

# 圧力制御による結晶成長に関する研究

1 9 9 7

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第99号

# 目 次

第 1 章 研究概要及び構成 .....	1
ABSTRACT .....	1
1.1 はじめに (研究の動機と経緯) .....	1
1.2 研究概要 .....	2
1.3 研究グループの構成員 .....	2
1.4 執筆担当 .....	2
1.5 謝辞 .....	2
第 2 章 基礎的事項 .....	3
2.1 圧力制御結晶成長のイメージ .....	3
2.2 使用可能な圧力範囲 .....	3
2.3 圧力と温度の伝播時間 .....	4
2.4 溶解度の圧力依存性 .....	4
2.5 過飽和度の圧力係数 .....	4
2.6 断熱圧縮による発熱 .....	5
第 3 章 ダイヤモンド・アンビル・セル .....	6
3.1 高倍率顕微鏡観察用ダイヤモンドアンビルセル .....	6
3.2 ダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力ジャンプ実験 .....	7
3.3 ダイヤモンドアンビルセルを用いた結晶成長実験の問題点 .....	8
第 4 章 圧力制御結晶成長のための装置と技術 .....	9
4.1 油圧式光学圧力セル .....	9
4.2 圧力制御機構と観察系 (地上実験用) .....	9
4.3 小型ロケットを用いた微小重力実験用装置 .....	9
4.4 航空機実験用圧力ジャンプ装置 .....	11
第 5 章 圧力下の溶解度測定技術 .....	14
5.1 はじめに .....	14
5.2 高圧溶解度のその場測定の原理 .....	14
5.3 装置構成 .....	15
5.4 塩化アンモニウムの高圧溶解度の測定 .....	16
5.5 誤差の評価 .....	18
第 6 章 圧力上昇に伴う結晶形態の変化 .....	20
6.1 はじめに .....	20
6.2 実験方法 .....	20
6.3 近似的平衡形の圧力依存性 .....	20
6.4 界面自由エネルギーの異方性の圧力依存性 .....	22
6.5 界面自由エネルギーの異方性の変化の機構 .....	22

第7章 結晶成長と結びついた固相転移の機構の研究 .....	24
7.1 はじめに .....	24
7.2 NaCl型構造とCsCl型構造間の転移の挙動 .....	24
7.3 転移機構 .....	25
第8章 アモルファス氷の圧力効果 .....	27
8.1 はじめに .....	27
8.2 実験 .....	27
8.3 結果と考察 .....	30
第9章 圧力変化による結晶成長の高速制御の実証 .....	32
9.1 樹枝状結晶の成長速度の瞬時操作 .....	32
9.2 圧力ジャンプ時の温度変化 .....	33
第10章 樹枝状成長に対する重力の影響 .....	34
10.1 はじめに .....	34
10.2 実験方法 .....	34
10.3 重力の効果と対流パターン .....	36
10.4 微小重力実験と地上実験の違いについての合理的な説明 .....	39
10.5 成長速度の定量的な比較と議論 .....	39
10.6 結論 .....	40
第11章 微小重力実験による樹枝状成長拡散理論の検証 .....	41
11.1 はじめに .....	41
11.2 実験方法 .....	42
11.3 主枝先端付近の拡散場解析 .....	43
11.4 考察 .....	45
11.5 結論 .....	45
第12章 圧力ジャンプに対する微小重力の効果 .....	47
12.1 はじめに .....	47
12.2 実験方法 .....	47
12.3 圧力ジャンプに伴う液体試料中の対流挙動 .....	47
12.4 まとめ .....	50
第13章 残された問題と将来展望 .....	51
第14章 研究成果 .....	52
14.1 発表論文 .....	52
14.2 特許出願 .....	52
14.3 受賞・表彰等 .....	52

## 第1章 研究概要及び構成

### ABSTRACT

This research project aims to establish a technique for crystal growth using pressure as a principal control parameter for changing growth conditions, and, combining it with a microgravity condition, to develop a novel process for material fabrication. In general, since the solubility of materials depends on pressure, it is possible to control a supersaturated condition for crystal growth by changing pressure. In such a method the system supersaturation can be set far more quickly and uniformly due to characteristics of pressure in fluids than in a usual method of temperature control. These characteristics of pressure are quite advantageous for controlling conditions of crystal growth. On the other hand, even if a crystal grows in a solution whose supersaturation is initially uniform, the crystal growth induces convection under gravity because the growth produces density nonuniformity through making a concentration distribution around the crystal. This convection often makes the process complex and uncontrollable. Therefore, in order to take full advantage of the merits of the method of changing pressure, a microgravity condition is indispensable.

In this project, we have developed instruments and techniques for the method of using pressure as a principal control parameter for crystal growth, and have applied them mostly to fundamental studies of crystal growth under gravity and in microgravity. Main achievements of this projects are summarized as follows. A technique of high definition optical microscopy for in situ observations of crystal growth under pressure using a diamond anvil cell has been elaborated and applied to studies of solution growth; effects of pressure on crystal morphology have been studied; a pressure induced phase transition in a single crystal has been investigated combined with crystal growth in a solution, where new observations relevant to mechanism of the transition has been obtained. The properties of high pressure ice, which

is relevant to properties of high pressure aqueous solutions, have been investigated. Dynamic pressure control has been applied to studies of dendritic growth, where quick change of growth velocity of a crystal has been successfully performed. The growth of dendrites driven by pressure has been investigated both under gravity and in microgravity, where effects of gravity on the growth have been clarified and a theory on diffusion field for dendritic growth has been quantitatively checked based on the experiment in microgravity.

### 1. 1 はじめに(研究の動機と経緯)

本研究は、圧力を主たる制御変数とする新しい結晶成長の手法(圧力制御法と呼ぶ)を確立し、材料創製のための新手法の開発を目指すものである。本報告書の前書きにかえて、この研究プロジェクトを行うに至った経緯を簡単に述べる。我々は、本研究の開始に先立って、ダイヤモンドアンビルセルを用いて、圧力制御法により結晶成長を行い、その過程を顕微鏡下で直接観察するという技術を開発していた。方法のユニークさと装置が比較的小型であることから、我々の圧力制御法による結晶成長が、微小重力環境を利用した実験テーマのひとつとして注目されるようになった。後に詳述するが、一般的に言って、微小重力環境は結晶成長の研究のためには極めて有用なものである。何故なら、結晶成長現象は、その本性として環境相に密度分布を作り出すので、重力下では対流の発生が避けられず、そのため多くの場合、成長条件が致命的に乱されてしまうからである。特に、我々が目指す圧力制御法では、操作が高速にできることと、もし対流が抑えられるなら非常に高い均一性で系の条件が設定できるという、他の方法にはない大きな特長があり、これらの点が微小重力利用と非常に相性が良い。そこで、圧力制御と微小重力という、一見無関係に見える二つのキーワードを結びつけた、本研究が開始に至ったわけである。

