

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13865

研究課題名(和文) 温度場・速度場同時観察を用いた結晶成長の研究

研究課題名(英文) Study of crystal growth using in-situ observation of temperature and velocity

研究代表者

栗田 玲 (Kurita, Rei)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：20579908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：速度場や温度場を同時に可視化することは、結晶成長のような非平衡現象において極めて重要である。試料にラテックス粒子を混入し、その動きから速度場を可視化することができる。一般には球形粒子を用いられるが、等方的な構造のため、コントラストがつきにくい。そこで、我々は球形粒子を楕円粒子に引き延ばすことを考えた。この楕円粒子を用いると、3次元対流の上からの観察が粒子の流れに影響されることがなく、はっきりと見るできるようになった。また、塩の水溶液の蒸発過程における結晶形態も調べた。粒子を混入することで、液滴がピン留めされ、それによって様々な形態が現れることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It is important for understanding non-equilibrium phenomena such as crystal growth to visualize a temperature field and a velocity field. The velocity can be visualized when latex particles are mixed in a sample. However, the image contrast is weak due to an isotropic shape of the latex particles. Then we create the ellipsoidal particles by stretching the latex particles. By using this ellipsoidal particles, we succeed to visualize the velocity of the 3 dimensional convection from the top view. In addition, we also investigate the crystal morphology during evaporation of a solution. We mixed the latex particles with the solution. Edges of the solution droplet are pinned by the latex, which is called coffee-ring effect. We found several morphology appear by pinning the edge of the solution.

研究分野：ソフトマター

キーワード：可視化 結晶成長 非平衡現象

1. 研究開始当初の背景

結晶成長において、雪のように樹枝状なパターン構造を形成する場合がある。樹枝状構造は結晶の高品質化の障害、電池のショートの原因になるなど問題点が多く、この形成メカニズムの理解はさまざまな分野にとって重要である。液体から結晶に転移する場合、結晶化に伴う潜熱により結晶成長界面の温度が上昇する。さらに、結晶化は密度変化を伴い、物質輸送が行われる。結晶成長界面では、界面エネルギーや過冷却度の変化や速度場による熱の輸送など、図1のようにさまざまな効果がお互いに及ぼしあう非平衡現象である。これまで結晶成長過程における温度場や速度場を可視化した実験研究もほとんどなかったため、理論的な解析は困難な状況にあり、提案されたモデルも実験的な確証は得られていない。そのため、結晶成長界面における温度場や速度場を実験的に明らかにすることは非常に重要である。

以上のことを明確にするためには、実験的には温度場・速度場を可視化することが重要である。これまで温度場と速度場を同時に可視化する手法として、温感液晶カプセルを用いた方法がある。この方法はコレステリック液晶が作るらせんの周期が温度に依存することを利用しており、らせん周期に対応した散乱波長をみることによって、温度が可視化される。一方、このコレステリック液晶がカプセルに封入されているため、カプセルの移動を見ることによって、速度場を可視化している。現在、カプセルの大きさは約 $20\mu\text{m}$ と大きく、カプセルの大きさと同程度の長さで速度場が平均化されてしまい、空間解像度が低い(図2左)。また、カプセル自体が本来の速度場を乱してしまう可能性がある。カプセルを小さくすることにより、速度場の問題は解決されると期待されるが、速度場の問題とは別に温度場の可視化に問題が発生する。内部に封入されたコレステリック液晶のらせん周期とカプセルの大きさが同程度になると、らせんの周期構造に閉じ込めサイズの影響が現れ、温度場を可視化することが難しくなる。

以上のことから、結晶界面における温度場や速度場の情報は実験的には得られていない状況であった。

2. 研究の目的

結晶成長は、熱・密度・速度場が複雑に絡み合った現象であり、この絡み合いの結果として、マクロな形態が現れる。これらの絡み合いを定量的に解析できる実験がこの結晶成長の理解には不可欠である。そこで、ミクロな温度・速度場の可視化技術の開発し、結晶成長における温度や速度場の変化を直接観察することで定量的な解析を行う。この解析結果から結晶成長に関して重要な知見を

得ることを目的とした。

3. 研究の方法

我々は**カプセルの形状を楕円体にする**ことを考えた(図2右)。一般に、速度場中では楕円体は流れに対して断面積を小さくするように配向する。このため、楕円体の短軸方向の半径を短くすることにより、速度場の可視化に有効になると考えている。一方、内包されたコレステリック液晶は長軸方向と短軸方向の2つの長さスケールで閉じ込められている。この場合、長軸方向にらせん構造を取ることが予想される。長軸方向を十分に長くしておくことでコレステリック液晶の温度に対する応答性が保たれると考えている。このように楕円体を使うことによって高分解能な速度場・温度場の可視化が可能になると考えた。

