

氏名	渡 辺 徹 わた なべ とおる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 648 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	The Growth of Tetraoxane Crystals from Acetone Solutions (テトラオキサン結晶のアセトン溶液からの成長)
論文調査委員	(主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 遠藤裕久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文においては、分子性結晶を形成するテトラオキサンを対象として、結晶成長の一つの機構の解析を試み、精密な実験の結果と対比し、その妥当性を立証したものである。

テトラオキサンは4個の単位 $-(CH_2-O)-$ がリング状に繋がった平板状の分子で、結晶の中ではb軸方向に積み重なって、この方向に伸びた細長い晶癖を示すのが通例である。単位胞は単斜晶形で $a=11.5\text{\AA}$, $b=4.2\text{\AA}$, $c=12.2\text{\AA}$, $\beta=108^\circ$ という値が報告されている。単位胞内では4個の分子がb軸方向に2層に分れて交互に配置する。このように異方性の強い結晶であり、これが結晶成長速度の異方性に現れている。

申請者は、テトラオキサンのアセトン溶液について、その温度を $\pm 0.02^\circ\text{C}$ の精度で制御することにより、その溶解度曲線から求めた過飽和度については $\pm 6 \times 10^{-4}$ の精度できめるという極めて精密な実験に基づいて、結晶成長速度 R と過飽和度 σ との相関を求めた。実験の再現性と、現象の定式化を容易にするため、先づ極めて低い過飽和度の下で成長させた母結晶を、再び溶液中に浸してこの上に生長する針状晶 (whisker) の最大成長速度を持つものに限ってデータ処理を行っている。母結晶は前記のように角柱状結晶で側面は $\{100\}$ 又は $\{001\}$ で、成長端は $\{11\bar{l}\}$ で囲まれている。過飽和度を僅かに大きくすると、b軸方向に多数の whisker が速い速度で成長し、その結果この部分の結晶外縁部は不規則な形状を示すこととなる。一般にこのような whisker の速い成長は、結晶中の screw dislocation の存在によることが多いが、申請者はX線トポグラフィにより、母結晶中にb軸方向の Burgers vector を持った screw の存在しないことを確認した上で、その上の二次成長を取り扱っている。

従ってこの場合は、結晶成長は溶質分子が結晶表面で結晶 site にとり込まれる確率に支配されるか、或は溶液中の溶質分子が結晶表面に到着する拡散速度によってきまるか、の二つの機構が考えられ、前者の場合は晶癖としては smooth な面に囲まれた規則正しい形となり、後者の場合は rough な面を形成することとなる。従来これの目安として surface factor, α , という量を規定し、ある面から分子1個を溶

液中にとり込むについての難易度を表わしてきた。大体 $\alpha < 3.2$ の時は rough, $\alpha > 4.0$ のときは smooth になると言われている。

申請者はテトラオキサンの結晶構造に基いて、結晶の各面についての α を計算し、 $\alpha_{(001)} = 4.8 \pm 0.3$, $\alpha_{(100)} = 4.3 \pm 0.3$, $\alpha_{(111)} = 2.5 \pm 0.2$ の値を得た。実際に whisker の先端の $\{11\ell\}$ の ℓ を実験的に決めることはできないが、この α が $\alpha_{(111)}$ 程度であることは理解され、成長端が rough surface となることが説明できる。

これを前提として、whisker を半球状の先端を持つ角柱とモデル化し、溶液中の溶質の拡散方程式と結びつけて $R = K\sigma^2$ の形の式を導いた。これは実験結果をよく説明すると共に、比例定数 K の内容を実測濃度等の観測量と、結晶構造に則して計算した表面エネルギーとによって表現し、その物理的意味を明らかにした。またこの計算によって求めた K の値も、実測値とオーダーとしてよい一致を示し、結晶成長という複雑な現象の定式化としては満足すべき結果を示している。