本研究プロジェクトが開始するのと時を同じくして、宇宙開発事業団の主宰による宇宙環境利用フロンティア共同研究が始まった。無機材質研究所は、その

中でセラミックス材料コアの研究とりまとめ機関として参加し、そのサブテーマのひとつとして「圧力制御による結晶成長」が行われることになった。本研究の成果のかなりの部分は、このフロンティア共同研究に参加することにより他の参加機関と共同し、また、宇宙開発事業団が提供する微小重力実験機会を利用することにより成し遂げられたものである。

本報告書は次のような構成になっている。圧力制御結晶成長のための(主に熱力学的な)基礎事項を述べた第2章に続き、第3～5章において技術開発に関する事項、第6～8章に高圧力を利用した結晶成長とその関連研究、第9～12章が微小重力実験に関わる研究結果が述べられている。

## 1. 2 研究概要

本研究は、従来積極的に用いられてこなかった圧力を主たる制御変数とする、新しい結晶成長の手法を確立し、これを微小重力環境の特長と結び付けることにより、材料創製のための新手法の開発を目指すものである。一般に、物質の溶解度は圧力に依存するので、溶液の圧力を変化することにより過飽和状態を作り出し結晶成長を行なうことができる。圧力を過飽和度制御の変数として用いる方法では、流体中における静水圧性と、圧力伝達の高速度から、均一な過飽和度の状態を高速に設定することができる。即ち、圧力を用いれば、従来の温度等を変化させる方法ではなしえない、結晶成長条件の精密な制御が可能である。一方、均一過飽和度の状態を初期条件として結晶成長が進むときでも、成長に伴って結晶の周りに濃度拡散場が自律形成されていくので、重力下では、この濃度差に起因する密度対流が発生し、結晶成長条件を大きく乱すことになる。従って、上記の圧力制御法の利点は、重力下では生かすことができない。しかしながら、密度対流の発生を抑ええることができる微小重力下で圧力制御法を行なうなら、理想的な結晶成長条件制御ができるであろう。

本研究では、圧力制御法の技術開発、それを用いた基礎研究と応用の模索、及び、微小重力への適用を、研究の全期間を通した目標とした。技術開発の成果としては、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高倍率顕微鏡その場観察のための技術の洗練、油圧式光学圧力セルの開発とそれを応用した圧力制御による高速な結

晶成長技術の実現がなされた。また、高圧下における溶解度の圧力依存性をその場測定するための新しい方法が開発された。基礎研究の成果としては、結晶形態に対する圧力効果の発見がなされた。また、圧力誘起固相転移の機構について、結晶成長現象を利用することにより新たな知見が得られた。また、本研究で主として対象とした水溶液の構造に関連する研究として、高圧氷の性質について調べた。圧力制御による高速な過飽和度制御は樹枝状結晶に対して応用され、高速な結晶成長速度の制御の実証、地上実験と微小重力実験の対照による重力効果の研究、微小重力実験による樹枝状成長拡散理論の検証がなされた。

## 1. 3 研究グループの構成員

- (1)常勤職員 沢田勉, 竹村謙一, 三島修
- (2)外来研究員 鈴木良尚

## 1. 4 執筆担当

- 第1章. 沢田勉
- 第2章. 沢田勉
- 第3章. 竹村謙一
- 第4章. 沢田勉
- 第5章. 沢田勉, 鈴木良尚
- 第6章. 沢田勉
- 第7章. 沢田勉
- 第8章. 三島修
- 第9～14章. 沢田勉

## 1. 5 謝辞

本研究の微小重力実験のうちロケット実験は宇宙開発事業団の行った小型ロケットTR-1Aの3号機実験としてなされたものである。また、航空機実験は宇宙環境利用フロンティア共同研究の一環として行われた。また、宇宙環境利用フロンティア共同研究におけるサブテーマ「圧力制御による結晶成長」の参加機関は岩手大学(代表:重松公司氏)、立命館大学(代表:谷口吉弘氏)、東北大学(代表:宮下哲氏)、日産自動車(株)(代表:川崎和憲氏)であり、事務局は宇宙環境利用推進センターである。これらの方々の協力がなければ、本研究の多くの部分は成り立たなかった。ここに記して、深く感謝します。

## 第2章 基礎的事項

### 2.1 圧力制御結晶成長のイメージ

例えば、溶液を冷却して過飽和状態にし、結晶を成長させることを考えてみる。溶液を外部から冷却するときには温度勾配ができる。また、結晶が成長し出すと、結晶周辺の溶液の濃度は低下し、遠方の溶液より(多くの場合)軽くなる。このとき重力があると浮力による対流が発生し、溶液はかき混ぜられることになる。この状況をFig. 2.1 <ケース1> に模式的に示した。ここで問題となるのは、温度勾配と対流の発生による条件の複雑化であり、このことによって、これらの問題がない場合に得られるであろう理想的な結晶からは、大きく歪んだ結晶ができてしまう。さらに、このように複雑な現象は理論的にも扱いが困難である。対流発生の問題は、微小重力条件を用いることで解決できるだろう (Fig. 2.1 <ケース2> )。他方、(外的要因による)温度勾配の発生は、冷却によって結晶成長条件を作る限り避けられない。そもそも熱伝導という現象は、多くの場合、我々が問題とする結晶成長現象に比べて無視できない遅い現象であり、温度変化で実験条件を制御すること自体に問題がある。そこで、温度の代わりに圧力を変化させる方法が考えられるわけである。

原理的には、温度を変える代わりに圧力を変えることでも過飽和状態をつくれる。液体の圧力は温度に比べると高速に、かつ、均一に変えることができるので、上記の温度勾配の問題の解決になるだろう。圧力により溶液の過飽和度を変える方法を、圧力制御法と呼ぶことにすれば、圧力制御法と微小重力の組合せで、新しい結晶成長技術を開発しよう。Fig. 2.1 <ケース4> に微小重力下で行う圧力制御結晶成長のイメージを示す。圧力制御法でも、地上で行う場合にはFig. 2.1 <ケース3> のように、対流により成長条件が乱されてしまう。

### 2.2 使用可能な圧力範囲

溶液からの結晶成長を制御するために使用可能な圧力の上限は、溶媒の固化圧力が目安になる。もっとも、溶液になっていることによって固化圧力は純粋溶媒のそれから少し変化する。幾つかの代表的な溶媒の室温における固化圧力をTable 2.1(文献<sup>1)</sup>)にまとめ

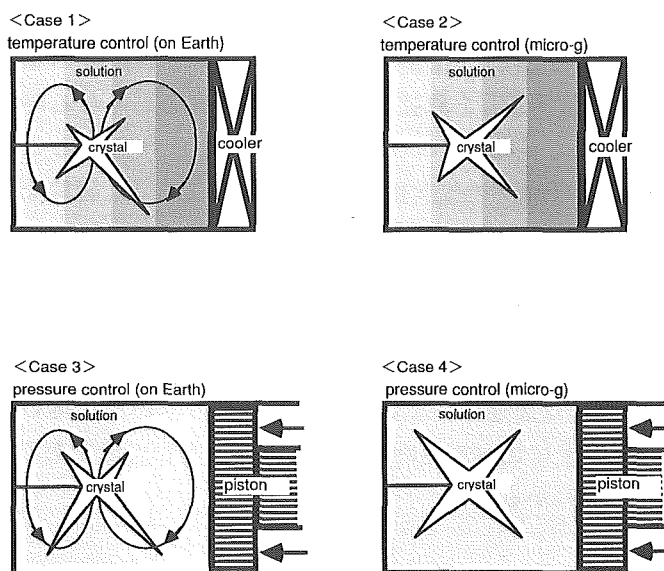


Fig.2.1 Comparison between a temperature-control and a pressure-control method. In Case 1 and 2, the supersaturation is set by cooling the system; nonuniformity of supersaturation arises due to temperature gradient. In Case 3 and 4, the supersaturation is set by compression; uniform supersaturation is initially set very quickly. In Case 1 and 3, growth occurs under gravity, where buoyancy driven convection is generated. Pressure controlled growth in microgravity (Case 4) gives the most isotropic condition for crystal growth.

