

平成21年6月6日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19540343
研究課題名（和文） 結晶の平衡形・成長形・融解形に生じる非対称の解明
研究課題名（英文） Asymmetry between equilibrium, growth and melt shapes in crystals
研究代表者
丸山 稔 (MARUYAMA MINORU)
大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：60117976

研究成果の概要：

結晶はミクロな構造異方性をもつために、特定の方位の結晶面がマクロな結晶外形を形づくる。ゆっくりと成長または融解する結晶では一般的に、成長形は成長速度の遅い方位の面によって、融解形は融解速度の速い面によって囲まれる。このような成長形と融解形の違いを明確にするために、氷円盤結晶側面の二回対称系を用いて実験観察を行い、それらの間の非対称性を明らかにした。氷結晶の成長と融解の素過程を考慮した界面律速モデルに基づくシミュレーションを行い、観測した成長形と融解形の非対称変化を定性的に説明する。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,800,000	540,000	2,340,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：結晶成長、パターン形成、非平衡・非線形物理、氷結晶

1. 研究開始当初の背景

物質の2相を隔てる相境界(界面)がどのように動き、どのような形状をとるか、という界面ダイナミクスの問題は非平衡系に共通する研究課題である。その対象は結晶界面のほかに、磁区、液晶界面、化学反応系、熱対流系、宇宙の大規模構造等々、自然界に幅広く見られる。界面運動を記述する方程式は一般に非線形偏微分方程式になり、厳密解が得

られることはほとんどない。それを数理解析する応用数学の分野にも関係が及ぶ。学際的で多様な界面ダイナミクスの研究にあって、結晶のパターン形成の分野は古くから活発に研究が行われてきた。

結晶とその周りの環境相を隔てる界面は、非平衡下では熱力学的駆動力のもとで一定の運動法則にしたがって動く。微小界面を重ねあわせると巨視的な結晶の外形が定まる。

例えば、平面(ファセット)と曲面からなる初期結晶は、小さい駆動力でゆっくりと成長を始めると、曲面は速く伸びるために先細りになり、やがて消失するため、成長の遅いファセットで囲まれた多面体として定常的に大きくなる。この曲面消失の過渡現象および多面体定常成長は、以下で述べる「界面律速」線形理論で理解される。一方、大きな駆動力が働く熱平衡から十分に離れた条件下では、複雑多様な樹枝状成長が起こる。雪の結晶やフラクタルはこれに当たり、物質・潜熱の環境相中での拡散が支配する非線形現象である。このようなパターン形成の機構を理解するためには、界面での分子凝縮の素過程と環境相での拡散過程を数理モデル化(数理解析)し、精度の高い観測(実験)と対応させ、定量的に調べることが重要になる。

私たちが着目してきたのは、界面の運動法則が界面自身の局所的性質のみにより決定され、界面の外の部分(非局所拡散場)によらない「界面律速」モデルで理解できる結晶成長である。特に、界面構造の異方性のみが界面の運動を決定する場合には、界面の発展方程式は1階の線形微分方程式になり、その解は容易に求められる。界面の法線成長速度関数として、さまざまな非等方関数形を与えると、多様な成長パターン解が得られる。このモデルは熱平衡に近いところでゆっくり成長する実験系に適用できることを、私たちは次の先駆的研究で明らかにしてきた。

離散的ファセットとその間を滑らかにつなぐ曲面をもつ CCl_4 初期結晶を、基板に沿ってゆっくりと成長させると、曲面は消え $\{100\}$ ファセットで囲まれる定常形に落ち着く。この過渡現象において、曲面は平均曲率が時間とともに減少しながら成長し消滅すること、および曲率の不連続点がファセットの端に出現することを見出した。そしてこれらの現象を界面律速モデルで説明することに成功した。4回対称の CCl_4 結晶に加え、6回対称の氷結晶にも同様の現象が起こることを確認した。さらに融解現象にも観測を広げたところ、氷六角板結晶で成長と融解の間に非対称なパターン形成が起こることを発見し、界面律速モデルで統一的に理解できることがわかってきた。

2. 研究の目的

雪の結晶や水晶など自然界で形成される見事な結晶の形は、結晶のもつ原子レベルでの構造異方性が巨視的な結晶外形に反映されたものである。等方的な構造の液体の形は、丸く単純であるのに対して、結晶の形には対称性と多様性が現れる。

結晶の形を考える際には、結晶とその周りの環境相が熱力学的平衡状態にあるときの形(平衡形)と、非平衡状態にあって成長しつつある形(成長形)または蒸発・融解しつつある形(蒸発形・融解形)を区別する必要がある。平衡形は、一定体積のもとで表面自由エネルギーを最小にする形として定まり、表面自由エネルギー密度の低い結晶面で囲まれる多面体になる。物質の温度や圧力などの熱力学パラメータが定まると、平衡形は一つに決まる。平衡形は熱力学、統計力学を用いて理論的に詳しく研究されているが、実験的に観察するのは簡単ではない。

