

NH₄Cl 水溶液中の樹枝状結晶の DBM (dense-branching morphology)

九大・教養 本庄春雄、太田正之輔

[1] はじめに

結晶成長は濃度場や温度場などの拡散場が造る形態形成であり、拡散場である環境相の違いによって気相成長、溶液成長、融液成長などに分けて議論される。拡散場に從がって拡散してきた粒子は結晶に取り込まれ、さらに結晶界面で動き回り（表面拡散）、吸着や離脱を行う。これらの素過程のうちどれが重要な律速過程であるかによって成長形態が異なる。成長形態を決めるパラメーター σ は熱力学的な平衡状態からのずれを表わす過飽和度や過冷却度である。一般に、 σ が大きいと、樹枝状結晶（デンドライト）となる。樹枝状結晶は主幹に対して側枝が出て、さらにその側枝から次の側枝が出ている形態である。側枝は主幹が不安定化して出来たものであるが、その方向は結晶の対称性から決まる。

一方、拡散場が造る形態形成は結晶成長だけでなく、粘性の異なる2流体界面が造る viscous-finger¹⁾、電界析出²⁾、バクテリアが造るコロニー³⁾などがある。これらは圧力場（速度場）、静電ポテンシャル、養分が拡散場になっている。

これらの系が現す形態形成は形態の異方性の強さ ε が重要なパラメーターになっている。 ε がゼロの場合は形態はランダムに分岐し、比較的、隙間のあるフラクタルになる。 ε が大きいと樹枝状になり、その中間で、ランダムに分岐するが非常に密な成長で成長界面の崩落線が安定である dense branching morphology (DBM) が存在する。この DBM の界面安定性に関しては今までいくつかのモデルが提案されてきたが⁴⁾、未解決と思われる。

過飽和の NH₄Cl 水溶液から結晶を成長させると、ある σ の範囲で DBM 成長することが確認された⁵⁾。そこで、この成長形態に関して界面安定性を調べるためいくつかの物理量を測定したので報告する⁶⁾。

[2] 実験と結果

実験装置を図1に示す。水溶液からの成長は普通は温度を一定にして濃度を変えて測定するが、今回は、濃度を一定にして温度を変えることにより σ を変えた。成長セルは 13 mm x 53 mm x 0.3 mm の薄い空間である。過飽和の NH₄Cl 水溶液から結晶を成長させると、比較的小さな σ でも樹枝状結晶となる。NH₄Cl は4回対称性を有する。 σ を大きくしていくと主幹の方向が $\langle 100 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ と転移する。特徴的なことは、 $\langle 100 \rangle$ 成長から $\langle 110 \rangle$ 成長に転移するとき、 σ の違いにより様々な形態が現れ、 $\langle 100 \rangle$ 成長と $\langle 110 \rangle$ 成長が混在する領域がある。この成長形態（図2： $\sigma = 0.0511$ ）はランダムに側枝を出し、成長界面の崩落線が安定に保たれていて、前述の DBM に相当すると考えられる。この崩落線の成長速度 v と σ の関係を図3に示す。図3において、normal dendriteと書いてある領域が普通の樹枝状結晶成長

領域で、tip-splittingと書いてある領域が先端分岐を行う領域である。この先端分岐領域の比較的 σ が大きいところでDBMが観察される。測定された σ は0.0511, 0.0532, 0.0574, 0.0614の4点である。

[3] 議論

まず最初に、先端間の距離はほぼ拡散長 $\lambda = 2D/v \sim$ 数十 μm になっている。ここで、 D は NH_4Cl の水に対する拡散係数で $2.6 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ である。つまり、各樹枝状結晶は互いに隣の樹枝状結晶とは独立に先端分岐を繰り返しながら成長をしている。

DBMの特徴の1つは界面安定性にある。各結晶先端が相関なく成長しているならば、界面形態は1次元のrandom walk的になりそろそろ必要はない。別の表現をすれば、界面の荒さを表すハースト指数 H は0.5である。しかし、図2からも判るように界面が揃い、 H をbox counting法から求めると1になる。この界面安定性は図3から次のように考察される。 σ が大きいと v が小さくなるわけだから安定化の作用が働くと考えられる。一種の負性抵抗みたいなものである。仮に、局所的にある界面が突出したとすれば濃度の集中が起こりその局所的な σ が大きくなる。図3はそういう状況ではその v は小さくなることを示している。このことは実際の成長様式では先端分岐の頻度が多くなり、多くの結晶先端で濃度の奪い合いが生じることを示している。そのうち、後方の界面が追いつき結果として界面が安定化される。つまり、DBMの界面安定性は局所的に決められていると考えられる。

[5] 結論

過飽和の NH_4Cl 水溶液からの成長で $\langle 100 \rangle$ 成長から $\langle 110 \rangle$ 成長に遷移する領域でDBMが観察された。各主幹は $\langle 110 \rangle$ 方向の枝をランダムに成長させ分岐し、それが $\langle 100 \rangle$ 方向に変化して先端数を増やす。それらの結晶先端で造る界面は安定となる。この界面速度は過飽和度とともに減少し、界面安定性はこのことに起因する。