Table2.1 Solidification pressures for solvents at room temperature<sup>1)</sup>

Solvent	Pressure (GPa)
water	1
ethanol	2
methanol	3
benzen	0.1
toluen	0.8
CCl <sub>4</sub>	0.2
CS <sub>2</sub>	1.3

た。オーダーとしては数GPa程度が最大圧力となる。

### 2.3 圧力と温度の伝播時間

溶液中に流れがないとき、圧力は弾性波として、温度は熱伝導により伝わり、その伝播機構が異なる。伝播距離をLとすると、圧力の伝播時間 $t_p$ は $L/c$ で与えられる。ここで、 $c$ は溶液中の音速である。温度の場合、伝播時間 $t_T$ を熱拡散の拡散長がLに等しくなる時間として見積もれば $t_T=L^2/4D$ で与えられる。ここで、 $D$ は溶液の熱拡散係数(温度伝導率)である。純粋な水に対して $t_p$ 、 $t_T$ を見積もれば、 $c=1.5\times 10^3\text{m/s}$ 、 $D=1.4\times 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$ であるので、 $L=1\text{mm}$ のとき、 $t_p=0.7\times 10^{-6}\text{s}$ 、 $t_T=1.8\text{s}$ となり、 $L=1\text{cm}$ のとき $t_p=7\times 10^{-6}\text{s}$ 、 $t_T=180\text{s}$ となる。距離が長くなれば温度の伝播時間(緩和時間)は急速に長くなる。これらより、圧力を用いれば温度に比べて極めて高速な条件制御が可能であることがわかる。

### 2.4 溶解度の圧力依存性

溶解度の圧力依存性は

$$ds/dP=(v_s-v_L)/\{RT(\partial \ln(\gamma s)/\partial s)_{P,T}\} \quad (2-1)$$

によって与えられる。ここで、 $s$ は溶液の濃度、 $v_s$ は結晶のモル体積、 $v_L$ は溶質の部分モル体積、 $\gamma$ は活動度係数である。分母は溶液の安定性から常に正であるので、結晶のモル体積が溶質の部分モル体積より小さい場合に、加圧により溶解度が減少する。高压での溶解度が測定されているものはあまり多くないが、水に対する幾つかの無機塩の溶解度については、文献<sup>2,3)</sup>にまとめられている。物質によって、圧力上昇に対し溶解度が増加するものと減少するものがあり興味深い。一方、大雑把に言って、無極性の有機物系では、溶解度は圧力の上昇と共に減少し、その変化は、水溶液系に比べてかなり大きくなる。

### 2.5 過飽和度の圧力係数

ある圧力で飽和濃度にある溶液の圧力を $\Delta P$ だけ上昇させたときの過飽和度 $\Delta \sigma$ は $\Delta \sigma/\Delta P=-d\ln s/dP$ で与えられるので、(2-1)式より

$$\Delta \sigma/\Delta P=(v_L-v_s)/RT \quad (2-2)$$

となる。ただし、ここで活動度係数 $\gamma$ の濃度依存性は無視できるとした。高压における溶解度データがない

場合でも、初期圧力を常圧とした場合の $\Delta \sigma/\Delta P$ は、常圧の密度データを用いて、(2-2)式より知ることができるはずである。Table 2.2に、いくつかの無機塩の水溶液について、(2-2)式により推算した、 $\Delta \sigma/\Delta P$ の値をまとめる。

Table 2.2  $\Delta \sigma/\Delta P$  for several salts in aqueous solutions.

Salts	$\Delta \sigma/\Delta P$ (%/10MPa)
AgNO <sub>3</sub>	1.4
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 8.8
CdI <sub>2</sub>	17
CsCl	3.0
CsNO <sub>3</sub>	8.5
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34
HgCl <sub>2</sub>	3.9
KBr	- 0.6
KBrO <sub>3</sub>	0.7
KCl	- 1.6
KClO <sub>3</sub>	- 2.3
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	3.1
KHCO <sub>3</sub>	1.3
KH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 2.8
KI	3.4
KIO <sub>3</sub>	- 2.0
KMnO <sub>4</sub>	- 0.5
KNCS	2.3
KNO <sub>3</sub>	- 0.6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 2.6
NaCl	- 1.2
NaNO <sub>2</sub>	1.9
NaNO <sub>3</sub>	0.1
NH <sub>4</sub> Br	3.6
NH <sub>4</sub> Cl	2.3
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	2.8
NH <sub>4</sub> NCS	1.0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13
RbBr	2.0
RbCl	- 1.3
RbI	3.6
RbNO <sub>3</sub>	6.0
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.4
TiNO <sub>3</sub>	4.1
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 2.9

## 2.6 断熱圧縮による発熱

物質の圧力を断熱的に $\Delta P$ だけ上昇させたときの温度の上昇 $\Delta T$ は

$$\Delta T = (\alpha V / C_p) T \Delta P \quad (2-3)$$

で与えられる。ここに、 $\alpha$ は定圧膨張率、 $V$ は体積、 $C_p$ はその体積を占める物体の定圧熱容量である。温度 $25^\circ\text{C}$ 、 $\Delta P$ を $10\text{MPa}$ として、水について $\Delta T$ を見積もると、約 $0.18^\circ\text{C}$ の上昇となる。エタノールの場合は主に水より定圧膨張率が大きいことに起因して約 $1.9^\circ\text{C}$ と上昇量は一桁大きくなる。もっとも加圧操作に時間

がかかるので、実際の温度上昇はこれよりも小幅にとどまるであろうが、特に、有機溶媒を用いるときは圧力変化に伴なう温度変化が無視しえない可能性に注意しなければならないであろう。

### 参考文献

- 1) 蒔田薫, 西原正男編著, "高压流体技術", p89, (丸善, 1992)
- 2) 鈴木啓三著, "水および水溶液", p194, (共立出版, 1980)
- 3) S. Sawamura, Netsu Bussei 7, 36 (1993).



