

本庄春雄, 沢田康次

- 7) 黒田登志雄: 物性研究 36-1 (1981) A17.
- 8) W. F. Berg: Proc. Roy. Soc. A164 (1938) 79.
- 9) A. A. Chernov: J. Crystal Growth 24/25 (1974) 11.
- 10) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa: J. Crystal Growth 42 (1977) 41; 日本結晶成長学会誌 6 (1979) 43.
- 11) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. 34 (1963) 323; ibid 35 (1964) 444.
- 12) J. S. Langer: Rev. Mod. Phys. 52 (1980) 1.
- 13) A. Seeger: Phil. Mag. 44 (1953) 1.

結晶成長の形態に対する界面活性剤の影響

東北大通研 本庄春雄, 沢田康次

界面活性剤を含む水溶液から成長する樹枝状結晶

(1) 結晶成長に対する界面活性剤の影響

過飽和水溶液からの結晶成長において、過飽和度 σ を大きくしていくと、bulky crystal-hopper crystal-dendritic crystal と大きな形態変化が観察される。また、dendrite 領域においても、 σ を大きくしていくと、結晶の成長軸が転移する領域があり、そのとき、成長形態に特異な変化が生じる。例えば、 NH_4Cl 水溶液からの樹枝状結晶成長において、 $\langle 100 \rangle$ 成長方向から $\langle 110 \rangle$ 成長方向に転移するとき、 $\langle 100 \rangle$ 方向の枝と、 $\langle 110 \rangle$ 方向の枝が混在する場合 (tip-splitting 領域¹⁾) がそれである。

以上の変化は、過飽和度 σ を変化させることによって観察され得るが、 NH_4Cl 水溶液はdendrite になり易い為、bulky crystal, hopper crystal の観察が難しい。また、過飽和度 σ の変化に伴う成長速度 v の変化は大きく、tip-splitting 領域での成長速度は、顕微鏡観察を困難にする程の速さになってしまう。

一般に、界面活性剤を含む過飽和水溶液からの結晶成長においては、bulky crystal が成長し易いが²⁾、界面活性剤を混入させた本実験において tip-splitting 領域が、成長速度 v の比較的小さいところで現われることがわかった。即ち、界面活性剤を混入した場合、結晶成長形態の大部分の変化が、成長速度 v がそれ程大きくならないうちに、観察され得る。

結晶成長の形態に対する界面活性剤の影響

(2) 樹枝状結晶成長に対する界面活性剤の影響

界面活性剤（尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ）を混入した過飽和の NH_4Cl 水溶液からの樹枝状結晶成長速度 v と過飽和度 σ の関係を、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ の重量濃度 C_i をパラメータとして得られたのが図1である。ここで、黒く三角をぬりつぶしている測定点は tip-splitting を生じている場合である。図1より、界面活性剤の含有量 C_i を増やすことにより、成長速度 v は抑えられ、 $C_i = 0$ のときよりも曲線はより直線的になり、 v のより小さいところで、tip-splitting を生ずるようになる。