この作成した楕円体粒子を試料に少量混入し、可視化を行う。このとき、可視化は図1のように可視化用にシリンダリカルレンズで帯状に光を集光し、サンプルに照射する。その回折光をカメラで撮影する。サンプルに応じて、光の当て方やカメラの位置は調整する。

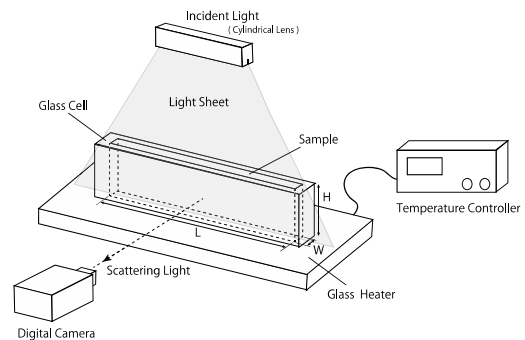


図1 速度場の可視化のセットアップ。サンプル内に可視化粒子を入れることで速度場を可視化することができる。

4. 研究成果

(1) 楕円粒子を用いた3次元対流の可視化水を下から温め、上を冷却すると、対流が生じる。水の対流は、不純物などの目印(トレーサー粒子)がないと流動場を見ることができない。ヘレショーセル(擬2次元セル)では、厚みを薄くすることで横から流れを見ることはできるが、奥行きのある3次元流れの観察は難しい。そのため、3次元対流はセルを上から観察する必要がある。これまで異方性の大きいアルミニウム粉末を用いて3次元対流は観察されてきた。しかし、アルミニウム粉末は密度が非常に大きく、沈みやすい。また、粉末の沈降がそもそもの流れに影響を及ぼしてしまう。そこで、今回作成したラテックス楕円粒子を用いることを考えた。ラテックス粒子は水に密度が近く、沈みにくく、アルミニウム粉末に比べて安定で長時間の観察が可能である。図2は楕円粒子を入れた時の対流を上から観察したものと球形粒子

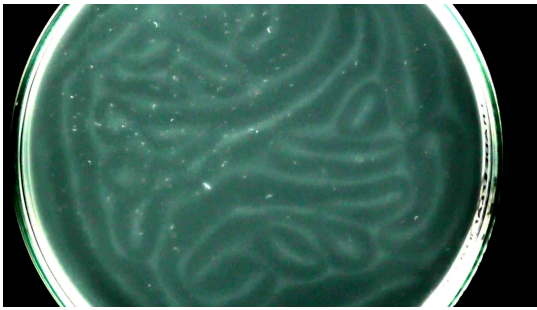


図2 楕円粒子を入れた水の対流を上から観察した時の様子．上昇部と下降部が線となって見えている．

の時を比較したものである．球形のときはコントラストがでないため，流れ場を見ることができないのに対し，楕円球でははっきりと観察することに成功した．流動場の可視化は流体力学にとって重要であり，安定で簡単な手法を開発した今回の成果は大きな進展をもたらすと考えている．

