼガング現象のすべてのパターンを完全に説明できる理論は提出されていない。

その中で、最近注目されるモデルが2つある。その一つは Dee[129][130]および LeVan and Ross[131]によりほぼ同じ頃に出されたモデルである。これらのモデルでは、核生成率が過飽和度に極めて強く依存するとして (過飽和度のべき乗で) ダイレクトに反応拡散方程式に導入されている。基礎方程式は、すでに Venzl によって議論されていたものであった[125]が、Dee および LeVan and Ross はその非線形方程式を数値的に解いて、バンド間隔の空間則を示した。しかしながら、両モデル

ともバンド数の少なさ（5～6本以下）、および再現性に問題がある。

もう一方の注目されるモデルはChopard et al. が提出したものである[132][133]。彼らは反応拡散系のセルラオートマタ（Cellular Automata）モデルを用いて、より再現性のよいバンド構造の形成を試みた。その結果、揺らぎ効果が重要な役割をしていることを指摘し、また、バンド幅則に対しての新たな関係性を予測した。しかしパターンが多様性はランダム性によるとしておりパラメータ選択の根拠が弱い。しかしながら、セルラオートマタモデルによるアプローチはリーゼガング研究の新しい方向性を示していると同時に、反応拡散系のパターン形成研究の重要なアプローチとなる可能性を持っている。

5.3 反応フロント・プロファイル（本研究成果[134]）

この節では、 $A+B \rightarrow C$ タイプ反応拡散系において、特に反応物A、Bが初期に分かれていて $x=0$ で接触反応を起こす場合を考える。もし、A、Bに濃度差があれば、反応フロント（reaction front）と呼ばれるCの生成分布の移動が見られる。この反応フロントの振る舞い（reaction front profile）が、ほとんどの $A+B \rightarrow C$ タイプ反応拡散系のパターン形成を決定している。ここでは、次節のモデル構築の準備としてリーゼガング現象の化学反応の基礎過程を検討し、反応フロントの振る舞いがパターン形成に重要な役割をしていることを示す。

まず、1次元系を考え、2種の反応物が最初に $x=0$ を境に分けられていてその後反応が始まるとする（図5-2）。系の大きさは L とし、それぞれの反応物の初期濃度を A_0, B_0 とする。このとき、基礎方程式は

$$\begin{aligned} \partial_t a &= D \partial_x^2 a - k ab \\ \partial_t b &= D \partial_x^2 b - k ab \end{aligned} \quad (5.18)$$

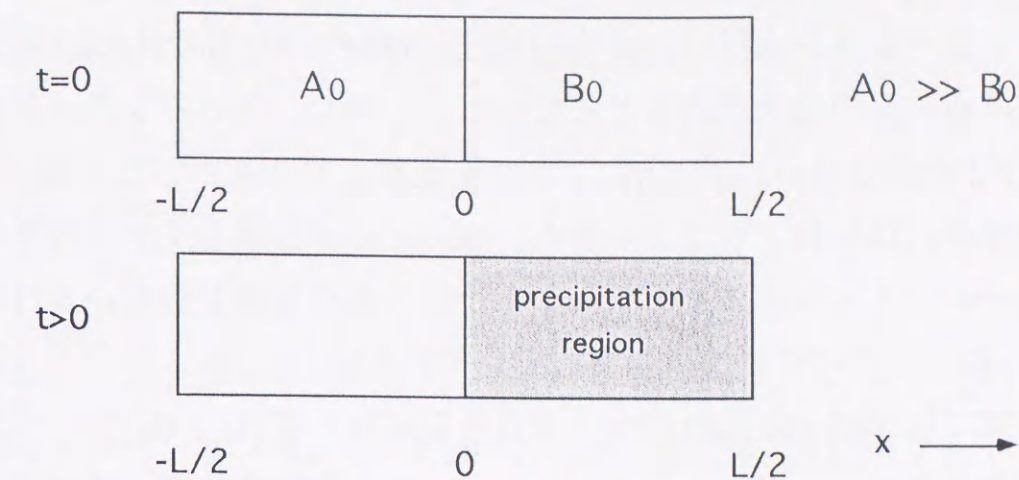


図5-2 反応系

で与えられる。ただし、 D はA,Bの拡散定数で、今等しいと仮定した。また、 k は反応速度である。 $A_0 > B_0$ の場合には反応物は $x > 0$ の方向に移動しながら分布する。この反応物の分布を反応フロント（reaction front）と呼ぶ。

Gálfi and Ráczは1次元系で反応フロントの長時間極限での振る舞いを調べ、平均場の議論から次の形のスケーリング形を得た[135]。

$$R(x,t) = kab \approx t^{-\beta} F\left(\frac{x-x_f}{t^\alpha}\right) \quad (5.19)$$

$$x_f = 2 \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}\right) \sqrt{t} \equiv 2\zeta_0 \sqrt{t} \quad (5.20)$$

ただし、 $\zeta_0 \equiv \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)$ 、 $\varepsilon = B_0/A_0$ である。また、Gálfi and Ráczは $\varepsilon=1$ のケースについてスケーリング指数

$$\alpha = 1/6, \beta = 2/3 \quad (5.21)$$

を得た。ここで、指数 α は反応フロントの有効幅を、 β は有効高をそれぞれ特徴付ける。

一方、Chopard and Drozはセルラオートマタ・モデルを用いて同条件でシミュレーションを行い、 $\alpha \approx 0.186 \pm 0.005 > 1/6$ を得た[136]。彼らはこの差はゆらぎの効果であるとしている。しかし、彼らのシミュレーションは x, y 2次元で行い、 y 方向に平均して疑似1次元系として比較しているので単純には比較できない。また、Cornel et al. も同じく1次元系でセルラオートマタ・シミュレーションを行い、異なる値を得ている[137]が、 $A_0 \geq B_0$ のケースについては何も得られていない。