### 第3章 ダイヤモンド・アンビル・セル

#### 3.1 高倍率顕微鏡観察用

##### ダイヤモンドアンビルセル

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)はコンパクトな圧力発生装置であり、透明なダイヤモンドを通して高圧下の試料が目で見えるというすぐれた特徴をもっている。コンパクトであるために顕微鏡の試料ステージにもものせることができ、高圧下での顕微鏡観察には非常に適した装置といえる。われわれはこうしたDACの特徴を生かし、高圧下での溶液からの結晶成長実験を行うために高倍率顕微鏡観察用ダイヤモンドアンビルセルを開発した。1960年代に生まれたDACは、X線回折・ラマン散乱・光吸収、等さまざまな研究に使われてきたが、これまで本格的に顕微鏡観察を指向したものはなかった。高倍率顕微鏡観察用に最適化されたDACができれば、幅広い分野に応用されていくものと思われる。

高倍率顕微鏡観察をめざす時にまず障害となるのは作動距離の制約である。顕微鏡用の対物レンズは高倍率(高分解能)になるほど開口数が大きく作動距離が短い。しかしDACの構造上、作動距離には制約がある。短い作動距離に対応しようとするDACの強度が下がり、圧力が出せない。われわれは市販の超長作動距離対物レンズのうち作動距離が6 mm以上あるものを選択し、それに合わせてDACを設計した。対物レンズ単体の倍率としては最高40倍が確保された。顕微鏡観察を行う場合、試料の照明方法も重要な問題である。透明な結晶の観察には透過照明が必要となり、観察側とのマッチングを得るためには、照明光を対物レンズと同じ開口数の集光レンズで集光して試料にあてる必要がある。このためには観察光路にそったDACの構造が対称形をしていることが望ましい。

以上の考慮のもとに開発したDACをFig. 3. 1に示す。このDACは蝶番でつながれた2枚の板でダイヤモンドをはさみこみ加圧する方式をとっており、観察部分のセルの厚みが約25mmと薄いことが特徴である。2個のダイヤモンドアンビル(A)はそれぞれ十分な開口角をもったタングステンカーバイド製の受け皿(B)に固定されており、下側の受け皿とボディは対物レンズの形状にあわせてぎりぎりまで肉をとってある(このDACは倒立型顕微鏡での使用にあわせてあるため対

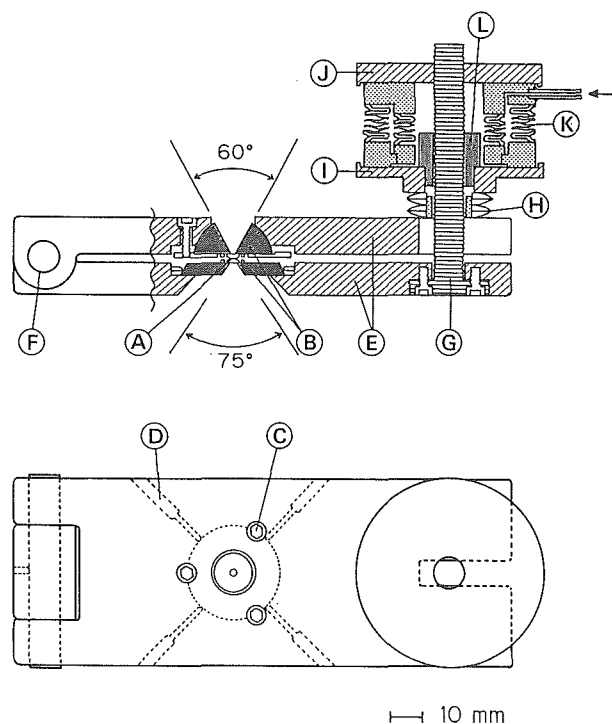


Fig.3.1 The diamond-anvil cell for microscopic observations. (A) diamond anvils, (B) tilting diamond mount hemisphere (upper) and translating mount plate (lower), (C) tilting screws, (D) translating screws, (E) cell body, (F) pivot, (G) pole screw, (H) Belleville spring washers, (I) moving saucer, (J) fixing cap, (K) bellows, and (L) clamp nut. Oil is introduced into bellows (K) through a stainless-steel pipe of 3 mm o.d. x 1 mm i.d. as indicated by an arrow.

物レンズはDACの下面から試料をのぞきこむ)。加圧はベローズ(K)に油圧を送り込むか、クランプナット(L)を締め込むことで行なう。

高倍率顕微鏡観察を行う上で次に問題となるのは、ダイヤモンド窓による収差である。Fig. 3. 2に示すようにダイヤモンド(屈折率2.42)を通して試料を観察した場合、高角側に向かう光線ほど屈折によって見かけの試料位置がずれる。すなわち開口数が大きい対物レンズほど収差がはげしくなって像がぼけることになる。収差の大きさはダイヤモンドの厚さに依存する。

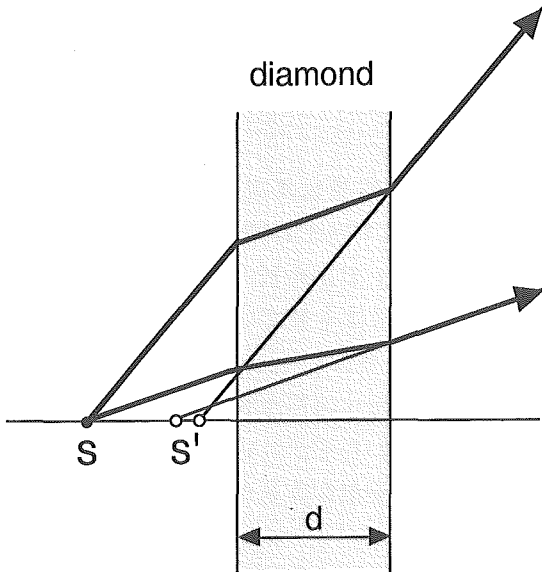


Fig.3.2 Aberration induced by a diamond window. The apparent position of the sample shifts from S to S' when viewed through a diamond window with thickness d. The shift is larger for light rays going to higher angles, and is dependent upon the thickness of the diamond.

市販の対物レンズには、試料台としてよく使われるスライドガラスに合わせた収差補正がほどこされたものが多い。われわれは石英ガラス(屈折率1.46)用に収差補正された対物レンズをダイヤモンド窓に使った場合の収差を見積もった。ダイヤモンドと石英ガラスの屈折率の差を考慮すると、厚さ1.5mmの石英ガラス用に収差補正されたレンズに対しては、厚さ1.7mmのダイヤモンドが最小の収差を与えることがわかった。ダイヤモンドの厚さをこの値に設定することにより、最適な高倍率顕微鏡観察ができるようになった。詳細は文献<sup>9)</sup>を参照されたい。

### 3.2 ダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力ジャンプ実験

結晶の成長形におよぼす圧力効果を見るために、圧力をジャンプさせる実験を行った。圧力ジャンプはDACのベローズに加える油圧を電磁弁によって瞬間的に変化させることにより行った。1 GPaの圧力を発生させるのに必要な油圧は10気圧程度であった。ガスケット(Inconel X750, 厚さ0.20mm, 穴径0.60mm)に水とルビー小片を封入し、圧力をルビー蛍光法により60msec間隔で測定した。Fig. 3.3に圧力ジャンプの例を示す。昇圧ジャンプ(R40)では圧力が300MPaから600MPaへ約1秒のうちに変化した。しかしジャンプ