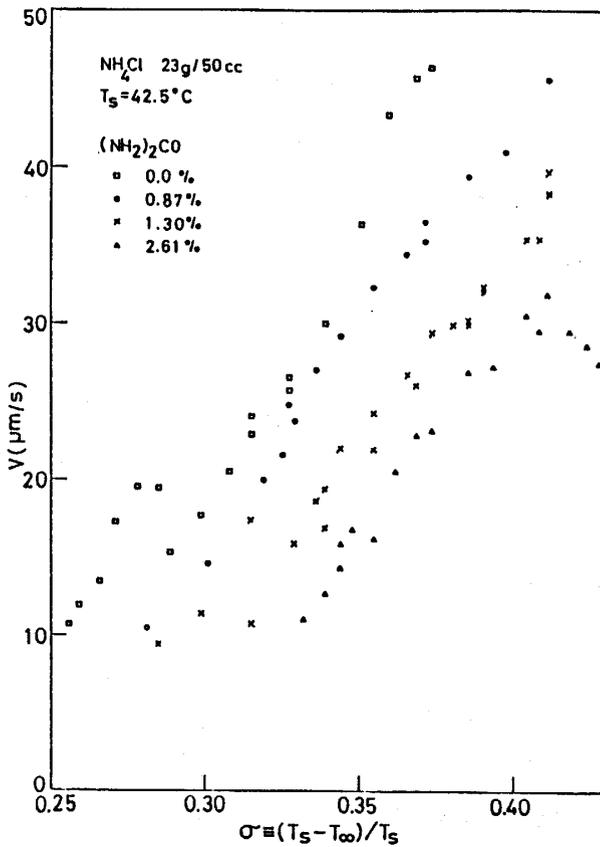


図 1

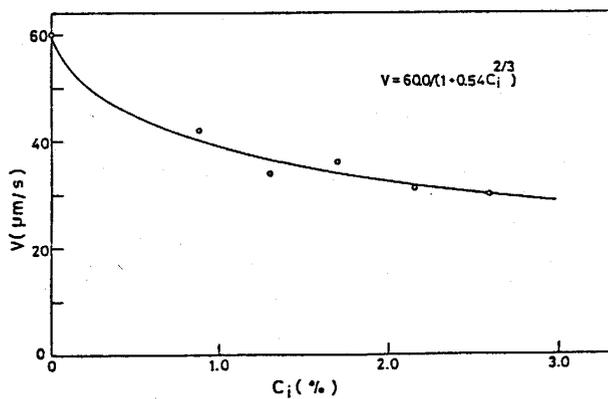


図 2

C_i は結晶界面の表面張力 r に影響を与えるものと思われるが、 $\sigma = \text{const.}$ の場合 $v \propto r^{-1/3}$ 及び $r = r_0(1 + C_i^{2/3})$ と仮定すると、 $\alpha = 0.54$ となる。これから、 $v = v_0 / (1 + \alpha C_i^{2/3})$ を図2の実線で示す。 α は、界面活性剤分子1個が附着したときの表面エネルギーに比例する。

(3) 過飽和度と結晶形態

図3に、過飽和度 σ を変化させたと

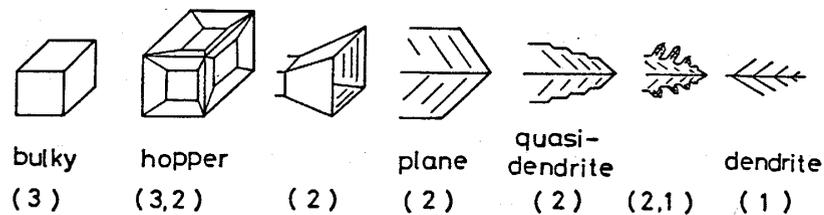


図 3

きの結晶形態の変化を示す。過飽和度 σ が大きくなるに従がい、結晶形態は、3 次元的結晶 (bulky crystal) から、2 次元的結晶 (hopper crystal) を経て、1 次元的結晶 (dendrite) に変化していく。結晶の成長過程とは、過飽和度 (非平衡度) の解消過程であり、出来るだけ遠く、結晶はそれを解消する様に形態を決めていると思われる。形態的に3 次元的であるよりも、1 次元的である方が、結晶化速度が速いであろうという直感と、dendrite がより成長速度が速く、結晶化量が大きいという事実は、対応が感じられる。

(4) tip-splitting

図 4 に、tip-splitting の概略図と、その間隔 λ と過飽和度 σ との関係を示す。NH₄Cl dendrite の場合、過飽和度が小さいところでは、 $\langle 100 \rangle$ 方向に成長するが、ある過飽和度以上になると $\langle 110 \rangle$ 方向の横枝が成長し始め、 $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 110 \rangle$ 方向で limit-cycle を行なう。横枝が出るということは、表面張力を打ち破った (不安定が生じた) ことであるが、NH₄Cl 結晶の

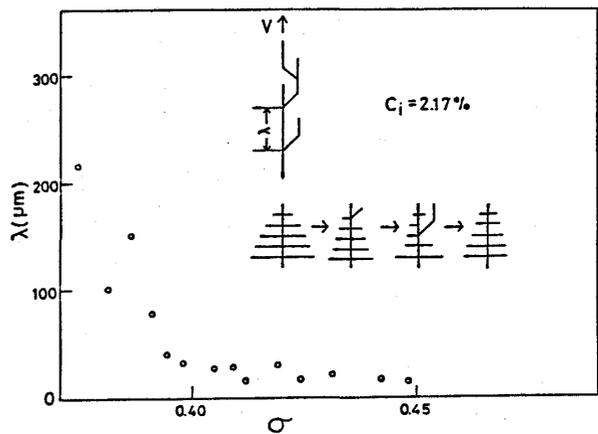


図 4

成長方向を考慮すると、表面張力には $r_{\langle 100 \rangle}$ 、 $r_{\langle 110 \rangle}$ 、 $r_{\langle 111 \rangle}$ の 3 種類がある為、過飽和度を大きくしていくと、 $\langle 100 \rangle$ 方向より成長速度の速い $\langle 110 \rangle$ 方向に成長が転移することは予想され得る。

$\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 110 \rangle$ 方向の間で、成長方向が交番して、ある種の limit-cycle を行なっているとき、さらに過飽和度を大きくすると、この過程が蛇行しながら生じる。このことは、もう 1 つの周波数が現われたと考えられ、chaos との対応で興味深い。さらに、過飽和度を大きくすると、当然、 $\langle 110 \rangle$ 方向に成長する dendrite になる。

[参考文献]

- 1) S.-K. Chan, H.-H. Reimer and M. Kahlweit, J. Cryst. Growth, 32 (1976) 303.
- 2) 山田安定氏の御教示による。
- 3) M.E. Glicksman, R.J. Schaefer and J.D. Ayers, Met. Trans. A, 7A (1976) 1747.