

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540415

研究課題名(和文) ストームグラス中の結晶挙動の研究

研究課題名(英文) Studies on crystal behavior in storm glass

研究代表者

長島 和茂 (Nagashima, Kazushige)

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：70339571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：温度変動下のストームグラス中の結晶の見た目の特徴の理解を目的に実験を行った。試験管中の結晶集団には多層の構造があることがわかり、それぞれの層の成因は初期核形成、その後の樹枝状成長、樹枝状結晶上方の溶液中における核形成、さらには、樹枝状成長と核形成の繰り返しにあることが分かった。層ごとの層厚の時間変化の解析(多層解析)を行った結果、層はその起源によって厚さが「一定」、「減衰」、「パルス的」、「振動」の4つに分類され、サンプル溶液の成分数に依存してどの過程が関与するか異なることを見出した。このように、温度変動下の複雑な多結晶集団挙動を層ごとの解析という粗い基準を用いて特徴づけることができた。

研究成果の概要(英文)：In the present study, the appearance of camphor crystals under cyclic temperature change in storm glass was studied. The precipitated crystals in the test tube showed the multi-layered pattern. It was found that each layer was originated from the different origin of formation processes such as initial nucleation, subsequent dendritic growth, nucleation in the solution above the dendrites, and the repetition of dendrite growth and nucleation. The analysis of each layer thickness as a function of elapsed time showed that the time dependence of layer thickness was categorized as four modes :constant, decay, pulse, oscillation depending on the origin of layer formation. According to the number of sample components, the related modes mentioned are different from each other. Thus, the complicated polycrystalline behavior under temperature change was characterized focusing on the time dependent layer thickness.

研究分野：結晶成長学

キーワード：溶液成長 カンファー ストームグラス 形態形成 温度変動

### 1. 研究開始当初の背景

ストームグラスとは、カンファー、エタノール、純水、塩化アンモニウム、硝酸カリウムの 5 成分の混合溶液（溶液+結晶）をガラス管内に密封したものである。19 世紀のヨーロッパでは、結晶の形や析出量（高さ）の日々の変化を観察することで、天気予報器具として用いられていた【Fitzroy, 1863】。

中本ら(1990)は、ストームグラス中の結晶が気象条件のどのような要因に反応するかを明らかにするために、温度、圧力、電場、磁場を変数として与えて結晶を観察した。この結果は、結晶が温度変化の影響しか受けないことを示した。

Tanaka ら(2008)は、結晶の形態形成に関して、他の結晶も含めて温度変動下での研究が十分でないことに着目して、ストームグラスを興味深い系と考えて実験を行った。この結果、以下のことを示した。析出する結晶はカンファーのみである。成長速度が速いほど主枝の細い樹枝状結晶が成長する。さらには、温度変動を与える実験では、温度履歴の違いが、結晶の見た目の特徴に長期間影響することを示した。ところが、温度変動の影響の理解や溶液自体の複雑さ（5 成分系）も関連して、ストームグラス中の結晶挙動は詳細な理解に至っていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、単純な系である 2 成分系（カンファー、エタノール）3 成分系（カンファー、エタノール、純水）を新規に用いた。さらに、ストームグラス溶液（5 成分系）もあわせて 3 種類のサンプルを用いた。そして、基礎データである相平衡温度の測定や溶液密度の測定、及び周期的温度変動下の結晶形状の観察を行った。これにより温度変動下の多結晶集団の成長溶解挙動による結晶形態の変化過程の理解を目指す。

### 3. 研究の方法

サンプル溶液は、5 成分、3 成分、2 成分溶液である。相平衡温度と密度測定は、溶液のカンファー濃度  $C$  を変数とした。濃度  $C$  は、（カンファー質量）/（溶液全体の質量） $\times 100$  である。

温度変動実験で使用した溶液の濃度は、30 程度で相平衡温度となる濃度のものを使用した。

#### (1) 相平衡温度測定

サンプルの入ったガラスセル(18 $\times$ 23 $\times$ 1mm)

を温度調節器により冷却する。セル内には、無数のカンファー結晶が核形成する。次に、温度を上昇させると、結晶が溶けて、数が減少していく。最終的には、温度調節を繰り返しながら、セル内に微細な単結晶を 1 つだけ残す。そして、その結晶が成長も溶解もしない温度（ゼロ成長温度）を見つけ出し、相平衡温度を決定した。