本研究ではGálfi and Ráczのケースならびに新たに $A_0 > B_0$ のケースについてセルラオートマタ・シミュレーションを行った[134]。モデルは、1次元の場合

$$\begin{aligned} a_i(x + \lambda e_i, t + \tau) &= \sum_{l=0,1} \mu_l (a_{i+l} - k_{i+l} R_{i+l}) \\ b_i(x + \lambda e_i, t + \tau) &= \sum_{l=0,1} v_l (b_{i+l} - k_{i+l+1} R_{i+l+1}) \end{aligned} \quad (5.22)$$

$$R_i = a_i b_{i+1}$$

で与えられる。ただし、 $a_i(x, t)$ は配位数で、時刻 t にサイト x に $e_i(+1 \text{ or } -1)$ の方位速度で入ってくるA粒子の数で定義される。インデックス i はモジュール2の数、 λ は格子幅、 μ_l, v_l は確率 P_l で1をとるブール変数である。2次元についても同様に拡張する。反応フロントの幅ならびに高さを特徴づける指数は

$$W^2(t) = \frac{\sum_x (x - x_f)^2 R(x, t)}{\sum_x R(x, t)} \approx t^{2\alpha} \quad (5.23)$$

および、全反応率

$$N(t) = \sum_x R(x, t) \approx t^{\alpha - \beta} \quad (5.24)$$

より求める。ただし、反応フロントは拡散則

$$x_f = \frac{\sum_x x R(x, t)}{\sum_x R(x, t)} \approx t^{1/2} \quad (5.25)$$

に従う。

シミュレーションは、 $L = 256$ で行った。結果を表3に示す。

	[*1]	[*2]	Tsurumi $A_0 = B_0$	Tsurumi $A_0 / B_0 = 0.2$
α	0.293	0.186	0.304	0.259
β	0.791	0.685	0.89	---

表3 セルラオートマタ・シミュレーション結果

*1: Cornel et al.[137] *2: Chopard and Droz[136]

ここで、 $A_0 / B_0 = 0.2$ の場合の β が得られていないのは系の大きさが小さすぎるためである。表からわかるように、 $A_0 = B_0$ の場合、我々の結果はGálfi and RáczおよびChopard and Drozとは大きく異なり、Cornel et al.に近い値を得た。この理由は、Chopard and Drozが疑似1次元系で行ったためにゆらぎの効果が十分に出ていないことが考えられる。一方、 $A_0 / B_0 = 0.2$ の場合は $A_0 = B_0$ の場合より α は小さくなっている。反応フロントを特徴づける指数 α 、 β は核生成のメカニズムにおいて過飽和濃度をコントロールすることは明らかである。 $A_0 > B_0$ では $A_0 = B_0$ の場合

より過飽和濃度に達するにはより多くの時間を要し、その結果沈澱層の生成位置が中心より遠くに、かつ幅も広がると予想される。

今後、2次元以上の系でもシミュレーションを行い、指数への影響を調べる必要がある。

5.4 沈澱パターン形成モデル (本研究成果[138,139])

前節の議論より、反応フロントがバンドの位置を決定するのに中心的役割をしていることがわかるが、これでは網目状・フラクタル状の沈澱物構造をとることは説明できない。そこで、パターンの多様性を示すメカニズムを考察するために、DLAモデルを元としたシミュレーションモデル(格子モデル)を提案する。

我々のモデルでは、拡散・反応に加えて凝集・蒸発を考慮する。また、簡単のために格子空間は2次元($d=2$)とする。格子上で取り得る粒子の状態は、seed(状態-1)、自由粒子(状態1)、凝集粒子(状態2)、そして粒子がない状態(状態0)の4つとする。seedは反応過程に便宜上必要なもので、現実の状態との対応はない。また、自由粒子および凝集粒子は、コロイド粒子Cと沈澱粒子Dを理想化したものと考えられる。

シミュレーションの手順は以下の通りである。

[1] 格子上(xy平面)に NI 個のseed粒子をランダムに置く。

[2] 1ステップに軸に沿って1列ずつ(1格子点の列ずつ)確率で状態1にする。今反応の済んだ列から $x=0$ までの領域を反応領域とする。(反応過程)

[3] 反応領域の粒子をランダムに選ぶ。

[4] その粒子が状態1(自由粒子)ならばランダム・ウォークをさせ、手順[5]に進む。状態2(凝集粒子)ならば手順[6]に進む。

[5] その粒子の最近接格子点(の場合最大4ヶ所)に状態1または状態2の粒子があれば、最近接格子点の粒子とともに確率で状態2にする。

(凝集過程)

[6] 与えられた蒸発の規則に従い、確率で状態1にする。手順[5]に進む。(蒸発過程)

[7] 手順[3]～[6]を反応領域に含まれる平均のseed数だけ繰り返す。

[8] 手順[2]にもどり、指定のステップ数だけ繰り返す。ステップ数が最大格子長を越した場合は、手順[3]以降を繰り返す。

ここで、反応物の接触は、 $x=0$ 軸上で起こり、軸と平行に軸に沿って拡散・反応が起こっているとしている。なお、拡散・反応と凝集・蒸発の時間スケールをコントロールするパラメータとして、NRを導入する。これは、1ステップの間に手順[3]～[7]を繰り返す回数として定義される。

手順[6]において、使われる蒸発の規則は、次のようにして与える。

[蒸発規則]

最近接格子点にある粒子数が2以下のもので、かつ両側をふさがれていないもののみを蒸発可能な粒子とする

この規則を仮定する根拠は、沈澱物中のコロイドの粒子径分布が界面律速過程によるとする実験結果に基づいている。凝集・蒸発は、沈澱物の表面で多数回起こって表面をならすように成長すると考えられる。そのためには、最近接格子点に3個以上粒子がある凝集体の崩壊は起こってはならない。また、2個の凝集体でも、両側がふさがれているものについては、成長を保証するために崩壊を禁止しなければならない。

[使用パラメータ]

シミュレーションで使用するパラメータは以下の通りである。

L : 格子空間の一辺の長さ

NI : seedの数

NR : 1ステップ当りの凝集・蒸発ループの繰り返し数

P : 反応確率

Q : 凝集確率

R : 蒸発確率

反応の時間スケールが拡散に比べて十分速ければ、 $P=1$ としてよい。また、凝集過程が拡散律速であるならば、 $Q=1$ としてよい。そこで、ここでは、 $P=1$ 、 $Q=1$ としてシミュレーションを行う。

