

氏 名	本 庄 春 雄
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 58 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	樹枝状結晶の形態形成機構に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 沢田 康次
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 沢田 康次 東北大学教授 西 潤一 東北大学教授 武内 義尚 東北大学教授 都築 俊夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

科学の発達は、物質の内部構造の探求へと進み、各分野に細分化され、そこで定量化の道筋をたどり、人類が昔から好奇心をもって観察した、自然界に存在する様々な構造、形態を科学する心を忘れたかの様であった。しかし、最近の非平衡系現象の研究の発達によって、非平衡状態における構造、形態の成因などが議論される事により、構造、形態というものがまた見直されてきた。即ち、非平衡定常構造（流れの下での定常構造）としての、Benard 対流や Zhabotinsky 反応、非平衡非定常構造（流れの下での非定常構造）としての木の枝、血管、河川の分岐、稲妻そして、樹枝状結晶などがその例である。

本研究では、非平衡非定常構造の 1 例として、樹枝状結晶（図 1）を対象とし、樹枝状結晶の形態、成長機構、それに付随するいくつかの問題の解明を目指すものである。

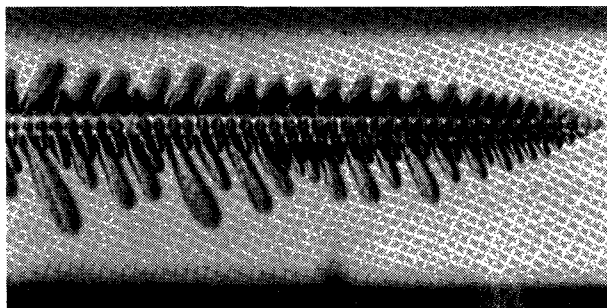


図 1

第2章 結晶形態（定性的観察）

本章においては、結晶形態の全体について概観する。結晶形態は、環境相との熱力学的な平衡状態に対応する平衡形態と、非平衡状態での成長の結果として定まる成長形態に大別される。平衡形態は、結晶の体積一定の条件下で、結晶の全表面自由エネルギーが最小となる様に決定されるが、成長形は晶相変化、晶癖変化による形態、成長界面の不安定による形態に分類されるが、非平衡熱力学の立場からの、成長形に対する一般法則はまだない。

非平衡度 σ （過飽和度あるいは過冷却度）を大きくしていった場合の、成長界面の不安定による形態変化の概略図を図2に示す。図中の数字は、その形態の特徴的な次元である。

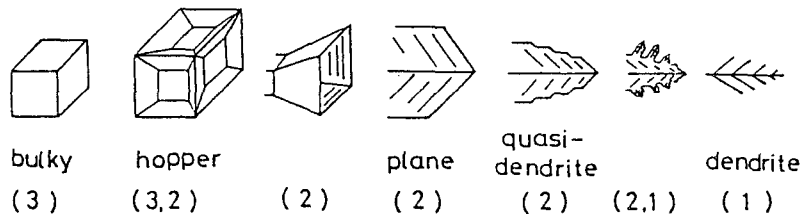


図 2

σ を大きくしていくと、bulky crystal - hopper crystal - dendritic crystal に大別され、成長形態は、非平衡度 σ と共にその特徴的な次元を下げていく。bulky crystal から hopper crystal への形態変化は、熱力学的議論から単位時間当りの結晶化量、又は、entropy production の大きい方へと移行する様に決定される。非平衡度 σ の大きい領域では dendrite が観察されるが、 σ の増加に伴ない、facet のある dendrite から facet のない dendrite に形態的に変化し、結晶先端は丸みを帯びてくる。そのときの、結晶成長速度 v は、facet のある場合は、 $v \propto \sigma$ であるが、facet がなくなるについて、 $v \propto \sigma^2$ に変化してくる。また、dendrite における tip-splitting 現象とは、結晶先端が不安定化し割れる現象であると云われていたが、 σ が大きくなり、横枝が $\langle 110 \rangle$ 方向に成長可能な領域に入り、 $\langle 110 \rangle$ 方向の横枝が、 $\langle 100 \rangle$ 方向の横枝に換わって成長するが、 $\langle 110 \rangle$ 方向の横枝は、 $\langle 100 \rangle$ 方向の横枝よりも、45度、stem の結晶先端に傾いているため、結晶先端と過飽和度に関して相互作用し、止まってしまう現象である。