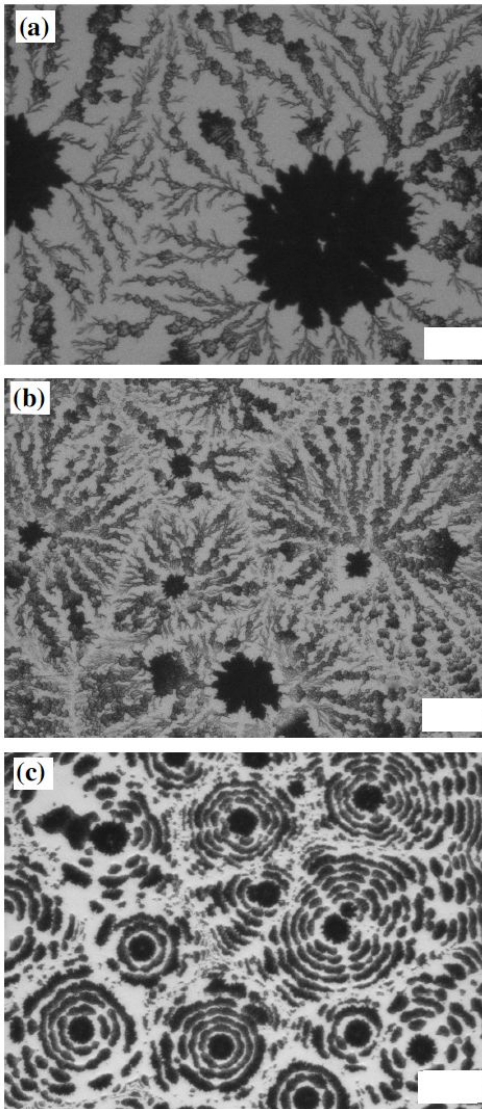


図3 (a) 20度，湿度67%，(b) 20度，湿度50%，(c) 40度，湿度60%のときの結晶化の形態．

(2) 蒸発過程における結晶化挙動

塩を水に溶かした水溶液を蒸発させていくと，飽和濃度を超え，再結晶化する．蒸発過程における再結晶化は，このように身近であり，シンプルに記述できると思われがちである．しかし，蒸発，結晶成長という非平衡現象の絡み合い，さらに基盤との相互作用があり，実際は非常に複雑な現象である．蒸発では，水滴の周囲では水蒸気濃度が飽和に達するため，基盤上の水滴は端から蒸発する．

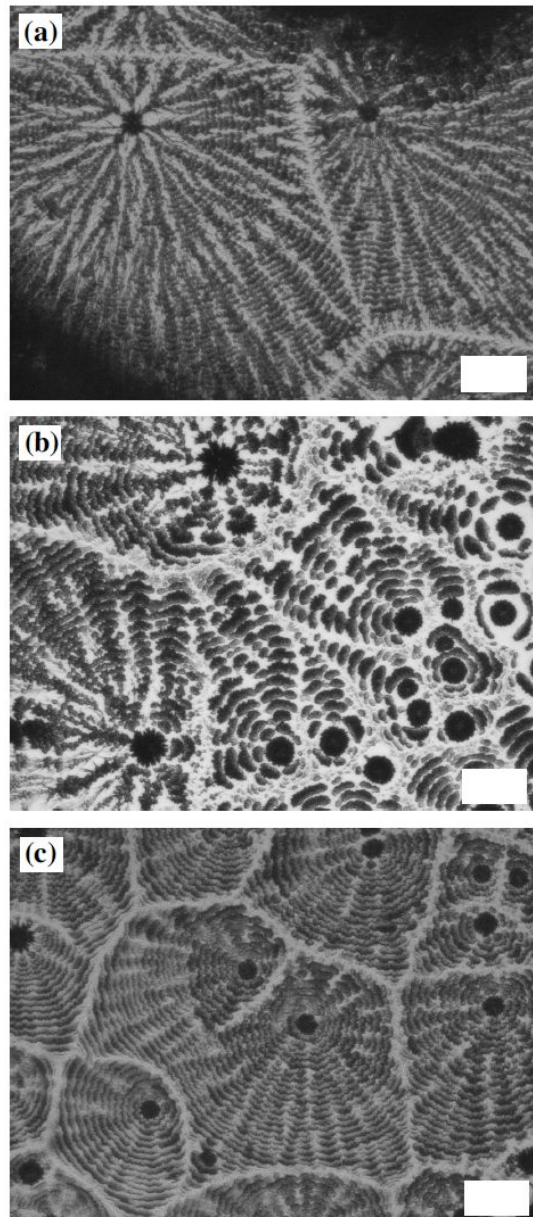


図4 初期濃度が(a)3.7% (b)2.8% (c) 1.9%のときの結晶形態．蒸発速度は $0.00015 \text{ mm}^3/\text{s}$ である．

この水滴に粒子を混入すると，端に粒子が移動し，ピン留めする．これをコーヒーリング効果という．ピン留めされた水滴は，さらに蒸発を続け，最終的にはリング上の堆積物を残す．次に，結晶成長では，結晶核に対して

粘性や潜熱などが複雑に絡み合い、雪のような形態（モルフォロジー）が現れることがある。このモルフォロジーは多くの研究がされているものの、まだ未解明な部分が多い。特に蒸発による再結晶で現れる形態は、理解に乏しい状態である。

そこで、我々は水溶液の水滴にラテックス粒子を少量混入し、再結晶化時に現れる形態について、系統的な研究を行った。図3は温度22度で湿度を変えた時の重曹溶液の再結晶化の様子である。湿度が低いほど蒸発速度が大きい。蒸発速度が大きいと同心円パターン、蒸発速度が小さいと放射状パターンになることが観察された。