(i) 濃度勾配のある系

濃度勾配のある系では、試験管、シャーレに関係なく局所的にみれば拡散・反応は拡散方向に対して1次元的と考えられる。しかし、凝集・蒸発は最近接領域で起こると考えられ、2次元的である。この2つの過程は、時間スケールの違いから独立して扱えるとする。本シミュレーションでは、ランダム・ウォークを1次元、凝集・蒸発は2次元の最近接格子点で起こるとする。パラメータは、 $L=100$ 、 $NI=2000$ 、 $NR=30$ 、 $P=Q=1$ 、 $R=0.1$ とした。ただし、境界条件は、 Y 方向に対して周期的境界条件、 X 方向には、 $X=0$ と $X=L$ で非吸着壁を仮定した。

図5-3に700ステップまでのシミュレーション結果を示す。上段が凝集パターンの形成の様子を示し、下段がその拡散方向(X)に沿っての凝集粒子の総数を表す。図は左からそれぞれ100、300、500、700ステップに対応する。徐々に明確なバンド形成が見られ、初期のバンド(に近いもの)程、早く鋭く高く成長することがわかる。このプロフィールは実験で得られているものと一致する。隣どうしのバンド間には、小さなバンドが多数存在するが、時間(ステップ)とともに徐々に消滅する。これはより大きな近くのバンドに吸収されるからである。その結果、より鋭いピークをもつバンドの成長が促進される。なお、500ステップの図で、4番目のバンドが3番目のバンドよりピークが大きいのは、境界の影響と考えられる。

また、この場合の4本の明確なバンド位置に対して、空間則がなりたつかどうかを調べた。その結果を図5-4に示す。比例定数は1.3となり、空間則を満たしていることがわかる。

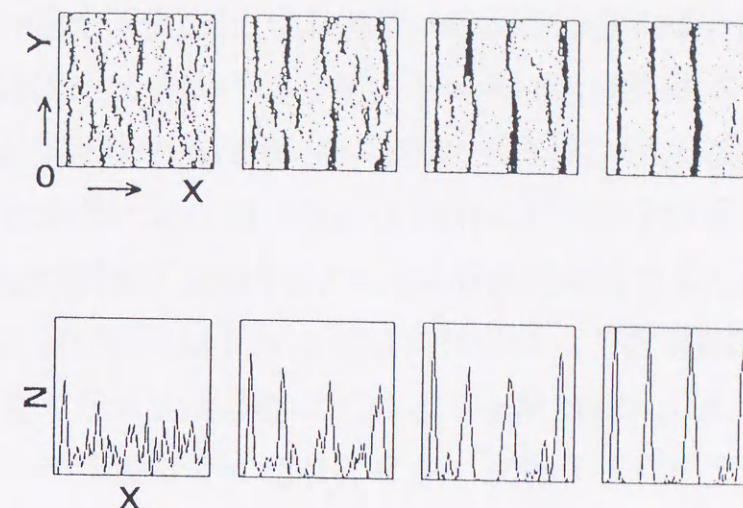


図5-3 バンドパターン形成

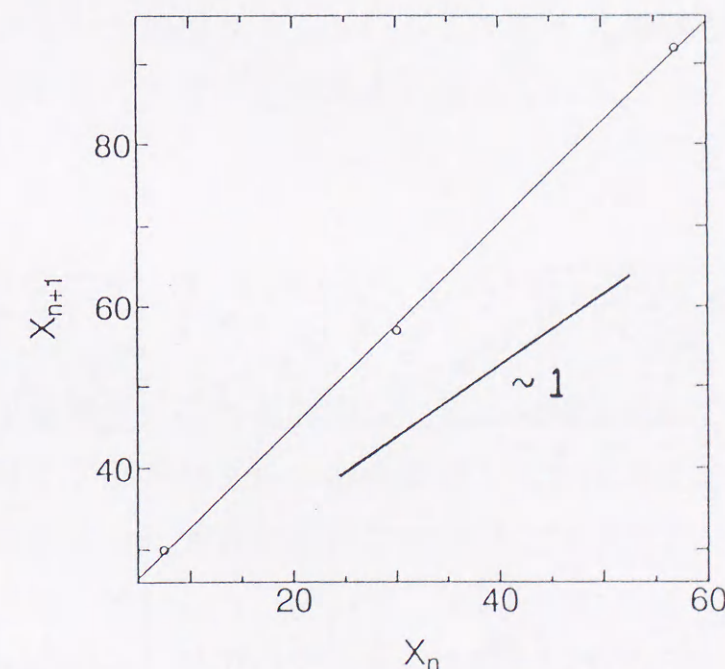


図5-4 空間則

(ii) 濃度勾配のない系

濃度勾配のない系では、拡散・反応に対する方向性の制約はなく、凝集・蒸発と同じく2次元とする。また、ここでは簡単のために、凝集・蒸発の時間スケールに対して反応の時間スケールは十分速いとして、核生成後のパターン形成をシミュレートすることにする。よってパラメータには必要なくなる。シミュレーション手順では、手順[1][2]のかわりに格子上にランダムに置かれたすべての粒子を、最初から状態1にしておけばよい。また、境界条件は、XY方向ともに周期的境界条件である。結果を図5-5に示す。図の対応は図5-3と同じである。また、ステップは左より100、300、500、700である。この場合のステップ数の数え方は、手順[3]～[7]を1回繰り返すごとに1ずつ進める。

このような不規則な凝集パターンは、シャーレ上で行われる濃度勾配の小さい系や急冷によって得られる沈澱パターンと類似している。ところどころに島状のクラスターが成長しているのは、凝集・蒸発の効果の現れである。この状況は、スピノーダル分解におけるオストワルド熟成の役割と同じである。

