

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 4 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400407

研究課題名(和文) 高粘度薄膜溶液からの結晶成長における非線形ダイナミクスとパターン形成

研究課題名(英文) Nonlinear dynamics and pattern formation in crystal growth from a highly viscous solution film

研究代表者

山崎 義弘 (Yamazaki, Yoshihiro)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：10349227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：高粘度薄膜溶液からの球晶成長について、主たる実験系として、有機分子の一つであるアスコルビン酸水溶液に着目し、成長時、準安定状態にある薄膜溶液の流動性を定量的に特徴付けることを目的とし、流動解析を行い、膜厚の変化を測定した。得られた測定結果を踏まえて、アスコルビン酸水溶液だけでなく、他の球晶成長にも適用可能な、系の詳細に依らない、溶液の流動性を考慮した、高粘度薄膜溶液からの球晶成長に対する簡単な数理モデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：Regarding the spherulite growth from high viscosity solution film, we focused on crystal growth from aqueous ascorbic acid solution as the main experimental system. In order to quantitatively characterize the fluidity of the solution film solution in a metastable state during crystal growth, flow analysis was performed and change in film thickness was measured. Based on measurement results we obtained, we proposed a simple mathematical model for spherulite growth by considering the fluidity of the solution, which seems to be applicable to other spherulite growth systems from high viscous thin solution film.

研究分野：統計物理学・非線形動力学

キーワード：結晶成長 パターン形成 球晶 流動性 非線形ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

有機分子や高分子の結晶成長では、準安定状態となった薄膜状の高粘度溶液(高分子の場合は溶融体)から球晶と呼ばれる微結晶集合体の形成することが古くから知られており、結晶学、熱力学の観点から数多くの研究がなされてきた(A.G. Shtukenberg et al., Chem. Rev., 112 (2012) 1805)。これらの結晶成長については、非線形ダイナミクス、パターン形成の観点からも、実験系として、アスコルビン酸がよく取り上げられてきた。注目すべき実験結果としては、環境の湿度に応じて球晶の成長モードが2種共存・均一・周期・分岐と変化する点が挙げられる(A. Paranjpe, Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 75504, M. Ito et al., J. Phys. Soc. Jpn., 72 (2003) 1384, H. Uesaka, R. Kobayashi, J. Cryst. Growth, 237-239 (2002) 6, Y. Yamazaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 074001 (6 pages))。

学術的な特色として、薄膜液体である塗膜の粘度については、これまで、光ピンセット法を用いた測定がなされたという報告があった(原田雅史, 色材協会誌, 79 (2006) 535)。我々は、結晶成長時の薄膜溶液の粘度測定に、この手法が応用できると考えた。均一成長から周期的成長への変化については、高分子ポリスチレン薄膜におけるリング結晶成長機構との類似性が指摘されている(田口健: 日本物理学会 2011 年秋季大会)。有機分子系、高分子系双方の結果を照らし合わせることで、高粘性薄膜溶液からの球晶成長に対する包括的な理論構築が期待できると思われる。また、分岐成長によるパターン形成については、ヴィスカス・フィンガリング (G. Homsy, Annual Review of Fluid Mechanics, 19 (1987) 271-311) と類似したメカニズムが潜んでいると思われる。

本研究について、準安定状態となった薄膜溶液の粘度や球晶成長時の溶液の流速を測定する方法を確立する試み自体、独創的な点であるといえる。さらに、球晶成長に限らず、結晶成長に関する理論的研究では、溶液中での、溶質の濃度拡散や、潜熱の開放に伴う熱拡散を考慮したものが標準的である。これらの場合は、拡散が本質的な影響をもたらす。しかし、我々が注目している系は、溶液そのもの流動が本質的である。この点は、パターン形成としての球晶成長の理解に新たな視点をもたらすものであろう。

これまでの先行研究では、球晶成長時の溶液の流動性を特徴付ける、粘度や流速といった物理量の測定が不十分であった。これは、球晶成長時、溶液が厚さ数 10 ミクロンの薄膜になっており、測定が困難であるためと思われる。そこで、球晶成長時の薄膜溶液の流速、ならびに、粘度を測定する方法を確立したいと想うに到った。また、球晶の成長モードがアスコルビン酸水溶液の流動性に強く依存しており、球晶のパターン形成に本質的な影響を及ぼすと思われる。以上を踏まえ、溶液の流動を主体とした球晶成長、または、球晶成長を伴う溶液の流体力学という観点で問題をとらえる必要があると考えた。