参考論文 2 篇は、いずれも分子性結晶を対象として、結晶欠陥、相転移の機構を扱った興味深い論文で、申請者のこの方面の研究能力を示している。

論文審査の結果の要旨

結晶成長に関する研究は相当古くから手がけられてはいるが、現象それ自体、条件によって基本的考えも異なり、又多くの要因に支配されるため、とかく現象の記述、乃至は定性的な説明に終ることが多く、理論と実験との一致も困難な場合が多い。本論文ではテトラオキサンを材料として、溶液からの結晶成長という限定された条件に対してではあるが、精密な実験を基礎として、その解析に一応の成功をおさめている点が評価の対象となるであろう。

この物質は異方性の強い分子性結晶で、過飽和度の極めて小さい状態でゆっくり結晶化させると flat な面で囲まれた規則正しい角柱状の細長い結晶が得られる。しかし、この状態から少し過飽和度を増すと、 b 軸方向に細長い結晶 (whisker) が多数並行して急速に成長を始め、その為生長端の外縁部は不規則な形 (rough surface) になる。 $\{100\}$ 乃至は $\{001\}$ で囲まれた側面の方は過飽和度が増しても依然として flat な面のままであるのに $\{11\ell\}$ でかこまれた先端部のみが何故 rough surface になるのか、ということ、この物質の結晶構造の異方性に立脚して解析した部分が本論文の第 1 点である。申請者は、ある結晶面から分子 1 個をとり出す際のエネルギーを計算し、これに基づいて surface factor, α , を各面について求めた。その結果 $\alpha_{(111)}$ が $\alpha_{(001)}$, $\alpha_{(100)}$ に比し半分程度であることが、成長端が rough になる理由であることを示した。実際成長端に伸びる whisker は細くてその先端部がどのような面で囲まれているかを調べることはできず、その指数は $\{11\ell\}$ と表現するしかないが、形状から見て $\{111\}$ に近い面であると考えられ、この計算の結果は意味のあるものと考えられる。

第 2 点として重要なことは、 b 軸方向に Burgers vector を持つ screw dislocation の存在しない母結晶の上に、上記の whisker を成長させるという手法によって、溶液中の拡散のみが効く成長機構に現象を整理した事である。しかも多くの whisker が並行して成長するので、他の whisker の影響を少なくするため、最も突出した最大成長速度を持つもの限定して、その成長速度 R と溶液の過飽和度 σ との

間に $R = K\sigma^2$ の関係式が成り立つ事を実験的に示した。

本論文の特徴の第3点は、この実験式の物理的意味を明らかにするため、別途理論的立場から R と σ の関係式を導き出し、両者の対比を行った事である。先ず whisker を半球状の先端を持つ角柱とモデル化した上で、成長機構としては溶質分子の溶液中の拡散が R を支配するという立場に立って定式化を試みた。この際前出の α の計算と同じ手法で、この物質の結晶構造に則して分子間相互作用を計算することにより、 $\{111\}$ の表面エネルギーに対し $27 \pm 2 \text{ erg/cm}^2$ の値を得、これを用いて臨界核の半径を評価した。結果的に R が σ^2 に比例する関係式を導き出し、これによって実験的に求めた比例定数 K の物理的意味も明らかとなり、計算で求めたその値も実験値に近いものを得ている。冒頭に述べたように、結晶成長では環境条件の微細なゆらぎが成長速度に影響することが多いということを考えれば、この程度の一致は十分満足すべき結果と言えよう。

以上を要約すれば、本論文は溶液中の結晶成長について、物質の結晶構造の特性を具体的にとり入れた形で成長速度の定式化を行い、実験結果をよく説明し得た点で、これまでの一般論を現実に適用する道を広めたという事ができ、この方面の研究に寄与するものと言えよう。

参考論文2篇も分子性結晶を対象として、相転移、結晶欠陥等興味ある問題について、信頼性の高い実験を基礎として重要な結論を導いて居り価値のある論文と言える。

よって本論文は理学博士の学位論文として、価値あるものと判断する。