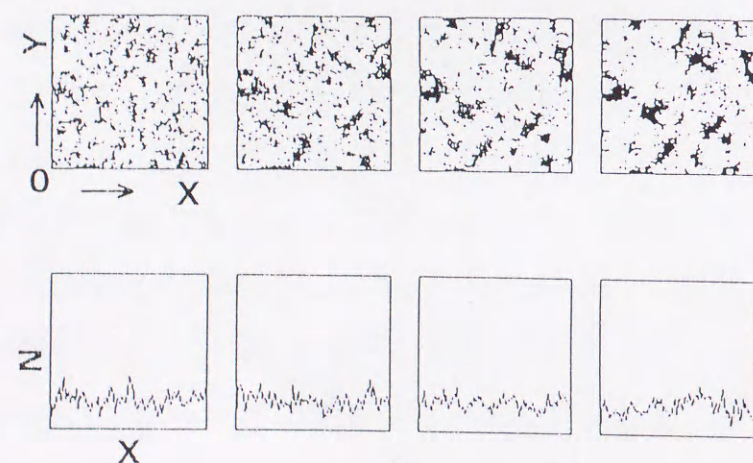


図5-5 ネットワークパターン

このモデルがバンド構造を形成するのは、反応フロントに対応して反応領域で凝集・蒸発ループを繰り返したことによる。これより予測されることは基本的にリーゼガングタイプのバンド形成過程は、反応フロントの拡散とオストワルド熟成に伴う過飽和領域の移動現象であるということである。バンド形成は主に反応フロントの振る舞いに支配され、その結果形成時間は拡散則に従うが、バンド位置はコロイド熟成によって過飽和位置が拡散則からずれる。その結果空間則が生じる。また、濃度勾配のない場合に対応したシミュレーションで、2次元ランダム凝集蒸発を繰り返した結果、多粒子系のDLAモデルに帰着した。その結果、パターンはネットワーク状・フラクタル状になった。実際の系でも急冷パターンは同じメカニズムが働いていると予想される。以上の予測は反応拡散方程式系で確かめる必要がある。しかし、このモデルで必然的に組み込まれているランダム性は反応拡散系でゆらぎ効果として恣意的に考慮する必要があると思われる。

一方このモデルはその性格上大規模計算には向かず、その結果バンド数を増やすことは難しい。すなわち実験系との詳細な比較は難しい。しかし、DLAモデルの大規模シミュレーション系への改良などを参考にこのモデルを改良することは可能であると考えられる。

5.5 まとめ

この章では沈澱パターン形成問題の重要な未解決問題であるリーゼガング現象をコロイド系のパターン形成問題として単純化して議論した。まず、沈澱の基本メカニズムを検討した。次にリーゼガング現象を実験的・理論的観点から検討した。続いて、 $A+B \rightarrow C$ タイプの反応拡散系で初期に反応物が分かれて置いてある時に起こる反応フロントの役割を議論した。反応フロントは α 、 β の2つのパラメータからなるスケーリング関数で特徴づけられるが、その値をセルラオートマタ・シミュレーションによって決定し平均場の値と比較した。また、反応フロントプロ

フィールドがバンド構造の決定に重要な働きをしていることを指摘した。

続いて、リーゼガング現象の種々のパターンを形成するメカニズムを調べるために、簡単化した格子モデルを考えた。

濃度勾配のある系をシミュレートするために、拡散・反応過程を1次元ランダム・ウォークで、また、凝集・蒸発過程を2次元最近接格子点で起こると仮定した。その結果、実験で見られるバンド形成と類似のパターン形成が起こり、バンド間隔に対する空間則が確かめられた。

また、濃度勾配のない系をシミュレートするために、ランダム・ウォークも2次元と仮定し、同様のシミュレーションを行った。その結果、不規則凝集パターンを得た。そこでは、オストワルド熟成と同等の効果で、島状のクラスター成長を確認した。

本研究では、セルラオートマタモデルならびに格子モデルを用いることで厳密な反応拡散方程式によるモデル化に匹敵する結果を得ることができた。簡単化したシミュレーションモデルで現象の本質を捉え、パラメータをある程度押さえておくことは、厳密な反応拡散方程式によるモデル化を容易にすると同時に、パターン形成メカニズムの解明に有効な手法であると考えられる。

第6章

結論

本研究の目的はコロイド分散系での凝集パターン形成のメカニズムを探ることと、コロイド系のパターン形成において有力な研究手法を見出すことにあった。本研究では、コロイド系特にコロイド分散系のパターン形成の問題について3つの現象を対象に議論した。まず第1は拡散現象、第2は凝集現象、第3は沈澱現象である。

本研究はいくつかの重要な結論を得た。

まず、拡散問題では荷電相互作用の影響は拡散初期の異常性を引き起こすことを見出した。そこでは、拡散のスケーリング性が破れていた。非線形相互作用のある系での拡散に支配されるパターン形成現象ではその影響が現れてくると考えられる。

次に凝集問題では、特徴的な長さが生じる系で、ブラウン軌跡のフラクタル性は破れ、フラクタル次元のクロスオーバーが生じることが示された。その結果このような系で拡散に支配されて成長した凝集体はやはりクロスオーバーする事が予測された。すなわち、荷電をもつコロイド系では凝集体の成長は何らかのクロスオーバー現象を示すことが予想される。今後この結果の実証が望まれる。

また、本来反応拡散系である沈澱現象もコロイド系の拡散凝集問題に置き換えて議論できることを示した。セルラオートマタモデルや格子モデルによって生成メカニズムの本質を捉える方法はコロイド系のパターン形成問題だけでなく、一般のパターン形成現象の解明に有力な手法と思われる。

以上の結果より、コロイド系のパターン形成問題にはフラクタル性を含め、スケーリング関係に基づく議論、ならびに単純化したシミュレーションモデルを用いて現象の本質を捉える手法が有効であると結論できる。

ここで、本研究では議論を容易にするために行った仮定および問題点について検討する。

第1に拡散はコロイド分散系に限定し、比較的希薄な系を想定した。その結果高濃度溶液やゲル系は対象外とした。相互作用も分子間力以外には荷電相互作用のみを考慮した。これにより希薄な荷電コロイド系の拡散問題で拡散の初期に非線形相互作用による異常性が見出された。(第3章)しかし、この取り扱いは濃厚溶液系では適用できず、例えば高濃度コロイド溶液系のオーダーリング現象に対してはこれらの理論は使えない[64]。これに対しては最近研究の進んでいるガラス転移の理論[68]が有力と思われる。

第2に希薄溶液の仮定により凝集現象は単一のクラスターの成長のみを議論し、クラスター-クラスター系は取り扱わなかった。また、凝集体のフラクタル性を議論するとき、均一分布を仮定しマルチフラクタルを考慮しなかった。しかしながら、この仮定によりSmoluchowskiの急凝集理論に解析的な取り扱いによって構造情報を持たせることに成功した。