#### (2) 溶液密度測定

振動式密度計を用いて、20 と 30 における溶液密度を測定した。この温度は、温度変動実験で行う温度変動幅に対応する。

#### (3) 温度変動実験

図 1 は、恒温水槽型温度変動装置の模式図である。この装置内には、サンプルの入った試験管（直径 16.5 mm、高さ 105mm）が設置してある。この水槽内の水温は、プログラム式恒温水槽により制御される。このように、サンプルに温度変動を与える。そして、水槽前面の観察窓から、温度変動時の 2 成分、3 成分、5 成分溶液中の結晶の成長・溶解を観察した。重要な点は、試験管中の溶液中にカンファー濃度の分布があるサンプル（不完全攪拌溶液と呼ぶ）と、溶液濃度が均一なサンプル（完全攪拌溶液と呼ぶ）の比較も行ったことにある。与えた周期的温度変動は、最低温度 20、最高温度 30 であり、10 時周期である。

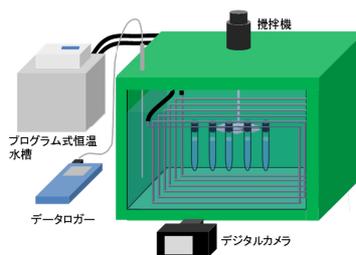


図 1. 恒温水槽型温度変動装置

### 4. 研究成果

#### (1) 相平衡温度測定

5 成分、3 成分、2 成分溶液の相平衡温度  $T_{eq}$  とカンファー濃度  $C$  の関係を測定した。結果は、カンファー濃度  $C$  が高いほど、 $T_{eq}$  は高くなる傾向を示す。5 成分、3 成分溶液は 2 次関数で近似し、2 成分は直線近似した結果を示す。5 成分溶液： $T_{eq} = -0.1964C^2 + 7.658C - 35.07$ 、3 成分溶液： $T_{eq} = -0.1486C^2 + 6.623C - 33.05$ 、2 成分溶液： $T_{eq} = 1.798C - 87.57$

この結果は、温度変動実験のサンプル濃度を決めるときに利用した。また、核形成温度との比較において重要な役割を果たす。

(2) 溶液密度測定

5成分、3成分、2成分溶液の溶液密度  $\rho$  とカンファー濃度  $C$  の関係を測定した。すべての溶液で次の近似直線を得た。5成分溶液 20 :  $\rho = -8.6 \times 10^{-5}C + 0.9504$ , 30 :  $\rho = 7.1 \times 10^{-5}C + 0.9428$ , 3成分溶液 20 :  $\rho = 1.7 \times 10^{-4}C + 0.9197$ , 30 :  $\rho = 2.1 \times 10^{-4}C + 0.9118$ , 2成分溶液 20 :  $\rho = 7.7 \times 10^{-4}C + 0.8447$ , 30 :  $\rho = 7.6 \times 10^{-4}C + 0.8340$

この結果は、 $C$ の係数(濃度が1 wt%変化した時の密度変化)は、2成分の場合が最大である。それと比較すると3成分と5成分は小さい。このため、3成分と5成分の溶液では、濃度分布に伴う対流は、起こりづらいと判断できる。

(3) 温度変動実験

不完全攪拌溶液(実験)

図2は、実験開始から1周期目までの温度と時間の関係を示す。開始温度は45であり、30まで冷却し、その温度を維持した。そして、 $t = 17$  hから周期的温度変動を与えた。図中の(a)~(e)は、掲載するサンプル画像の時間に対応する。

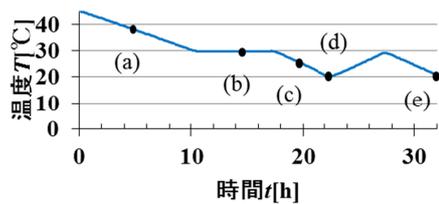


図2. 初期段階における温度と時間の関係

図3は、5成分不完全攪拌(実験)の時系列画像である。ここで、画像上の(b)~(e)は、図2の時間に対応する。(a)の時刻では、結晶が形成していなかったため、画像を省略した。核形成温度は34.3であった。これは、相平衡温度31.4よりも高温という異常な値を示している。この結果は、試験管の下部が高濃度になっていることを示唆する。結晶は試験管内で溶解させたため、試験管下方が高濃度であることは妥当な判断と言える。

次に、(b)では、核形成した結晶が樹枝状に成長した。この樹枝状結晶の高さを $H_1$ とする。(c)は、先ほど成長した樹枝状結晶の上に、上方の溶液中で核形成した無数の結晶が降り積もる過程である。この降り積もった結晶の高さ(厚さ)を $H_2$ とする。(d)は、 $H_2$ の上に水面