一方、過飽和、過冷却といった非平衡状態で成長する結晶は、結晶面の成長速度の異方性によってその形が決まる。成長速度の速い面は次第に先細りになるため、成長速度の遅い面が広く占める多面体になる。ただし、結晶表面のどの部分も突出することがなく、コンパクトな形で成長する場合であり、これは熱平衡に近い条件下でゆっくりと成長する場合にあたる。熱平衡からかけ離れた条件下では、樹枝成長のように、表面の一部が突出すると、このような速い方位が一方向的に伸び、結晶の対称性を維持しつつ、枝を張った複雑な形になる。

この研究では熱平衡に近い条件下で結晶がゆっくり成長・融解する場合に焦点をあてる。このとき成長形は成長速度の遅い方位の平面によって、融解形は逆に融解速度の速い面によって最終的に囲まれる、という一般法則に従って結晶外形は定まる。両者は違った形になることが予測されるが、その関係をきちんと調べた研究はほとんどない。そこで、高圧力下の水の中でゆっくりと二次元成長・融解する氷結晶を用いて成長形と融解形の関係を実験的に明確にし、二次元界面律速モデルを用いてその関係を説明する。

3. 研究の方法

(1) 氷円盤結晶

0°C 直下の過冷却水の中でゆっくり成長する氷の単結晶は、2枚の平行な基底面と丸い側面からなる円盤状の外形を示すことがロシア人の観察で戦前から知られていた。中谷宇吉郎のグループはこの円盤結晶に注目し、円形から樹枝への形態不安定性について先駆的な研究を行った(図1)。

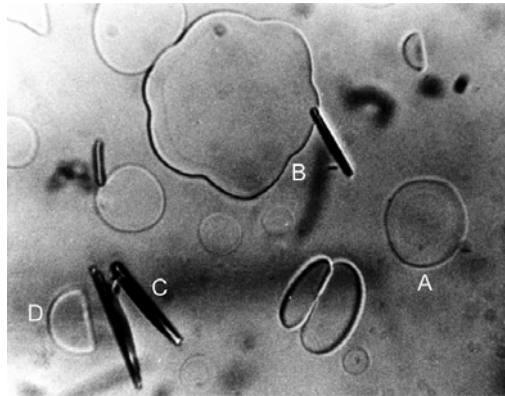


図1 0°C直下の温度の水面で成長している氷結晶。円盤結晶 A とその側面が見える結晶 C。円盤は、更に大きくなると不安定になり、B のように六花状に枝が伸びはじめる。

高圧力下においても氷結晶は、-16°C以上の温度では円盤状の形を示すので、実験しやすい圧力容器中で円盤結晶を成長・融解させる。ここでは円盤結晶の側面の形に注目し、その二次元成長形と融解形の時間発展を研究する(後述する図2参照)。

(2) 実験観測

対向型アンビルを用いて氷/水の系に圧力を加えた条件下で観測を行った。加圧アンビルおよび観察窓として、無色透明なサファイアを用いた。厚さ 0.5mm の白金板にあけた直径 0.9mm の穴に水を入れ、2個のアンビルの平行平面でサンドイッチ状に押さえつける。一方のアンビルを固定して、他方をねじで押し付け、系に高圧力を発生させる。水を凍らせるとき、アンビル容器全体を低温槽に浸すか、液体窒素で冷却する。この系では融点より約 20°C過冷却になって凍結する。凍結後、アンビル容器をゆっくり加熱すると、この多結晶氷は粒界から優先的に融け始め、水の中にバラバラに分散する。そのうちで最大サイ

ズの氷を一個だけ水の中に残し、他はすべて融解させる。こうして準備した単結晶を成長・融解させるときは、低温槽の温度を一定の速度で下げるか上げる、または低温槽を一定温度に保ち、サファイアの回りに巻いたヒーターを使って融解・成長を制御する。

円盤結晶を a 軸方向から見た二次元形を観測するため、次のようにして c 軸方向をサファイア基板に沿って水平にした。水を凍結させるとき、室温に置いたアンビル容器の下部だけを液体窒素に浸し下方から冷却することで、容器の上下方向に強い温度勾配をつける。水が凍結するとき、核形成した氷は低い温度の下部サファイアに向けて伸びるので、氷は成長しやすい a 軸方向が鉛直を向いた単結晶成分からなる多結晶体になる。すなわち、各単結晶は c 軸がほぼ水平を向いて下部サファイア表面に強く付着する。これを上記のように、一個の単結晶を下部サファイア基板の上に残し、観測に使用する。サファイア基板に沿って二次元成長させるときは、セルの下部のみを液体窒素に浸し冷却する。液体窒素が自然蒸発すると温度が上がり融解する。