(4.2節) この結果は実験的に確かめられることが期待される。また、不可逆的凝集のみでなく確率的な凝集問題も重要であると思われ、この取り扱いを考慮した研究は今後の課題である。

第3に沈澱過程では反応を厳密な意味で考慮していない。反応過程とコロイドの成長過程を切り放して取り扱って良いのは、反応の時間スケールがコロイド成長の時間スケールに極めて比べて速い場合である。5.4節の取り扱いではこの仮定の下で沈澱パターン形成問題は凝集パターン形成問題に帰着された。より厳密には反応も考慮した取り扱いが必要である。

第4に本研究で得られた理論的帰結に対して実証データが不足している。このことは本研究の発展に不可欠のものであるため、早急な実験的検討が必要と考えられる。

本研究の対象としたコロイド系を含めソフトマテリアル系の研究はパターン形成の立場から最近急速に発展している。本研究の今後の発展方向としては本研究の成果をもとにスケーリングの手法を導入して動的な

成長過程の解明を行うことがある。また、最近フラクタル構造を持つ高分子(デンドリマーと呼ばれる)が人工的につくられ新しい性質をもつ物質として注目されている[140]。パターン形成の研究は今後このような工学的応用面での発展も期待される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、名古屋大学大学院理学研究科後期博士課程において5年間にわたり御指導いただきました名古屋大学理学部今井宣久名誉教授に謹んで感謝いたします。本論文の第3章、4章の帰結は今井先生の御指導のもとに得られたものです。また、名古屋大学大学院在学中から今日に至るまでの長き期間にわたり数々の議論・アドバイスをいただきました信州大学理学部本田勝也教授に深く感謝いたします。本田先生にはフラクタルおよびリーゼガング現象について御教示いただきました。お二人の御指導・御援助がなければ本研究テーマは決して形になることはなかったと思います。

また、平成5年4月より平成7年3月まで豊橋技術科学大学に在職中にお世話いただきました同大知識情報工学系斎藤制海教授に心から感謝の意を表します。斎藤先生には本研究をまとめるための研究時間を御配慮いただき、また何事にも意欲的に取り組む熱意を教えていただきました。更に、日頃良き議論・相談の相手となっていたいただいた同研究室徐粒助手に感謝いたします。

また、本論文をまとめる上で有益なご助言をいただきました豊橋技術科学大学知識情報工学系大澤映二教授、同大電気・電子工学系吉田明教授、筑波大学物質工学系藤田光孝助教授に深く感謝いたします。まとまりのなかった本研究テーマが多少なりとも形のあるものになったとすれば、各先生方の親身の御助言のおかげであると思います。

最後に本研究をすすめる上で様々な励ましをいただきました豊橋技術科学大学高橋正元副学長、群馬工業高等専門学校桑形昭正校長、および同校池上充庸名誉教授に謹んで感謝いたします。

平成7年9月筆者

参考文献

- [1] 特集 パターン形成, 数理科学 8月号 (1992).
- [2] 蔵本由紀, 川崎恭治, 山田道夫, 甲斐昌一, 篠本滋: パターン形成 (朝倉書店, 1991)
- [3] R. Lewin: Complexity (Macmillan, 1992): 糸川英夫監修, 福田素子訳: コンプレクシテイへの招待 (徳間書店, 1993).
- [4] ルクレティウス: 事物の本性について, 藤沢令夫, 岩田義一共訳 (筑摩書房, 1965)
- [5] A. Einstein: Ann. d. Physik 17 (1905) 549.
- [6] M.V. Smoluchowski: Ann. d. Physik 21 (1906) 756.
- [7] J. Perrin: Les Atomes (Librairie Felix Alcan, Paris, 1913) 玉虫文一訳: 原子 (岩波文庫, 1978).
- [8] D. Thompson: On Growth and Form (Cambridge University Press, 1917) 柳田友道, 遠藤勲, 古沢健彦, 松山久義, 高木隆司共訳: 生物のかたち (東京大学出版会, 1973).
- [9] A.M. Turing: Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B 237 (1952) 5.
- [10] 小林亮: 反応拡散系とパターン形成, 数理科学 4月号 (1994) 41.
- [11] P. Glansdorff and I. Prigogine: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations (Wiley-Interscience, London, 1971): 松本元, 竹山協三訳: 構造・安定性・ゆらぎ (みすず書房, 1977).
- [12] S. Chandrasekhar: Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability (Clarendon, Oxford, 1968)
- [13] 特集 乱流, 数理科学 11月号 (1982).
- [14] A.M. Zhabotinskii: Biofizika 9 (1964) 306.
- [15] R.E. Liesegang: Naturwiss. Wochenschr. 11 (1896) 353.
- [16] 寺田寅彦: 寺田寅彦随筆集 第4巻 (岩波文庫, 1948)
- [17] 中谷宇吉郎: 雪 (岩波新書, 1938)