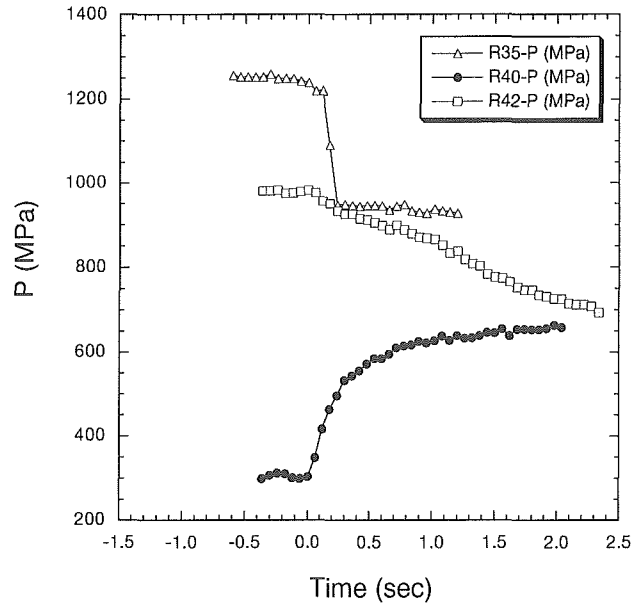


Fig.3.3 Examples of pressure jump with a diamond-anvil cell coupled with a hand pump and an electromagnetic valve. Pressure in the gasket is measured by the ruby fluorescence method with a photodiode array at intervals of 60 msec. The time of the pressure jump is set to zero for each run.

後も圧力がわずかに( $\sim 50$ MPa/sec)上昇していくことがわかる。これはガスケットが時間の遅れをともなつてゆっくり変形していくためと思われる。高い圧力からの減圧ジャンプ(R35)では、圧力は1250MPaから950MPaへ約0.2秒のうちに変化している。減圧時にはガスケットが塑性変形せず、荷重変化に応じた弾性的形状回復が起こるために、高速応答が可能になると考えられる。一方同じ減圧ジャンプでも、初期圧力が低くジャンプ量が少ない場合には必ずしも応答は速くない(R42)。荷重とその変化量が少ない場合には、ガスケット以外にDACのボディおよびベルヴィルワッシャー(=板バネ, Fig. 3.1(H))の弾性的形状回復による荷重変化の吸収の比率が大きく、試料室内の圧力が荷重変化に素直に応答しないのではなかろうか。なおガスケット材としてInconel X750のかわりに鉛や真鍮などやわらかい金属を使った実験も試みたが、結果は基本的に同じであった。

以上の結果よりDACによる圧力ジャンプ実験の問題点が明らかになった。

#### 1. 圧力ジャンプ速度の限界

昇圧時には荷重変化(油圧変化)に対するガスケットの

変形速度が律速となって、圧力ジャンプ速度の限界が生じる。現在のDACの構成では圧力変化におよそ1秒かかる。

## 2. 減圧時の圧力設定のむずかしさと試料溶液のもれ出し

減圧時にはガスケットの変形が少ないので昇圧時にくらべ速い応答が可能である。しかしガスケットの変形が少ないために、少しの荷重変化で大きな圧力降下が起き、目的の圧力へ減圧させることが非常にむずかしい。また低圧になると試料溶液がガスケットとダイヤモンドの間からもれだして溶液濃度が変化する。このために溶液からの定量的な成長実験が不可能になる。また再現性よく昇圧/減圧を繰り返すことも困難である。

これらの問題は、金属ガスケットの塑性変形を利用して試料室に圧力を封じ込めるDACの原理的問題であるため、金属ガスケットを使う限りは解決できない。そこでわれわれは金属以外の弾性変形する素材もDACのガスケット材として使えるのではないかと考えていくつかの材料を試験した。テストしたのは、ゴム(バイトン)、テフロン、p-BN、超弾性合金(Ti-Ni合金)である。それぞれの材料は厚さ0.4-1.0mmの板状であり、これを金属ガスケットと同じ大きさに切りだし、0.4-0.7mmの穴をあけてガスケットとした。ダイヤモンドアンビルは先端1.0mmのものを使用した。各種ガスケットに水とルビーを封入し、圧力発生効率と加圧/減圧過程でのヒステリシスを調べた。

ゴムは柔らかすぎてほとんど圧力がでなかった。テフロンでは150MPa程度の圧力が出たが塑性変形ですぐに薄くなった。p-BNはもろすぎて10MPa以下の圧力でばらばらになった。超弾性合金はInconel X750など他の金属ガスケットと同じように圧力が出せるが、やはり塑性変形が防げなかった。超弾性領域は100MPa以下ではないかと思われる。結論として、完全な弾性変形を示すガスケットは今回試した中にはみつからなかった。

## 3.3 ダイヤモンドアンビルセルを用いた結晶成長実験の問題点

DACを結晶成長実験に使う場合の問題点をまとめると次のようになる。

1. 水溶液からの結晶成長実験には溶液の固化圧力(=平均1GPa)以下の圧力領域が重要であるが、このような「低圧」ではルビー蛍光法による圧力の決定精度( $\pm 10$ MPa)は十分ではない。
2. DACでは金属ガスケットが塑性変形することによって圧力が発生・保持されるが、それゆえ減圧過程での圧力制御がむずかしい。
3. 減圧時に試料溶液がガスケットからもれ出して濃度が変化する。
4. ガスケットが塑性変形して薄くなるために同じ試料溶液を何回も加圧・減圧することができない。
5. 濃厚試料溶液中へガスケット材の金属が溶け出すことがあり、結晶成長に不純物としての悪影響を与える(注)。
6. ガスケットの塑性変形速度が圧力ジャンプ速度に限界を与える。

これらの弱点は金属ガスケットの塑性変形を利用して圧力発生を行うDACの原理的問題であり、現時点では良い解決方法が見つからない。しかし圧力の精度をそれほど必要としない実験、たとえば結晶の平衡形の観察や試行的実験にはDACは簡便で合理的な装置と言えるだろう。

(注)その後、白金-金合金(金5%)をガスケットとして使うことで、ガスケットの溶け出しの問題は解決した。

### 参考文献

- 1) K.Takemura, O.Shimomura, and T.Sawada, Rev. Sci. Instrum. 60, 3783(1989).