の結晶が、その塊のまま沈降したものである。この結晶の高さ(厚さ)を $H_3$ とする。(e)では、 $H_3$ の上から樹枝状結晶が成長している。この樹枝状結晶の高さ(厚さ)を $H_4$ とする。結晶の全体の高さは、 $H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4$ と4層構造である。

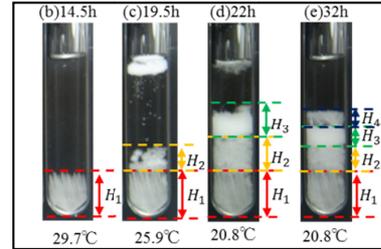


図3. 5成分溶液の初期段階の結晶画像

3成分溶液の初期段階は、上記の5成分の結果と同様の傾向であった。また、核形成温度は32.3であり、相平衡温度27.9より高いという同様の結果であった。ただし、液面で形成した結晶集団の沈降は見られなかった。このため、結晶の全体の高さは、 $H = H_1 + H_2 + H_3$ と3層構造であった。

図4は、2成分溶液の時系列画像である。(a)は、 $T = 38.6$ であり相平衡温度よりかなり高温である。この結晶は、試験管の下部に結晶が溶けきらずに残ってしまったものである。このため、核形成温度は、測定できていない(後の実験で分かったことであるが、45で結晶が完成溶解するのに14日間も要した)。この溶けきらずに残った結晶の高さを $H_1$ とした。(c)は、下部に残っていた結晶の上から、上方の溶液中で核形成した無数の結晶が降り積もる過程である。この結晶の高さ(厚さ)を $H_2$ とした。結晶の全体の高さは、 $H = H_1 + H_2$ と2層構造である。

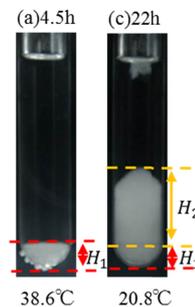


図4. 2成分溶液の初期段階の結晶画像

図5は、5成分、2成分溶液の結晶の全高さ  $H$  の時系列解析の結果を示す。ここで、結

晶の高さ  $H$  は、液面の高さを 1 として、その割合で示されている。結果は、5 成分の場合には、初期のピーク値が 0.8 程度であり、その後、温度変動の周期に併せて振動（成長溶解）しながら、振動の中心値は 0.5 程度に収束した。振幅は、0.1 程度である。2 成分は、初期のピーク値が 0.5 程度であり、その後、温度変動の周期に併せて振動しながら、振動の中心値は 0.25 程度に収束した。つまり、結晶の高さは、5 成分よりも低い。また、振幅は 0.04 程度であり、5 成分よりも小さい。

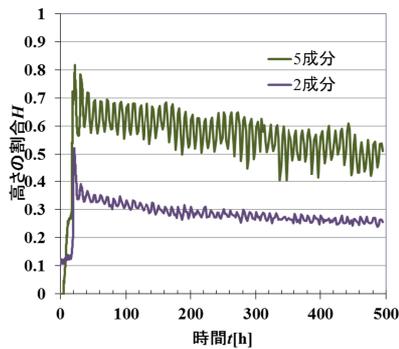


図 5. 結晶の全体の高さ  $H$

図 6 は、5 成分、2 成分溶液の周期的温度変動時の 48 周期目の温度最低時の画像を示す。5 成分溶液では、図 3 の画像(b)で形成した  $H_1$  は消滅した。また、 $H_2$  と  $H_3$  の境界は目視による判断が不能となったので、 $H_2 + H_3$  とした。2 成分溶液では全体的に、圧密されて高さが減少した。

ここでは、時系列画像を示さなかったが、各層ごとの高さ(厚さ)の時間変化の傾向は、解析結果により示す。

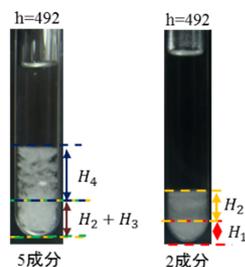


図 6. 5 成分、2 成分溶液 実験

図 7 は、5 成分溶液における結晶の全高さ  $H$  と  $H_1 \sim H_4$  の高さの時間変化（多層解析）を示す。この結果は、 $H_1$  は徐々に減少したことを示す。 $H_2$ 、 $H_3$  は最初に減少し、その後は一定となった。 $H_2 + H_3$  もほぼ一定値となっている。 $H_4$  の振動の中心値は、振動しながら周期