一方、蒸発速度を固定したまま、初期濃度を変化させたときの様子が図4である。初期濃度が大きいと樹枝状、初期濃度が小さいと同心円になることがわかった。

この二つの結果から、蒸発速度だけでなく、初期濃度も重要な要素であることがわかる。ここで、我々は過飽和度上昇速度を定義した。は飽和濃度時の濃度上昇速度である。

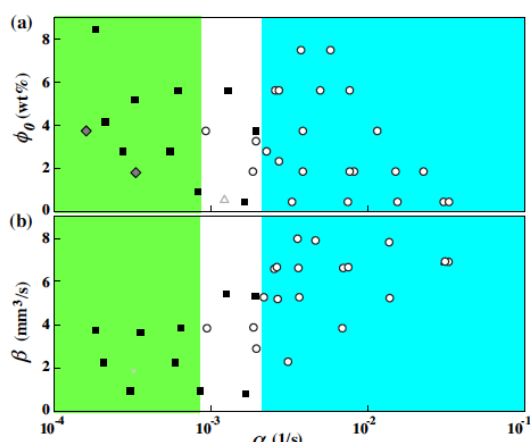


図5 形態があらわれた時の蒸発速度，初期濃度，依存性。白丸は同心円パターン，四角は放射状パターン。白領域は中間領域である。

図5は各パターンが現れた時のと蒸発速度，初期濃度をプロットしたものである。図5より，によって，パターンが決まっている可能性が高いことがわかった。

パターンが分かれるメカニズムはまだわかっていないため、今後、マイクロなスケールから研究を行い、解明していくことを予定している。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文](計10件)

Active hole generation in a liquid droplet dissolving into a binary solvent

Noriko Oikawa, Keita Fukagawa and Rei Kurita
Soft Matter (2018)

Ubiquitous transient stagnant domain formation during thermal convection in a well-mixed two component fluid with large viscosity difference

Kazuya U. Kobayashi and Rei Kurita
Scientific Reports 7, 12983 (2017)

Response of soft continuous structures and topological defects to a temperature gradient

Rei Kurita, Shun Mitsui and Hajime Tanaka
Physical Review Letters 119, 108003 (2017)

Control of pattern formation during phase separation initiated by a propagated trigger

Rei Kurita
Scientific Reports 7, 6912 (2017)

Dynamical transition in a jammed state of a quasi-two-dimensional foam

Rei Kurita, Yujiro Furuta, Naoya Yanagisawa and Noriko Oikawa
Physical Review E 95, 062613 (2017)

Thermal convection in a thermosensitive viscous fluid with inhomogeneous cooling

Kazuya U. Kobayashi, Noriko Oikawa and Rei Kurita
Journal of Physical Society of Japan 86, 043402 (2017)

Close relationship between a dry-wet transition and a bubble rearrangement in two-dimensional foam

Yujiro Furuta, Noriko Oikawa and Rei Kurita
Scientific Reports 6, 37506 (2016)

Common dynamical features for thermal convection in Golden Syrup and a gelatin solution

Kazuya U. Kobayashi, Noriko Oikawa and Rei Kurita
Journal of Physical Society of Japan 85, 104402 (2016)

One-way diffusion of ionic liquids in a mixing process with water

Noriko Oikawa, Daiki Tahara and Rei Kurita
Journal of Physical Society of Japan 85, 093001 (2016)

A new mechanism for dendritic pattern formation in dense systems

Noriko Oikawa and Rei Kurita
Scientific Reports 6, 28960 (2016)

〔学会発表〕(計46件)

Rei Kurita, Pattern Formation during Phase Separation with a Propagated, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium (国際学会) 2017

Kazuya U. Kobayashi and Rei Kurita, Thermal Convection in a Well-Mixed Two Component Fluid with Large Viscosity Difference, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium (国際学会) 2017

Yujiro Furuta, Noriko Oikawa and Rei Kurita, Close Connection between a Dry-Wet Transition and a Bubble Rearrangement in Quasi-Two-Dimensional Foam, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium (国際学会) 2017

Naoya Yanagisawa, Noriko Oikawa and Rei Kurita, A Relationship between a Bubble-Avalanch Dynamics and a Superdry-Sry Transition in a Quasi-Two-Dimensional Foam, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium (国際学会) 2017

Kazuya U. Kobayashi and Rei Kurita, Dynamical transition of thermal convection in a physical gel near the sol-gel transition, 4th International Soft Matter Conference(国際学会) 2017

Noriko Oikawa and Rei Kurita, Mixing dynamics of ionic liquids/water systems, 4th International Soft Matter Conference (国際学会) 2017

他40件

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/soft/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗田 玲 (KURITA, Rei)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20579908