## 第4章 圧力制御結晶成長のための装置と技術

### 4.1 油圧式光学圧力セル

ダイヤモンドアンビルセルにおける圧力の操作性と圧力測定精度の問題を解決するために、我々は光学観察窓をもった油圧式の圧力セルを開発した。開発途上でいくつかのデザインのセルを試作したが、ここでは、最終的に到達した回転式の高圧セルについて述べる。尚、後に述べる微小重力実験のうちロケット実験に関しては、異なる専用のセルが用いられた。これについては、別途、節を改めて述べる。

Fig. 4.1にセルの構造を示す。セル本体の側面に、シリンダー軸に回転軸が直交するように左右回転軸足が設けられ、その一方の中心に、回転軸と同軸になるように高圧配管が固定されている。軸足は軸受けによって支えられており、鉛直面内で回転できる。高圧配管の他端は高圧回転継手に接続されている。この高圧回転継手は、回転軸の延長線上に高圧配管を取り付ける構造になっているが、これは市販されている高圧回転継手(Nova Swiss)を改造したもので、市販のものは回転軸に直交する方向に高圧配管を取り付けるようになっていた。高圧回転継手は油圧ポンプと高圧配管により繋がれる。試料を加圧して観察するとき

は、高圧容器の姿勢を好みの角度にし、クランプを締め固定する。この状態で光学窓(窓材は単結晶サファイアで、基板面はc面に一致。光学研磨を施し、セルの外側を向く面には無反射コーティングがなされている。)を通して顕微鏡で試料観察を行なう。また、加圧状態を保ったままで、状況に応じて高圧容器の角度をさまざまに変えて試料観察を継続することができる。従って、種となる結晶が内部セル内に接着剤等で固定されているときは、このような高圧容器の姿勢の変化により、重力の方向に対する相対的な結晶の向きを変えることができる。また、結晶が固定されていない場合は、結晶が視野から逃げないように高圧容器を横置きにして観察することになるが、このときは、高圧容器の上端を持ち一瞬傾け元の位置に戻すことにより、結晶を重力でずり落とし移動させることができる。セル本体は析出硬化型のステンレス鋼(SUS630, 硬度HRC~50)で作られており2000気圧の加圧状態での顕微鏡観察が問題なく行なえる(加圧状態でスムーズな回転操作が可能)。試料交換時にはセル本体を鉛直に立て、その状態で内部セルを交換する。このとき、作動油がこぼれ出すことがない。

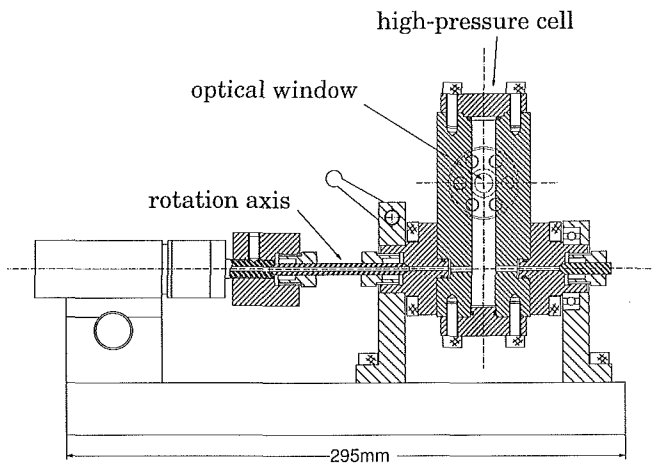


Fig.4.1 A rotatable optical pressure cell. The high-pressure cell can be rotated without releasing pressure. The maximum operation pressure is 2000 bar. The illustration shows the upright position. Optical observations can be performed at arbitrary angle with respect to the gravity vector.

### 4.2 圧力制御機構と観察系(地上実験用)

コンピュータ制御の電動加圧ポンプにより圧力をプログラマブルに制御する加圧系と、上記の光学圧力セルの中にある加圧試料の様子透過光による顕微鏡観察と光干渉計による干渉計測が同時にできるシステムを構築した。また、圧力セルの温度と干渉計全体の温度もプログラマブルに制御される。顕微鏡による観察画像は圧力値と温度値をスーパーインポーズしてビデオに録画される。より詳しいシステムの記述は次章で行う。

### 4.3 小型ロケットを用いた微小重力実験用装置

我々は、宇宙開発事業団の微小重力実験用小型ロケットTR-1Aを用いて、圧力制御による樹枝状結晶成長の実験を行った。実験装置は我々の仕様要求に基づいて宇宙開発事業団が開発したものである。ここでは、その装置の概要について述べる。実験結果については章を改めて述べる。

### 4. 3. 1 圧力セル

Fig. 4. 2上図に我々の圧力セルの構造を示す。基本構造としては、加圧室となるシリンダーの両端に高压熱電対(Nova Swiss社)と高压配管が接続されており、シリンダーの軸に直交するように観察のための光学窓が設けられている。光学窓は円盤型の単結晶サファイアであり、両基盤面をc軸に垂直にとり光学研磨し、その片面(外側の面)には無反射コーティングが施されている。圧力セルの材質は析出硬化型のステンレス鋼(SUS630)で硬度は $H_{rc}50$ 以上に焼入れ処理が施されている。圧力セルのサイズは約 $110 \times 45 \times 45$ mm、重量は約1.5kgである。この圧力セルの特徴は、加圧状態でも干渉計測に耐える品質の光学窓を持つこと、微小重力実験への適用を考慮して小型軽量化を図ったこと、および、次に述べる、内部セル方式にしたことである。

### 4. 3. 2 内部セル

この圧力セルでは、試料をセットした内部セルを加圧室に装着して使う方式をとった。その理由は、内部セルには特に強度は要求されないので、試料への汚染の心配の少ないガラスや樹脂等の材質を選んで使用することが可能となるからである。さらに、技術的には、試料の交換が容易になる、実験内容に応じた内部セルをデザインして使用できる、といった大きな利点もある。

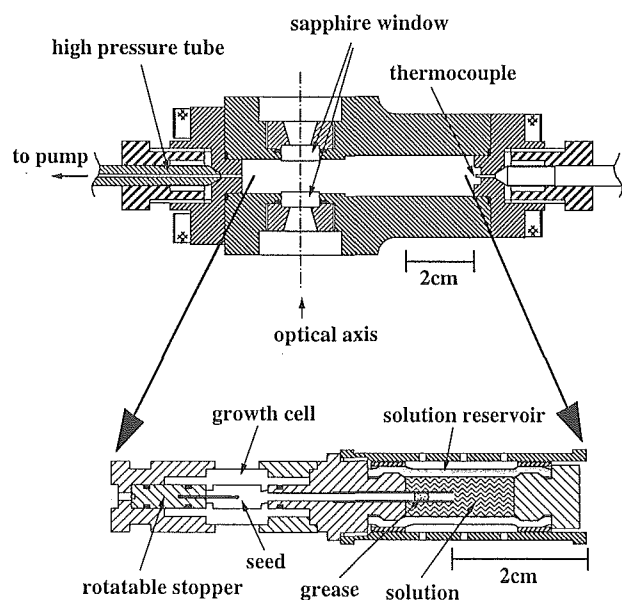


Fig.4.2 The upper drawing shows an optical pressure-cell. The lower drawing shows the cross section of an inner cell cut normally to the optical axis.