特に、発展させようと試みた内容は、以下の2点である。

(1) 薄膜溶液の粘度測定、および、球晶成長時の流動性解析。

(2) 湿度の上昇に伴い、球晶の成長モードが均一成長から周期成長に変化する際、溶液の流動に対して、薄膜の厚さによる、しきい値が存在することを確認する。そして、この結果を踏まえ、溶液の流動にしきい値を考慮した、球晶成長の非線形ダイナミクス、パターン形成理論を構築する。

2. 研究の目的

(1) 準安定状態にある薄膜溶液の流動性 :

(a) 球晶の各成長モードにおいて、溶液の流速を測定し、特に、流速の膜厚依存性を調べる。これによって、溶液の流動に対し、しきい値が存在することをより明確に示す。

(b) 準安定状態にある溶液の粘度の湿度依存性を調べる。これによって、成長モードの変化と湿度の関係を明らかにする。

(2) 高粘度薄膜溶液からの球晶成長に対する、非線形ダイナミクス・パターン形成理論 :

最終目標として、球晶成長と溶液の流動の競合による、パターン形成のメカニズムを、物質の詳細に依らない数理モデルとして提示する。

溶液の流れを考慮に入れた球晶成長を記述する理論を構築すれば、例えば、異なる2つの場所から成長を始めた球晶領域の境界面どうしが衝突時に引き起こす自己相似的周期成長(山崎義弘 : 日本物理学会 2008 年秋季大会)を説明することができると思われる。これは、現象数学の観点からも極めて興味深い現象であり、球晶成長に対する新しい数理モデルの構築への発展も期待できる。

3. 研究の方法

(1) 光ピンセット法を用いた、準安定状態にある高粘性薄膜溶液の粘度測定 : これまでの先行実験で、溶媒の蒸発に伴い溶液の粘度は上昇し、グリセリン以上の粘度になることまでは確認できた。従って、測定の手法を確立することを継続して行う。その後、過飽和状態の溶液を、一定の湿度環境下に置き、溶液の粘度の湿度依存性を調べる。

(2) ビーズを用いた、球晶成長時の溶液の流動性解析 : これまでに、数ミクロンのビーズを混入した薄膜溶液を用いて球晶成長時の溶液流動を観察し、球晶の成長速度、および、溶液の流速がおよそ秒速数マイクロメートル程度であることを確認した(Y. Yamazaki et al., J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 074001)。そこで、これまでの成果を踏まえ、球晶成長時の溶液流動の湿度依存性、成長先端からの距離依存性、膜厚依存性(しきい値の存在)をより詳細に調査する。

(3) 溶液の流動性を考慮した、球晶成長理論の構築 : 薄膜の厚さ変化を考慮し、球晶の成長モードが一様状態から周期状態に遷移する現象をモデル化する。高分子溶融体からの球晶成長における実験結果をご教示いただき、アスコルビン酸球晶成長との共通点を探ることにより、包括的な理論構築への礎とする。まずは、簡単のため、空間1次元でモデル化を行う。

4. 研究成果

(1) 球晶成長時の溶液流動について、湿度が高くなるにつれて、溶液の流動も強くなっていく。なお、この流動は、結晶成長のモードに依らず起こるものであるが、湿度0%に近い環境では2週間程度結晶成長が起らなかったことから、湿度が0%に近づくにつれて、溶液の流動性もなくなると思われる。

(2) 溶液流動について、成長先端からの距離依存性は、一般的によく知られている、溶質の濃度勾配による拡散流に比べて長距離まで流動が起きており、このことは、溶液の流動性に対して、拡散流以外の要因を示唆するものである。我々の実験結果に基づき、一つの可能性として、結晶成長により排出された溶媒の蒸発が、溶液の流動を引き起こしていると考えられる。

(3) 結晶成長中に引き起こされるビーズの運動(溶液の流動)の観察から、溶液の流動に伴い、結晶成長先端で、溶液の流動が停止するほどに薄膜溶液の膜厚が薄くなることが分かった。このことは、溶液流動に対して、しきい値の存在を示唆するものである。考察から得られた以上の結論に基づき、まずは、空間1次元のモデルを構築し、定性的ではあるが、実験結果を再現することに成功した。