- [18] 中谷宇吉郎: 中谷宇吉郎随筆集 (岩波文庫, 1988)
- [19] 平田森三: キリンのまんだら - 自然界の統計現象 - (中央公論社, 1975)
- [20] G. Nicolis and I. Prigogine: Self-Organization in Nonequilibrium System--From Dissipative Structures to Order through Fluctuations (John Wiley & Sons, New York, 1977) 小島陽之助, 相沢洋二共訳: 散逸構造 (岩波書店, 1980).
- [21] H. Haken: Synergetics-An Introduction (Springer-Verlag, Berlin, 1978) 牧島邦夫, 小森尚志共訳: 協同現象の数理 (東海大学出版会, 1980).
- [22] B.B. Mandelbrot: Les Objects Fractals: Form, Chance and Dimension (Flammarion, Paris, 1975)
- [23] B.B. Mandelbrot: The Fractal Geometry of Nature (Freeman, San Francisco, 1982): 広中平祐監訳: フラクタル幾何学 (日経サイエンス社, 1984).
- [24] T.Y. Li and J.A. Yorke: Math. Monthly 82 (1975) 985.
- [25] I. Prigogine and R. Lefever: J. Chem. Phys. 48 (1968) 1695.
- [26] R.J. Field and R.M. Noyes: J. Chem. Phys. 60 (1974) 1877.
- [27] 吉川研一: 非線形科学 - 分子集合体のリズムとカタチ - (学会出版センター, 1992)
- [28] 蔵本由紀: 引き込み現象の数理, 蔵本由紀編: パターン形成 (朝倉書店, 1991) 第5章.
- [29] L.F. Richardson: General Systems Yearbook 6 (1961) 139.
- [30] G.K. Zipf: Human behavior and the principle of least-effort (Addison Wesley, Cambridge, MA, 1949)
- [31] B.B. Mandelbrot: Econometrica 29 (1961) 517.
- [32] 高安秀樹: フラクタル (朝倉書店, 1986)
- [33] 高安秀樹編: フラクタル科学 (朝倉書店, 1987)
- [34] J. Feder: Fractals (Plenum Publishing Co., New York, 1988): 松下貢, 早川美德, 佐藤信一共訳: フラクタル (啓学出版, 1991).
- [35] 徳永隆治: フラクタル ~ 美しさを越えて ~ (ジャストシステム, 1993)
- [36] E.N. Lorenz: J. Atmos. Sci. 20 (1963) 141.

- [37] J. Gleick: CHAOS - Making A New Science (Penguin Books, New York, 1987): 大貫昌子訳 カオス (新潮社, 1991).
- [38] A.F. Freeman: 日本物理学会誌 38 (1983) 543.
- [39] 土井正男, 小貫明: 高分子物理・相転移ダイナミクス (岩波書店, 1992)
- [40] 川崎恭治, 川勝年洋: ソフトマテリアルの物性, 固体物理 28 (1993) 569.
- [41] 田口善弘: "砂上の楼閣" の物理学, 科学 8月号 (1994) 504.
- [42] 早川尚男, 西森拓, 佐々真一, 田口善弘: 粉体の物理とパターン形成, 日本物理学会誌 49 (1994) 18.
- [43] P. Meakin: Fractal aggregates and their fractal measures, Phase Transitions and Critical Phenomena, ed. C. Domb & J.L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1987)
- [44] 本田勝也: 結晶成長とフラクタル, 高安秀樹編: フラクタル科学, (朝倉書店, 1987) 第2章.
- [45] T. Vicsek: Fractal Growth Phenomena (World Scientific, Singapore, 1989): 宮島佐介訳: フラクタル成長現象 (朝倉書店, 1990).
- [46] 松下貢, 松山東平: 細菌集団によるパターン形成, 科学 2月号 (1994) 104.
- [47] 松下貢編: 医学・生物学におけるフラクタル (朝倉書店, 1992)
- [48] 品川嘉也, 瀬野裕美: 医学・生物学とフラクタル解析 (東京書籍, 1992)
- [49] 本田勝也: 荒れた成長界面のダイナミクス, 日本物理学会誌 49 (1994) 819.
- [50] 田崎晴明: 相転移、臨界現象、フラクタル, 高安秀樹編: フラクタル科学 (朝倉書店, 1987) 第4章.
- [51] 佐野雅己: カオスの構造とフラクタル, 高安秀樹編: フラクタル科学 (朝倉書店, 1987) 第3章.
- [52] 森肇, 蔵本由紀: 散逸構造とカオス (岩波書店, 1994)
- [53] 太田隆夫: 界面の不安定性とパターン形成, 大槻義彦編: 物理学最前

線 10 (共立出版, 1985) 3.

[54] 太田隆夫: 興奮性を示す反応拡散系のパターンダイナミクス, 日本物理学会誌 48 (1993) 789.

[55] 甲斐昌一: 日本流体力学会誌 3 (1984) 215.

[56] 甲斐昌一: 応用物理学会誌 54 (1985) 19.

[57] 甲斐昌一: 地球 9 (1987) 6.

[58] 甲斐昌一, 桧垣清志, 山崎秀樹 and 山田知司: 電気学会論文誌 107C (1987) 1011.

[59] 甲斐昌一: 日本材料学会誌 25 (1988) 52.

[60] 甲斐昌一, 山田知司, 山崎秀樹: 岩鋳 特別号 4 (1989) 27.

[61] 北原和夫, 吉川研一: 非平衡系の科学I・II (講談社サイエンティフィック, 1994)

[62] D.H. Everett: Basic Principles of Colloid Science (The Royal Society of Chemistry, 1988): 関集三監訳, 橘高茂治, 竹田邦雄, 児玉美智子共訳: コロイド科学の基礎 (化学同人, 1992).

[63] B.J. Alder and T.E. Wainwright: J. Chem. Phys. 27 (1957) 1208.

[64] J.W. Vanderhoff, H.J. VanDenHul, R.J.M. Tausk and J.T.G. Overbeek: Clean Surfaces: The Preparation of Monodisperse Latexes with Well Characterized Surface, ed. G. Goldfinger (Marcel Dekker, New York, 1970)

[65] S. Hachisu, Y. Kobayashi and A. Kose: J. Colloid Interface Sci. 42 (1973) 342.

[66] E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Elsevier, Amsterdam, 1948)

[67] N. Imai, S. Yoshino and H. Kilala: Ferroelectrics 86 (1988) 41.

[68] P.N. Pusey: Liquids, Freezing and Glass Transition II, ed. J.P. Hansen, D. Levesque & J. Zinn-Justin (North-Holland, 1991)

[69] D.A. Weitz and M. Oliveria: Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1433.

[70] T.A. Witten and L.M. Sander: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400.

[71] T.A. Witten and L.M. Sander: Physical Review B 27 (1983) 5686.

[72] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo and Y. Sawada: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 286.

[73] T. Matsuyama, M. Sogawa and Y. Nakagawa: FEMS Microbiol. Lett. 61 (1989) 243.

[74] P. Meakin and J.M. Deutch: J. Chem. Phys. 80 (1984) 2115.

[75] P. Meakin: Physical Review B 29 (1984) 3722.

[76] M. Muthukumar: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 839.

[77] M. Tokuyama and K. Kawasaki: Phys. Lett. 100A (1984) 337.

[78] K. Honda, H. Toyoki and M. Matsushita: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 707.