Fig. 4.2下図に光学軸方向から見た内部セルの断面図を示す。全長約70mmである。この図では内部セルは圧力セルに比して2倍に拡大して描かれている。内部セルは、石英ガラスで作られた光学セル(光軸方向の厚さ1.02mm、断面 $3 \times 7$  mmの試料空間)と柔軟なチューブ(フロンチューブ)で形成される溶液溜め(容積約0.3ml)が細管で連絡された構造を持つ。石英セル内には、先端に種結晶を接着した針(Pt/5%Au合金、先端径 $0.1 \phi$ 、根元径 $0.4 \phi$ )が挿入されている。種結晶としては、塩化アンモニウムの濃厚溶液を冷却して得られる樹枝状単結晶(長さ約0.5mm)を用いた。この針を固定した円柱状のテフロン栓は他端に溝を持ち、石英セルに差し込んだ状態で、小型のねじ回しで回転して種結晶の角度を調節することができる。試料調製の段階では、溶液は溶液溜めの中にのみ注入され、石英セルと細管には空気が入った状態になっており、種結晶は溶液から隔離されている。また、細管にはシリコン・グリースを少量詰めて水蒸気が石英セル内に侵入し種結晶を湿気させるのを防いでいる。

### 4. 3. 3 結晶成長の方法

以上の圧力セルと内部セルを用いて結晶成長実験を行なう手順は次のようなものである。まず、試料調製の済んだ内部セルを圧力セルの加圧室に装着し、加圧室に作動油を満す。外部の加圧ポンプにより高压配管を通じて、この作動油に圧力がかけられる。これにより、内部セルの溶液溜めチューブが変形し溶液に圧力が伝わる。溶液はシリコン・グリースのシールを破り、空気を押し縮めながら石英セル内に侵入する。この際、シリコン・グリースは細管内面に付着してとどまり、溶液中には混入しない。シリコン・グリースのブレークは0.2MPa以下で起こることを確認しており、作動油と内部セル内の差圧は0.1MPaを上回らないものと考えられ、差圧の発生は無視できる。結晶成長時の圧力は数十MPaに達するので、空気は最初の数百分の一の体積に収縮し、種結晶と溶液の接液が果たされる。実際には、空気の水に対する溶解度は圧力にほぼ比例して増加し、常圧で $1 \text{ cm}^3$ の体積を占める空気は10MPaでは1gの水に完全に溶解するほどの溶解度になるので、数十MPaの実験圧力では、最初石英セル内を占めていた空気は溶液中に溶解して消滅してしまう。このように、本方法では、最初の加圧操作により、種結晶と溶液の接触を行ない、それに引き続き、圧力を好みのパターンで変化させることにより、過飽和度の制御を行なう。

### 4. 3. 4 システム構成

Fig. 4. 3に装置の加圧系と光学系の基本構成を模式的に示す。まず、加圧系統であるが、一次の圧力源を小型の窒素ボンベ(充填初期圧力50kgf/cm<sup>2</sup>) (a)とし、このガス圧を加圧用電磁弁(c)と減圧用電磁弁(d)の開閉で調節しブーストポンプ(e)で100倍に増圧し油圧に変換する。この二次油圧が圧力セル(k)に加わる。次に、光学系はTR-1Aの共通実験装置<sup>12)</sup>として開発されたものであり、結晶形態観察と溶液濃度分布の干渉計測を目的としている。結晶形態観察のための光学系

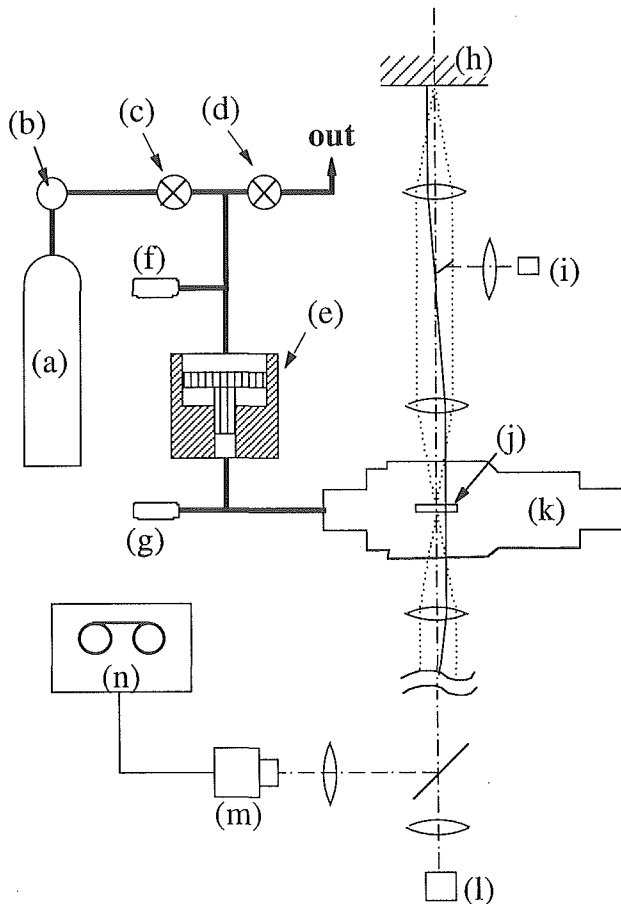


Fig.4. 3 The pressure circuit and the optical configuration of our experimental system. (a) nitrogen tank, (b) pressure regulator, (c) electric valve for compression, (d) electric valve for decompression, (e) booster-pump, (f) pressure sensor for gas, (g) pressure sensor for oil, (h) return mirror, (i) light-emitting diode, (j) growth cell of the inner cell, (k) optical pressure-cell, (l) laser diode, (m) CCD camera, (n) VCR. Paths of the reference and the test light are shown by the dotted and the solid lines, respectively.

は、発光ダイオード(i)を光源とした振幅変調顕微鏡を形成している。一方、干渉計の光学系は、ロケット打ち上げ時の振動に対する耐性を確保するために試験光と参照光が共通光路をとる構成になっている。光源であるレーザー・ダイオード(波長 $\lambda=680\text{nm}$ ) (l)を發した光は電場ベクトルの方向が互いに直交する二つの偏光、試験光と参照光、に分離された後、試験光は平行光束として、参照光は被検試料面上で一点に収束するように試料を通過し、リターン・ミラー(h)によって反射された後、試料を再度通過し、最終的に干渉させられて、CCDカメラ(m)に入る。Fig. 4. 3の中では、圧力セルとリターン・ミラーの間についてだけ試験光パスは実線で、参照光パスは点線で例示されている。この干渉計では、試験光が二度溶液を通過するので、得られる干渉縞パターンは隣り合う暗黒の干渉縞の位相差は $\lambda/2$ である。この干渉計では、参照光も試料の一部を通過するので、干渉縞パターンから得られる位相分布は、試料の参照光の通過点の位相に対する相対的なものである。形態観察と干渉計測とは光源のON/OFFで一定周期で切り替えられる。視野サイズは $1.6 \times 2.1\text{mm}$ である。画像はビデオ・テープ・レコーダー(n)により記録される。温度制御については、特に積極的に温度を変化させる必要がないため、地上においては実験室の空調とヒーターによる装置全体の穏やかな加熱により、また、ロケット実験においてはロケット本体の空調機能によった。Fig.4.4に動的圧力制御結晶成長実験のための組み上げられたロケット実験装置の外観図を示す。上段プレートに加圧系(圧力セル、加圧ポンプ等)と光学系がのり、下段プレートに制御系、ビデオ・テープ・レコーダー、電源等が組み込まれている。サイズは $760 \phi \times 570\text{Hmm}$ 、重量は102kgである。