(4) 均一成長する湿度・温度環境下で、球晶の成長速度に対する、薄膜の厚さ(つまり、単位面積あたりのアスコルビン酸密度)依存性を調べた。この研究を実施するに至った経緯には、これまでの先行研究において、均一成長から周期成長に成長モードが変化する原因として、球晶成長時に溶液全体の流動が引き起こされ、膜厚が薄くなるという実験結果の存在がある。そして、薄膜の厚さが薄くなることにより、球晶の成長が停止する(または、停止すると見なせるほど遅くなる)ということを示す実験結果があり、これらの事実は、球晶の成長速度が薄膜の厚さに依存し、球晶が成長するかどうかについて、厚さにしきい値が存在することを示唆していた。そこで実際、我々は成長速度の膜厚依存性を調べたところ、確かに、単位面積あたりのアスコルビン酸密度が約0.5 mg/cm²より低くなると、成長速度が急激に遅くなることを確認した。つまり、今回の実験結果は、成長速度に対して、膜厚にしきい値があることを直接確認したことになる。

(5) レーザー変位計を導入し、結晶成長時の膜厚をリアルタイムに測定する系を構築した。実際にある環境条件(温度・湿度)で膜厚を測定した結果、結晶成長の近傍で膜厚がうすくなる傾向を確認した。

(6) 本研究課題の総括として、これまでに得られた成果を乾燥に関する国際会議(The 20th International Drying Symposium)ならびに、結晶成長国際会議(The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy)で発表した。また、九州工業大学でセミナーを行い、薄膜の流動性、ならびに、環境の湿度コントロールについて知見を得ることができた。

(7) さらに、これまでの実験結果を踏まえて、かつ、球晶の分岐成長を再現するため、ヴィスカス・フィンガリング現象、ならびに、結晶成長における不安定性を参考にして、球晶の成長モードが一様状態から周期状態に遷移する現象に対する2次元(3次元)モデリングを試みた。

5. 主な発表論文等(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

【査読有】Existence of thickness threshold for crystal growth rate of ascorbic acid from its thin solution film, Yoshihiro Yamazaki, Hiroki Yoshino, Mitsunobu Kikuchi, Sakiko Kashiwase, Journal of Crystal Growth available online 25 December 2016
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.073

【査読有】Dynamical properties in uniform and periodic growth modes of ascorbic acid crystal domain from thin solution film, Yoshihiro Yamazaki, Mitsunobu Kikuchi, Akihiko Toda, Jun-ichi Wakita, Mitsugu Matsushita, J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 064002 (9 pages)
DOI: 10.7566/JPSJ.83.064002

〔学会発表〕(計5件)

2016/08/09, Yoshihiro Yamazaki ・ Hiroki Yoshino ・ Mitsunobu Kikuchi ・ Sakiko Kashiwase, Threshold sensitive dynamical transition in crystal growth mode induced by fluidity of thin solution film, The18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18), Nagoya Congress Center

2016/03/21, 山崎義弘 ・ 柏瀬早季子, 薄膜状になったアスコルビン酸溶液からの結晶成長: 低湿度環境下でのふるまい・共存パターンについて, 日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学

2015/09/10, 山崎義弘, 結晶成長と薄膜溶液の流動との競合による非線形ダイナミクス, 日本応用数理学会, 金沢大学

2015/06/14, 山崎義弘, 薄膜状になったアスコルビン酸溶液からの結晶成長における自己相似ダイナミクス, 第79回形の科学シンポジウム, 千葉工業大学

2014/10/17, 山崎義弘 ・ 菊池光修, 薄膜状高粘度溶液からの結晶成長における溶液の流動性, 第62回レオロジー討論会, AOSSA(福井市地域交流プラザ)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.y2003.phys.waseda.ac.jp/cgi-bin/fswiki/wiki.cgi?page=Suppl.Mat.>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山崎義弘 (YAMAZAKI, Yoshihiro)
早稲田大学・理工学術院・先進理工学研究科・教授
研究者番号: 26400407

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

柏瀬早季子 (KASHIWASE, Sakiko)