[79] P. Meakin: Phys. Rev. A 27 (1983) 1495.

[80] M. Kolb, R. Botet and R. Jullien: Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1123.

[81] R. Botet and R. Jullien: J. Phys. A17 (1984) 2517.

[82] M. Kolb: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1653.

[83] M.H. Ernst: Kinetics of Clustering in Irreversible Aggregation, Fractals in Physics, ed. L. Pietronero & E. Tossati (North-Holland, Amsterdam, 1986) 289.

[84] R.C. Ball, D.A. Weitz, T.A. Witten and F. Leyvraz: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 274.

[85] R.E. Liesegang: Geologische Diffusion (Dresden, Steinkopff, 1913)

[86] S. Kai, S.C. Müller and J. Ross: J. Chem. Phys. 76 (1982) 1392.

[87] D. Feinn, P. Ortoleva, W. Scalf, S. Schmidt and M. Wolff: J. Chem. Phys. 69 (1978) 27.

[88] G. Venzl: Phys. Rev. A 31 (1985) 3431.

[89] M. Tokuyama and K. Kawasaki: Physica A 123 (1984) 386.

[90] S. Chandrasekhar: Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 1.

[91] J. Crank: The Mathematics of Diffusion (Clarendon Press, Oxford, 1975)

[92] M.V. Smoluchowski: Z. Phys. 17 (1916) 557.

[93] M.V. Smoluchowski: Z. Phys. Chem. 92 (1917) 129.

[94] H. Hayakawa: J. Phys. A20 (1987) L801.

[95] 鈴木増雄: 「次元」の概念の拡張 - 相転移とフラクタル -, 数理科学 11月号 (1981) 13.

[96] R.M. Brady and R.C. Ball: Nature 309 (1984) 225.

[97] D.W. Schaefer, J.E. Martin, P. Wiltzius and D.S. Cannell: Phys. Rev. Lett.

- 52 (1984) 2371 .
- [98] P. Grassberger: Phys. Lett. A97 (1983) 227 .
- [99] P. Grassberger and I. Procaccia: Physica 9 (1983) 189 .
- [100] P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ. Press, 1953) : 岡小天, 金丸競共訳, 高分子化学 (東京化学同人, 1978).
- [101] N. Imai, H. Kilala and S. Tsurumi: J. Colloid Interface Sci. 120 (1987) 296 .
- [102] N. Imai and S. Tsurumi: Sci. Form 3 (1988) 33 .
- [103] S. Tsurumi and N. Imai: Reports on Progress in Polymer Physics in Japan 30 (1987) 57 .
- [104] S. Tsurumi: Computer Simulation on the Brownian Motion and Structure Formation, Ordering and Organizing in Ionic Solutions , ed. N. Ise & I. Sogami (World Scientific, Singapore, 1988) 650.
- [105] S. Tsurumi and H. Takayasu: J. Phys. Lett. 113A (1986) 449 .
- [106] S. Matsuura, S. Tsurumi and N. Imai: J. Chem. Phys. 84 (1986) 539 .
- [107] S. Tsurumi :The Time Process of Fractal Structure Formation in Colloid Aggregation, in 6th International Conference on Surface and Colloid Science (Hakone, 1988)570.
- [108] J.G. Powles and N. Quirke: Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1571 .
- [109] D.C. Rapaport: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1965 .
- [110] H. Takayasu: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 3057 .
- [111] J.G. Powles: Phys. Lett. 107A (1985) 403 .
- [112] J.G. Powles and R.F. Fowler: Physica A 141 (1987) 318 .
- [113] H.K. Henisch: Crystals in Gels and Liesegang Rings (Cambridge University Press, Cambridge, 1988)
- [114] H.K. Henisch: Periodic Precipitation (Pergamon Press, Oxford, 1991)
- [115] K.H. Stern: Chem. Rev. 54 (1954) 79 .
- [116] J.W. Wimpenny: Biol. Rev. 56 (1981) 295 .
- [117] C.S. Hasse, J. Chadam, D. Feinn and P. Ortoleva: Science 209 (1980) 272.
- [118] A. Toramaru, K. Ito and S. Kai: Forma 6 (1991) 247 .

- [119] M. Flicker and J. Ross: J. Chem. Phys. 60 (1974) 3458 .
- [120] S. Kai, S.C. Müller and J. Ross: J. Phys. Chem. 87 (1983) 806 .
- [121] J.B. Keller and S. Rubinow: J. Chem. Phys. 74 (1981) 5000 .
- [122] D.A. Smith: J. Chem. Phys. 81 (1982) 3102 .
- [123] R. Lovett, P. Ortoleva and J. Ross: J. Chem. Phys. 69 (1978) 947 .
- [124] G. Venzl: J. Chem. Phys. 85 (1986) 1996 .
- [125] G. Venzl: J. Chem. Phys. 85 (1986) 2006 .
- [126] R. Sultan and P. Ortoleva: Physica D 63 (1993) 202 .
- [127] M.S. Falkovitz and J.B. Keller: J. Chem. Phys. 88 (1988) 416 .
- [128] D.S. Chernavskii, A.A. Polezhaev and S.C. Müller: Physica D 54 (1991) 160 .
- [129] G.T. Dee: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 275 .
- [130] G.T. Dee: Physica D 23 (1986) 340 .
- [131] M.E. LeVan and J. Ross: J. Phys. Chem. 91 (1987) 6300 .
- [132] B. Chopard, P. Luthi and M. Droz: in Cellular automata model for reaction-diffusion processes: Application to the formation of Liesegang patterns (1994).
- [133] B. Chopard, P. Luthi and M. Droz: Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 1384 .
- [134] S. Tsurumi :Cellular Automata Simulations for Reaction Front and Liesegang Phenomena, in The 6th Joint EPS-APS International Conference on Physics Computing (Lugano, 1994) Poster Presentation.
- [135] L. Gálfi and Z. Rácz: Phys. Rev. A 38 (1988) 3151 .
- [136] B. Chopard and M. Droz: Europhys. Lett. 15 (1991) 459 .
- [137] S. Cornell and M. Droz: Phys. Rev. A 44 (1991) 4826 .
- [138] 鶴見智: 群馬高専レビュー 11 (1992) 1 .
- [139] S. Tsurumi and K. Honda: A Model of Pattern Formation in Aggregation Processes, Pattern Formation in Complex Dissipative Systems , ed. S. Kai (World Scientific, Singapore, 1992) 113.
- [140] D.A. トマリア:フラクタル構造をもつ高分子デンドリマー, 日経サイエンス 7月号(1995)38