(3) 界面律速モデル計算

曲面を構成する微小界面を法線方向で表現し、それが x 軸となす角度(方位角)を θ とする。界面 θ の法線方向への成長速度 V が与えられると、その移動速度 $\partial \vec{r} / \partial t$ は次のように決まる。

$$\left. \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \right|_{\theta} = V \vec{n} + \frac{\partial V}{\partial t} \vec{t} \quad (1)$$

ここで、 $\vec{r}(\theta, t)$ は時刻 t での界面 θ の位置ベクトルで、 \vec{n} は法線単位ベクトル、 \vec{t} は接線単位ベクトルである。

式(1)は界面 θ を質点とみなすと、その運動方程式に相当する。右辺第 1 項は界面の法線方向の速度、第 2 項は接線方向の速度を表わし、それらの合成速度が界面 θ の移動速度になる。また、 V が θ のみの関数のとき、 $\partial \vec{r} / \partial t = \text{一定}$ となり界面 θ は等速度運動を行うので、その軌跡は直線になる。このように成長速度 V の θ 依存性を決めることができるので、式(1)よりすべての微小界面の軌跡を求めることができるので、成長形の時間発展を知ること可能になる。同様に、法線融解速度

$-V(\theta)$ が与えられると、融解形の時間発展が計算できる。

4. 研究成果

(1) 実験結果

図2に示すように、初期形として楕円形を与え、これをゆっくり成長・融解させると、上下2枚のファセット(巨視的平面)はピン止めされた状態で、左右の曲面だけが前進・後退する。小さい駆動力のもとではファセットは不動であり、曲面のみが運動する。

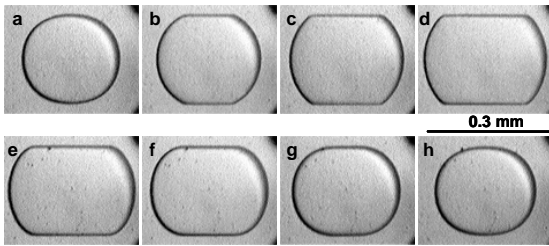


図2 氷結晶の成長過程 a-d とそれに続く融解過程 e-h。結晶の c 軸は紙面内上下方向を向き、氷はサファイア基板に沿って二次元的に成長・融解する。

これは分子レベルで平らなファセットは成長・融解しにくいのに対して、分子階段状の曲面は小さな駆動力でも簡単に動くことができるためである。成長過程では、ファセット端にある微斜面が消滅し、曲面中央のラフ面が広がる。その際、ファセット端に曲率の不連続点が形成され、微斜面が時間とともに不連続点に吸収される。ラフ方位は平均曲率が減少しながら伸び、ファセットが大きく発達する(図2d)。こうして3次元形の場合には、薄い円盤になることがわかる。一方融解過程では、ファセット端に微斜面が広く張り出してくる。ラフ面の平均曲率は融解とともに増加する。融解形は楕円形を経て、ほぼ相似的に縮小する。このように成長と融解では、微斜面とラフ面の発達過程およびラフ面の曲率発展が逆になることがわかる。

(2) 理論計算

ここでは、ピン止めされたファセット方位から速いラフ方位に対して、速度の異方性を次式で与えた。

$$\pm V(\theta) = 2|\cos\theta| - \cos^2\theta \quad (2)$$

これを極座標表示した極図形を図3に示す。

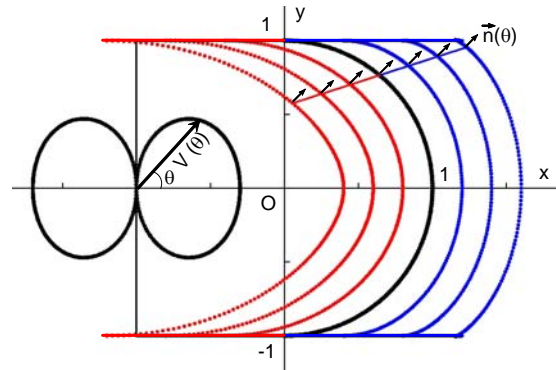


図3 速度関数の極図形と界面の時間発展計算。速度関数 $\pm V(\theta)$ はファセット方位 $\theta = \pm 90^\circ$ で内側に鋭く尖る。理論計算は、平行な2枚のファセットとそれらをつなぐ半径1の半円(黒線)から出発し、成長形(青線)と融解形(赤線)の時間発展を求めた。 $\theta = 50^\circ$ の界面の軌跡を示す。