を重ねるごとに増加していく。振幅は局所的に大小はあるが、0.1 程度であった。

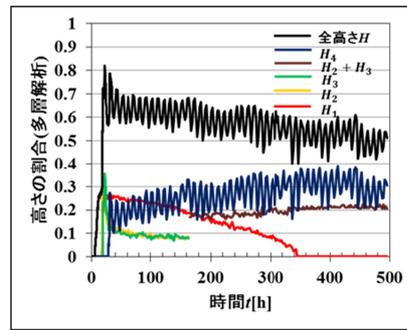


図 7. 結晶の全高さ  $H$  と  $H_1 \sim H_4$  の高さの時間変化（5 成分溶液）

図 8 は、2 成分溶液の多層解析の結果を示す。 $H_1$  は、初期段階から最終段階まで、一定の値のままである。 $H_2$  の中心値は、振動しながら徐々に減少していく。振幅は局所的に大小はあるが、0.03 程度であった。この値は 5 成分溶液と比べると極めて小さい。

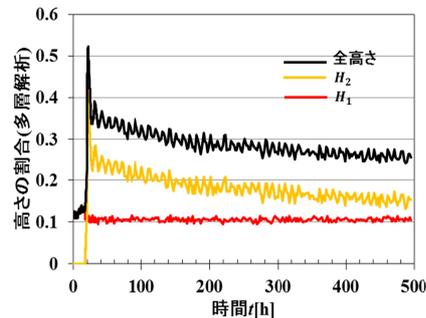


図 8. 結晶の全高さ  $H$  と  $H_1$  と  $H_2$  の高さの時間変化（2 成分溶液）

#### 完全攪拌溶液(実験)

次に、試験管内の溶液濃度が均一な実験 II の結果を示す。

図 9 は、5 成分、3 成分、2 成分溶液の初期核形成時の画像である。溶液中で核形成した無数の結晶が降り積もる過程である。核形成温度は、5 成分溶液は 23.9、3 成分溶液 24.4、2 成分溶液は 22.3 であった。これは、5、3、2 成分溶液の相平衡温度(それぞれ 28.0、28.2、27.9)よりも低い。このため、実験 I とは異なり妥当な値である。ここで用いたサンプルは、作成時に十分な攪拌を繰り返し行ったため、溶液濃度は均一である。このため、妥当な核形成温度が得られたのは当然である。

また、周期的温度変動時の結晶の挙動は、

実験と同様に、高さは振動しながら減少し、一定値に収束した。さらには、成分数の違いによる傾向も同様であった。初期核形成の過程は異なるが、温度変動の後半における結晶の多層構造の挙動や高さについても同じ傾向であった。このため、実験の時系列画像や多層解析の結果は、ここでは省略する。

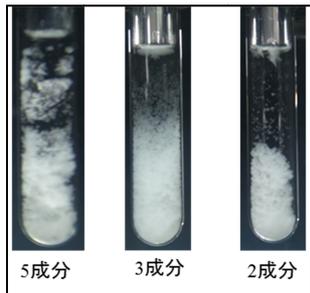


図9. 5成分、3成分、2成分溶液初期核形成

#### (4) 多層解析の考察

まずはじめに、結果を整理する。図7が示すように、5成分溶液の結晶の全高さ  $H$  は、温度変動を繰り返すことによって減衰する  $H_1$  (減衰項)、温度変動によらず一定の  $H_2 + H_3$  (定数項)、温度変動に伴う高さ変動に支配的である  $H_4$  (振動項) に分類できる。また振動項は、徐々に増加していく。結果は省略したが、3成分も同様に分類できる。

図8に示すように、2成分の結晶の全高さ  $H$  には、減衰項が無く、定数項  $H_1$  と振動項  $H_2$  の2つに分類できる。また、振動項は5成分溶液とは異なり、徐々に減少していき、振幅も小さい。このように、多層解析の結果、全高さの変動を、いくつかの項に分類する事ができた。次に、これらの特徴の原因について考察する。

まず、振動項に関する考察を行う。図10は、3、5成分と2成分の結晶成長時の濃度場の模式図を示す。結晶が成長すると、結晶近傍の溶液中のカンファー濃度は減少する。3、5成分の溶液密度は濃度依存性が極めて小さいため(3.2節) 結晶近傍の濃度変化に係わらず、対流は発生しないとす。その結果、結晶成長に伴い、結晶近傍の溶液の濃度が時間とともに減少するはずである。この結果、成長する結晶は密集した状態よりも、一部の結晶が主枝と横枝を伸ばした樹枝状となり、効率よく溶質を取り込むことができる形状で成長したと考えられる(形態不安定化)。