第3章 樹枝状結晶の定量的観察

本章においては、facet のない dendrite に関する形態的性質と成長機構に関して述べる。

dendrite の成長過程は、成長している界面の不安定によるもので、非平衡現象のパターン形成の1例と考えられ、その形態を特徴づけるパラメータは、成長速度 v に対する結晶先端曲率半径 ρ 、横枝の間隔 d である。一般に、自由空間で dendrite を成長させると、図1のような dendrite が数多く成長し、1個に着目するのは難しく、また、横枝は必ずしも成長するとは限らず、時間がたつにつれて消滅してしまう場合もある。そこで、常に新鮮な過飽和度に突っ込んでいる結晶先端を観察する必要があり、1本の毛細管内で、1本だけの dendrite を成長させ、その成長過程を顕微鏡

撮影する。以上より、非平衡度 ΔT （飽和濃度温度からの系の温度差）に対する結果は次の通りである（for NH_4Br ）。

$$v = (1.99 \pm 0.93) \Delta T^{2.10 \pm 0.29} \text{ [} \mu\text{m/sec]}$$

$$\rho = (5.15 \pm 0.58) v^{-0.57 \pm 0.25} \text{ [} \mu\text{m]}$$

$$d = (23.39 \pm 5.01) v^{-0.50 \pm 0.11} \text{ [} \mu\text{m]}$$

即ち、成長速度 v は、非平衡度 ΔT のほぼ 2 乗に比例しているが、これは、他の物質の dendrite と同様の power law に従っている。また、 $v\rho^2 \cong 25 \text{ [} \mu\text{m/sec]}$ 、 $d \cong 4.50\rho \text{ [} \mu\text{m]}$ であり、 $v\rho^2 = \text{const}$ が成立している。このことは、dendrite の結晶先端の単位時間当りの結晶化量が非平衡度に依存しないという事であるが、一方、 d は ρ に比例するので、単位長さ当りの横枝の数は、非平衡度と共に増加し、全体の単位時間当りの結晶化量は非平衡度と共に増加する事を示す。一方、 $\rho \cong 3.65 \Delta T^{-1} \text{ [} \mu\text{m]}$ 、 $d \cong 16.6 \Delta T^{-1} \text{ [} \mu\text{m]}$ であり、 ΔT を n 倍すると、 ρ と d は各々 $1/n$ となる。即ち、dendrite の非平衡度に対する形態は一通りに決定され、 ΔT を n 倍にした形態は、観察するスケール（顕微鏡の倍率）を n 倍にすると、全くもとの形態と同じに見えるという scaling law が成立する。dendrite の成長理論に、系が拡散方程式だけに従うという LM-K theory が提案されており、この理論の基礎に marginal stability が仮定されているが、本実験結果はこの仮定が成立していない事を示している。また、dendrite が成長しているときは、結晶先端前面で対流が生じている事、横枝出し機構には結晶の異方性が効いている事から、LM-K theory を否定する。

従来から、dendrite の先端が定常成長か振動成長かが問題にされてきたが、photo diode を 10^3 個並べた line sensor camera を用いて dendrite の先端をとらえ、その信号をマイコンを用いて処理する。以上の実験から、振動成長は検出されず、定常成長が結論づけられ dendrite の横枝出し機構には、結晶先端は、主導的役割を果していないことが示される。

界面の曲率を考慮した界面温度（Gibbs-Thomson 効果）と界面の垂直成長速度を結合させ、界面が形態的に定常であるためには、界面温度が極値も特異点も持たないと仮定する事により次の結果が得られる。即ち、結晶成長界面が安定形態であるとするならば、それは平面界面か放物界面しか存在しない。

第 4 章 非線形性を考慮した界面不安定

本章においては、平面界面にゆらぎを与え、非線形性を考慮し、不安定化した界面の時間発展を計算機実験により調べる。系は融液成長で、界面の成長速度に乗った定常状態の拡散方程式に従うとし、境界条件としては、界面から遠く離れた系の温度と結晶界面の曲率を考慮した Gibbs-Thomson 効果による結晶界面温度及び結晶界面での潜熱の保存式である。ここで非線形性は、曲率の部分と界面温度と界面形態との相互作用の部分である。