付録A. 反応拡散系

1) Fisher方程式 (1937)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + u(1-u)$$

個体群の分布モデルとして導入された。これはLogistic方程式に拡散項を加えたものである。

2) Turingモデル (1952)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + a u - b v$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \Delta v + c u - d v$$

(a, b, c, d は定数)

形態形成のモデルとして出された。Turingパターン (図1-1) を生成する。

3) Hodgkin-Huxley方程式 (1952)

$$C_M \frac{dv}{dt} = \frac{a}{2R} \Delta v - g_K n^4 (v - V_K) - g_{Na} m^3 h (v - V_{Na}) - g_l (v - V_l)$$

$$\frac{dn}{dt} = \alpha_n(v)(1-n) - \beta_n(v)n$$

$$\frac{dm}{dt} = \alpha_m(v)(1-m) - \beta_m(v)m$$

$$\frac{dh}{dt} = \alpha_h(v)(1-h) - \beta_h(v)h$$

($v(t)$ は膜電位、 $n(t), m(t), h(t)$ は状態変数、
 a, R および $C_M, g_K, V_K, g_{Na}, V_{Na}, g_l, V_l$ は定数、
 $\alpha_n(v), \beta_n(v), \alpha_m(v), \beta_m(v), \alpha_h(v), \beta_h(v)$ は既知関数)

生体膜の興奮現象を示すモデル。通常H-H方程式と略される。

4) FitzHugh-Nagumo方程式 (1961, 1962)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + f(u) - v$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - \gamma v$$

$$f(u) = u(u - \alpha)(1 - u)$$

(γ, α は定数)。

Hodgkin-Huxley方程式の縮約された方程式。通常FHN方程式と略される。

5) Gierer-Meinhardtモデル (1972)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + \rho + \frac{cu^2}{v} - \mu u$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \Delta v + c'u^2 - \nu v$$

(ρ, c, μ, c', ν は定数)

ヒドラの形態形成モデル。 u は活性因子 (activator) として、 v は抑制因子 (inhibitor) として作用する。

6) Oregonator (1974)

$$\varepsilon \frac{du}{dt} = aw - uw + u - u^2$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v$$

$$\varepsilon' \frac{dw}{dt} = -aw + uw + bv$$

($\varepsilon, \varepsilon', a, b$ は定数)

B-Z反応のモデル。

7) 複素G-L (Ginzburg-Landau) 方程式

$$\frac{\partial A}{\partial t} = (1 + iC_1)\Delta A + \varepsilon A - (1 + iC_2)|A|^2 A$$

(C_1, ε, C_2 は定数)

非平衡相転移の基礎方程式。スピノダル分解での秩序パターン形成を記述する。

また、FitzHugh-Nagumo方程式の一般化した式

$$\varepsilon \tau \frac{\partial u}{\partial t} = \varepsilon \Delta u + f(u) - v$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D\Delta v + \beta u - \gamma v - I$$

$$f(u) = u(u - \alpha)(1 - u)$$

も最近、興奮性媒質の反応拡散方程式として盛んに調べられている。これはB-Z反応を記述する式として最も簡単なモデルともなっている。

付録B. Hausdorff-Besicovitch 次元

空間内の点集合 S の測度を考える。今、半径 δ の円でこの点集合を被覆するとする。例えば被覆円は $h(\delta) = \delta^2$ と表せる。一般に被覆関数は $h(\delta) = \gamma(d)\delta^d$ と表すことができる。ただし、 d はユークリッド空間次元、 $\gamma(d)$ は幾何学的因子である。また、集合 S に対する被覆測度を $M_d = \sum h(\delta)$ と表すとすると、 $\delta \rightarrow 0$ としたとき、一般に d の選択によって測度 M_d は 0 または ∞ となる。

こうして測度 M_d がちょうど 0 から ∞ に変化する臨界次元

$$M_d = \sum \gamma(d)\delta^d = \gamma(d)N(\delta)\delta^d \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \begin{cases} 0, & d > D_{HD} \\ \infty, & d < D_{HD} \end{cases}$$

D_{HD} を集合 S の Hausdorff-Besicovitch 次元と定義する。

付録C. 排除体積鎖状高分子のフラクタル性

鎖状高分子が互いに重ならない場合（排除体積鎖）の広がり分布を調べる。鎖状高分子は N セグメント（モノマー）からなるとすると、この問題は先頭と終端の距離 R を N 歩のランダムウォークで歩く問題に置き換えられる。歩幅（モノマーの直径）を a とすると分布関数は、ガウス分布

$$P(R) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2} \right)$$

となる。また、エントロピーは近似的に

$$\Delta S \propto -\frac{3R^2}{2Na^2}$$

となり、自由エネルギーは

$$\Delta G_1 = \frac{3\alpha}{2} \frac{TR^2}{Na^2}$$

となる。ただし、 T は温度、 α は定数である。

次に高分子鎖間の反発によるエネルギーを見積もる。モノマーは体積 $4\pi R^3/3$ 中に N 個あったとすると密度 C は

$$C = \frac{4\pi R^3}{3N}$$

となる。高分子鎖間の反発によるエネルギーが密度 C の 2 乗に比例すると仮定すれば、

$$\Delta G_2 = \frac{1}{2} T \nu C^2 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)$$

と表すことができる。ここで、 ν は一個のモノマーの排除体積である。よって式 (4.39) を使えば、

$$\Delta G_2 = \frac{3T\nu N^2}{8\pi R^3}$$

となる。全自由エネルギーは

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \frac{3\alpha TR^2}{2Na^2} + \frac{3T\nu N^2}{8\pi R^3}$$

となる。自由エネルギー最小より

$$R^5 = \frac{3va^2}{8\pi\alpha} N^3$$

を得る。すなわち、鎖状高分子の全モノマー数 N とその広がり R の間には

$$N \sim R^{5/3}$$

が成り立つ。