つまり、結晶の高さは増加しやすい。以上により、振動項の振幅は大きくなると考える。

次に、2成分のみ振動項の振幅が小さかった理由について考察する。2成分の溶液密度は、カンファー濃度の低下に伴い減少する(3.2節)。このため、結晶近傍の低濃度溶液は対流により上昇し、試験管上部の相対的に高濃度の溶液が下降してくる可能性がある。この結果、結晶近傍は、常に濃度が大きな状態となり、結晶は非常に密集した結晶集団として成長したため、振動項の振幅は非常に小さくなったと考える。

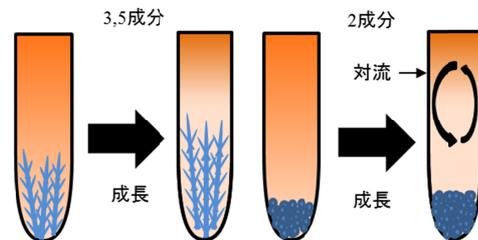


図10 結晶成長時の濃度場の比較

次に、3、5成分で振動項が増加した理由を述べる。図11は、減衰項の役割に関する模式図である。3、5成分では、結晶の層の厚さが長い時間スケールで減衰する減衰項が存在する。これは、溶液中に徐々にではあるが溶質を放出する役割を果たす。この結果、振動項がこの溶質を利用して成長することで、長時間的に見れば少しずつ高くなったと考えられる。

2成分では減衰項がないため(一定項と振動項) 振動項の中心値は一定値に留まるはずである。ところが、振動項が周期を重ねるごとに減衰したのは、結晶集団を構成する無数の結晶粒が徐々に圧密されたためと考える。

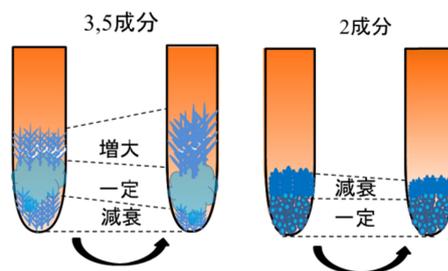


図11 減衰項の有無の影響

#### (5) まとめ

本実験では、5、3、2成分溶液の相平衡温度の測定と密度測定、温度変動実験を行った。

相平衡温度と核形成温度との比較により、試験管内の濃度分布の有無を見出すことができた。

また、密度測定の結果は、濃度分布に伴う対流の有無の議論を実現した。

温度変動実験の解析では、初めて多層解析を行い、結晶の全高さを振動項、一定項、減衰項に分類できることを明らかにした。この結果、密度測定の結果も併せて議論を行い、ストームグラス中の結晶挙動の理解が大きく進展した。

#### < 引用文献 >

FitzRoy,R, The Weather book ; A Manual of Practical Meteorology, Longman, Green, Longman, Roberts, and Green, London, 1863.

Tanaka, Y., Hagano, K., Kuno, T., Nagashima, K., Pattern formation of crystals in storm glass, J. Cryst. Growth 310(2008)2668-2672.

中本泰任, 廣井正男「気象管に関する資料と試作気象管による実験観測報告」( ) 神戸商船大学紀要 ( 1990 )

#### 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 1 件 )

Takuro Mitsuya, Kyohei Takahashi, Kazushige Nagashima, Cyclic growth and dissolution of camphor crystals in quinary, ternary, and binary solutions: A study on crystal behavior in storm glass, J. Crystal Growth, vol.401, 2014, pp. 233–237

DOI:10.1016/j.jcrysgro

[ 学会発表 ] ( 計 2 件 )

Takuro Mitsuya, Kyohei Takahashi, Kazushige Nagashima, Effects of cyclic temperature change on camphor crystals in Storm glass solution, camphor ethanol water solution, and camphor ethanol solution, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCGE-17、ワルシャワ大学、ポーランド、2013 年 8 月 12 日

三矢拓郎、高橋恭平、長島和茂、温度変動下における 2 成分、3 成分、5 成分溶液中でのカンファー結晶の成長と溶解の挙動、日本化学会、名古屋大学、2014 年 3 月 27 日

#### 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

長島 和茂 ( NAGASHIMA, Kazushige )

明治大学・理工学部・教授

研究者番号 : 70339571

(2) 研究協力者

三矢拓郎 ( MITSUYA, Takuro )