[参考文献]

- 1) E. Ben-Jacob, G. Deutscher, P. Garik, N. D. Goldenfeld and Y. Lareah, Phys. Rev. Lett. 57, 1903 (1986).
- 2) Y. Sawada, A. Dougherty and J. P. Gollub, Phys. Rev. Lett. 56, 1260 (1986).
- 3) H. Fujikawa and M. Matsushita, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 3875 (1989).
- 4) 例えば、J. R. Melrose, D. B. Hibbert and R. C. Ball, Phys. Rev. Lett. 65, 3009 (1990).
- 5) E. Raz, S. G. Lipson and E. Ben-Jacob, J. Cryst. Growth 108, 637 (1991).
- 6) H. Honjo and S. Ohta, Phys. Rev. A (1992) (to be published).

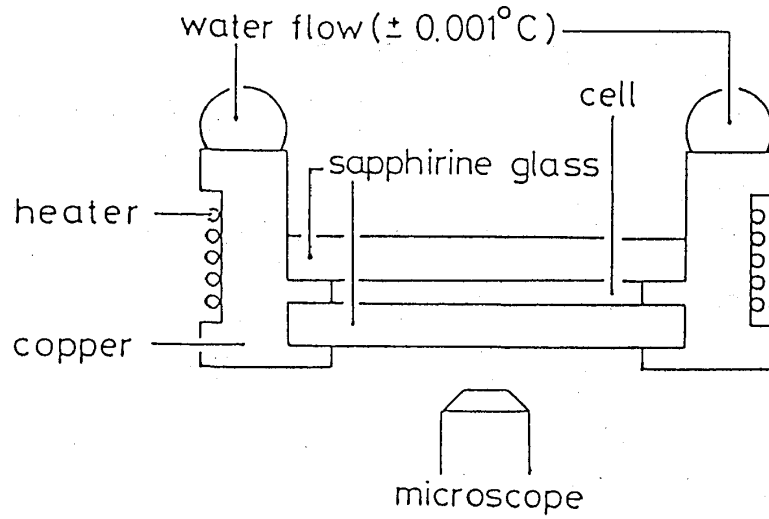


図 1

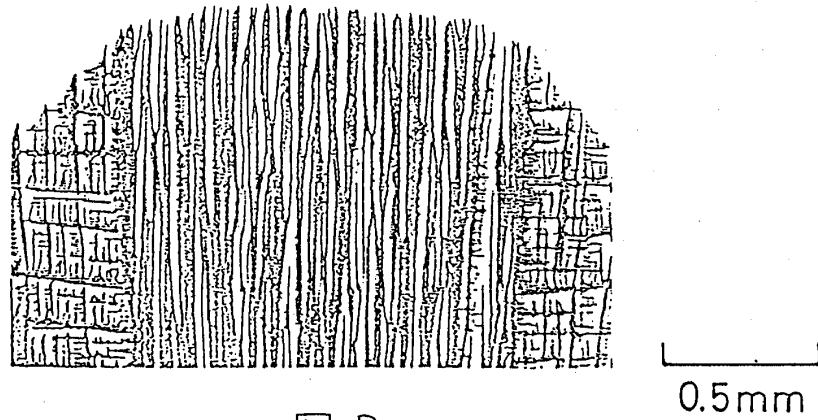


図 2

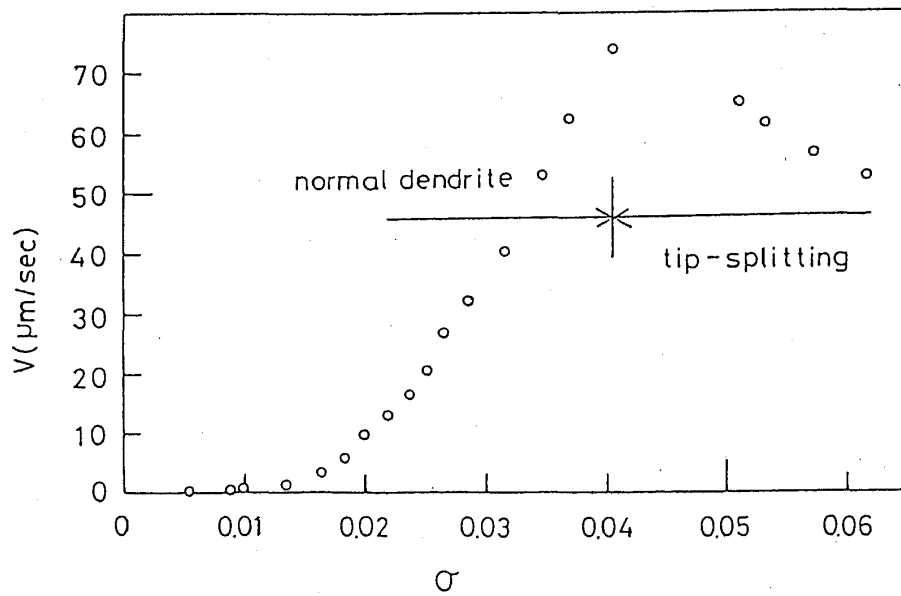


図 3