速度関数は二回対称であり、 $\theta = \pm 90^\circ$ で内側に尖った最小点を持ち、特異点になる。これがファセット方位で $V = 0$ である。 $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ が最もラフな方位で成長・融解の速さが最大である。この速度関数を用いて、2枚の平行なファセットとそれらをつなぐ半円を初期形として、成長形と融解形の時間発展を計算した。界面 θ は 1° 間隔でプロットし、時間は $t = 0.2, 0.4, 0.6$ で計算した。界面の運動軌跡を見るために、 $\theta = 50^\circ$ の場合を追跡した(実線)。その軌跡は直線になるが、成長過程ではファセット端に向かい、融解過程では曲面先端へ向け移動する。このような界面の非対称な運動が次のような成長形と融解形の非対称を生む。成長形については、時間とともに $\theta = \pm 90^\circ$ 付近の微斜面はファセット端に集まり、そこで曲率の不連続点を形成する。 $\theta = 0^\circ$ 付近のラフ面は曲面先端を広く支配するようになり、その平均曲率は次第に減少する。一方、融解形においては、微斜面がファセット端に大きく張り出してくる。ラフ面は曲面の先端に集まり、その平均曲率は時間とともに増加する。このように定性的ではあるが、成長形と融解形のモデル計算は観測結果をよく再現することがわかる。

(3) まとめ

氷と CCl_4 は異なる物質および異なる対称性(六方結晶と立方結晶)にもかかわらず、成長形の時間発展において共通の法則を示す。 CCl_4 は本研究以前のデータであるが、氷で見

出した曲面の低曲率化、ファセット端に曲率の不連続点の発生と微斜面の消滅（ファセット化）の現象は同様に観測された。一方、融解形の時間発展は、氷円盤結晶の側面形において、成長形とは逆に、曲面の高曲率化、微斜面の発達（ファセットの消滅）が起こる。

結晶という言葉からはダイヤモンドや水晶のような多面体を思い起こすが、これは一般にファセットで囲まれた成長形に相当する。成長形は図3に示したように、成長速度が内向きに尖った最小点(特異点)の方位の巨視的平面(ファセット)で囲まれる。このような特異点の存在は結晶構造の異方性に由来し、低指数面が通常特異面になり、ファセットを形成する。氷結晶では{0001}基底面と{1010}プリズム面が特異面で、それらが六角板状を形づくる。ただし、例外的に曲面が出現する場合もある。分子レベルで平らなファセットは、温度が高くなりラフになると、成長速度が急激に増大し特異点ではなくなるため、ファセットが失われ、成長形に曲面が現れる。その典型が巨視的プリズム面の消失した円盤結晶である。

一方、融解形では曲面がふつうになる。融解速度の大きいラフ方位には特異点はなく連続であるので、融解形は最もラフな方位を中心とする連続界面からなる曲面で構成される。氷に限らず、融解形はほとんど研究対象にならなかったが、曲面が主役を演じる別の世界であることが明らかになった。

なお、氷円盤結晶の「平衡形」の観測に成功したが、解析が不十分のため、平衡形には触れなかった。その微斜面が形づくる曲面形状について理論的に予言されている普遍的法則を検証することが今後の課題である。

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 4 件)

- ① 丸山稔、津村信也、氷結晶の成長形と融解形の非対称、雪氷、2009年5月1日掲載受理、査読有
- ② Silver nanosintering: a lead-free alternative to soldering, M. Maruyama, R. Matsubayashi, H. Iwakuro, S. Isoda, and

T. Komatsu, Appl. Phys. A, **93** (2008) 467-470. 査読有

- ③ 小松晃雄, 丸山稔, 環境に調和したナノ粒子の応用事例, 化学工学, **72** (2008) 27-30. 査読有
- ④ M. Fujiwara, M. Maruyama, M. Sugisaki, H. Takahashi, S. Aoshima, R. J. Cogdell and H. Hashimoto, Determination of the d-tensor components of a single crystal of N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline, Japanese Journal of Applied Physics, **46** (2007) 1528-1530, 査読有

[学会発表] (計 3 件)

- ① 松林良、岩黒弘明、丸山稔、小松晃雄、磯田正二、銀ナノ粒子ペーストを用いた焼結接合と半導体接合への適用、Mate 2009、2009年1月29日、横浜
- ② M. Maruyama and T. Komatsu, Silver nanosintering and a lead-free alternative to soldering, 15th international SPACC symposium, 2008年11月20日、Osaka
- ③ 丸山稔、氷結晶の平衡形・成長形・融解形の関係、日本雪氷学会、2007年9月27日、富山大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/phys/cryst/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸山 稔 (MARUYAMA MINORU)
大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：60117976

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

ネルソン ジョン (NELSON JON)
立命館大学・理工学部・講師
研究者番号：90434711