界面形態の不安定が小さい場合は、線形解析した場合と同様の結果が得られる。次に、界面の不安定が十分大きくなり、非線形性が効くまで時間発展させると、界面形態をフーリエ解析したときの最大成長率波数は、線形解析の結果よりも少しだけ高い波数の方に移行する。むしろ線形解析の

結果と一致するとした方が適当である。即ち、この system では marginal stability hypothesis は確認されない。また、各波数間での相互作用の結果、線形理論では減衰すべき波数成分も成長してくるが、線形解析の最大成長率波数を変化させる程ではなく、界面形態を非線形形態とするだけである。

第 5 章 分岐するランダムパターン

本章においてはある簡単な法則に基づく、ランダムパターンの計算機実験により、結晶形態との関連において議論する。

2次元パターンを次の法則で成長させる。まず、全体を正方格子のメッシュに区切り、その中で成長した部分を+1、その周囲を-1、それ以外を0とする。このとき、周囲とは+1の隣りの格子の事であり、最近接格子だけを-1にする。次に、-1の全ての中から乱数により1つの格子を選び出し、それを+1に変え、同時にその周辺の0を-1に変える。このときパラメータは、先端優先率Rを用い、次に成長する格子点-1のうち、先端部分が他の-1よりもR倍大きいとする。この様にして得られたランダムパターンをフラクタル次元Dという非整数次元を用いて解析する。Dは、Rの増大に伴ないR \approx 3.5付近で転移を生じ、パターンは内部のつまった2次元パターンからすきまのあいた、より直線的な1次元のパターンに変化していき、R \approx 3.5付近は、2次元的なパターンから1次元的な枝が伸び始める点である事がわかる。この事は、結晶成長において bulky crystal から hopper crystal に変化する状況と対応が考えられる。

第 6 章 結 論

本章においては、本論文で得られた結果を総括し、今後の問題点を述べる。

審査結果の要旨

樹枝状結晶は過飽和度の大きい溶液又は過冷却度の大きい融液から成長する目にとまりやすい成長形態であるにもかかわらず、定量的実験が殆んどなく、その形態形成機構に関する理解は進んでいなかった。

著者は、毛細管中で唯一本の臭化アンモニウム樹枝状結晶を成長させる手段を開発し、顕微鏡下で形態及びその変化をはじめ定量的に測定する事を可能ならしめた。得られた測定結果及び計算機シミュレーションより、従来の考え方の不備な点を指摘し、樹枝状結晶の成長機構に対する理解を進めると共に、非線形非平衡系の形態形成一般の問題に一つの見方を示した。本論分はこれらの研究成果をとりまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では過飽和度の増大に伴い結晶形態が立体状、平面状、結晶面を持つ樹枝状を経て、結晶面のない樹枝状に移る事、又先端成長速度がこの形態の移行に伴い過飽和度に対して1乗則から2乗則に移る事等を見出し出している。

第3章では、毛細管中に成長させた樹枝状結晶の横枝間隔等形態因子を初めて定量的に測定し、その異方性の測定から、枝出し機構には既存の界面不安定理論に加えて異方性も大きな要因になっている可能性がある事を指摘した。又、ラインセンサカメラによる測定結果から、先端の成長は振動を伴わない事、従って枝出し機構には先端が主導的役割を果していない事を明らかにした。これらは新しい知見である。

第4章では、平面界面の不安定性の計算機シミュレーションの結果から、従来の液体中の溶質拡散と曲率に依存した境界条件だけを含む理論で横枝間隔を決めるのは根拠がない事を明らかにし、界面上の成長核の運動論とその異方性を取り入れる必要性を主張している。

第5章では、結晶成長に似せたパターン成長のシミュレーションを行い、過飽和度に関するパラメータを増大させる事によりパターンのフラクタル次元が2から徐々に減少し、ある臨界値で不連続的にとんで約1.4に下る事、この時パターンの外形の曲率が正から負に転じる事を見出し、このパターン成長モデルを樹枝状形態への転移を理解するための新しい数学的モデルとした。これは重要な成果である。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は樹枝状結晶形態の定量的測定と計算機シミュレーションにより、いくつかの新しい知見を得、形態形成機構に関する理解を進めたもので、結晶成長、機構の解明および非平衡物理工学に寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。