## 4. 4 航空機実験用圧力ジャンプ装置

### 4. 4. 1 装置構成

我々が最終的に目指すのは、圧力制御結晶成長の顕微鏡による直接観察と、光散乱測定であり、そのための光学圧力セルを作製した。開発したセルは、既に述べた回転式光学圧力セルをベースにして、航空機実験用に修正したものであり、観察用の対向する光学窓(有効径 $4\text{mm} \phi$ ) 2個と、それに垂直方向にレーザー導入用の光学窓2個を持ち、試料室は円筒状( $10 \phi \times 130\text{Lmm}$ )で、常用最高圧力200MPaである。

できるだけ短時間で、かつワンタッチで圧力ジャンプ操作を行い、さらに装置全体の小型軽量化を図るた

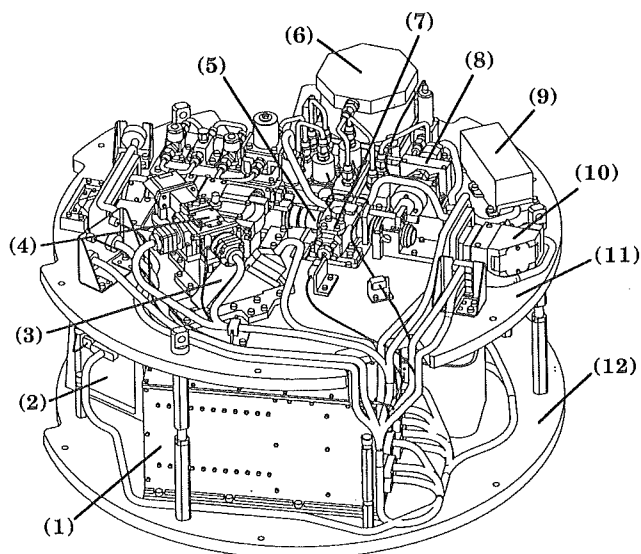


Fig.4.4 A set-up assembled for the rocket experiment.

(1) electronic controller, (2) video recorder, (3) CCD camera, (4) laser diodes for the interferometer, (5) objective lens, (6) booster pump, (7) optical pressure cell, (8) LED for transmission observation, (9) g-sensors, (10) return mirror, (11) upper plate, (12) lower plate.

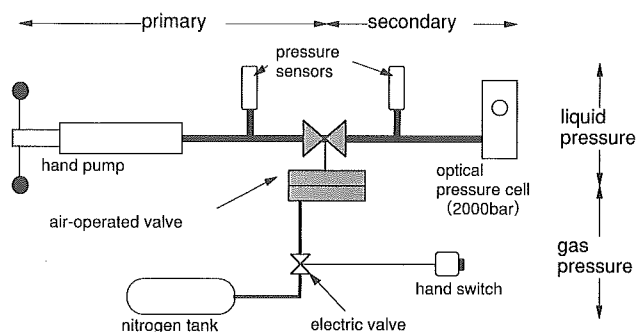


Fig.4.5 Block diagram of the pressure-jump system for aircraft experiments.

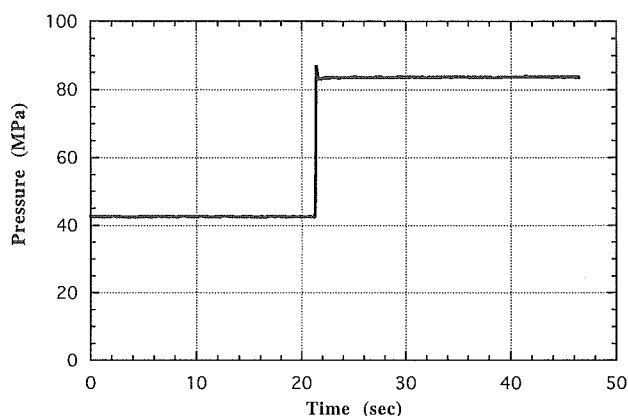


Fig.4.6 Performance for pressure-jump.

めに、次のような方式を考えた(Fig. 4.5)。すなわち、圧力発生は手動ポンプで行うことにし、手動ポンプと光学圧力セルの間にガス圧駆動の高圧バルブを設ける。まず、このバルブを開放にしてセル側(2次側)の圧力を設定し、次に、バルブを閉じてポンプ側(1次側)の圧力を設定する。この状態でスタンバイし、ガス圧駆動の高圧バルブを作動し開放にすることにより、セル側の圧力をジャンプさせる。ここで高圧バルブのガス圧としては窒素ポンプを用い、ポンプと高圧バルブ間に電磁バルブを設け、この電磁バルブの開閉をハンドスイッチで操作することにより、圧力ジャンプのトリガー操作を行う。Fig. 4.5に光学圧力セルを含んだ加圧装置の基本構成図を示す。全ての装置は航空機実験用の標準ラック1台に組み込まれる。

#### 4. 4. 2 装置性能

光学圧力セル及び加圧装置は、常用最高圧力200MPaを目標にしたが、本装置はこの目標を十分に達成した。圧力ジャンプ性能は、極めて満足すべきものであった。Fig. 4.6にジャンプ前後の圧力vs時間のグラフを示す。圧力ジャンプは0.1秒程度で終了し、

その後の圧力は極めて安定している。このことは、重力に依存しなかった。一般に、断熱的な圧力変化に伴っては、加圧ライン内の作動液、及び、圧力セル中の試料液体は温度変化し、その後の温度緩和に伴うただらとした圧力緩和が起こりうるが、本装置ではその効果は実質的に現れなかった。これは、1次側と2次側で互いに逆の変化が起こり、それらが相殺し合っていることに原因する。すなわち、圧力ジャンプ操作における高圧バルブの開放時に、1次側が圧力上昇する場合は2次側は圧力降下し、これらの圧力変化に起因する温度変化も逆になり、その温度緩和に伴う圧力緩和も逆になるので相殺し合うわけである。このようにして、本装置では極めて安定性の高い、シャープな圧力ジャンプが実現できた。圧力ジャンプ量と初期の1次圧力、2次圧力の関係については予めマップを作成して、これに従い操作を行うが、現実に得られた圧力ジャンプ量は予定した値と $\pm 2$ MPaの範囲内で一致し、高い再現性が得られた。

参考文献

- 1) K. Tsukamoto, K. Onuma, S. Maruyama, K. Shimizu, T. Irisawa, Y. Furukawa and S. Yoda, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 11, 58 (1994).
- 2) Y. Inatomi, K. Kuribayashi, K. Kawasaki and S. Yoda, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 10, 234 (1993).



## 第5章 圧力下の溶解度測定技術

### 5.1 はじめに

近年、高圧力下の溶解度は、圧力晶析法の発展<sup>1)</sup>などとともに、産業分野での基礎データとして重要性を増しつつある。また、高圧力下の溶解度は、基礎研究分野における基礎データとしても重要性を増してきている。たとえば、圧力は、瞬時に、かつ均一に系の状態を変化させることができる点から、理想的条件下(例えば無重力下)での結晶成長などで用いられるようになった<sup>2)</sup>。そして、新たな切口として、タンパク質など、通常の方法では結晶化が困難であるものの結晶化のためのにも圧力は注目されている<sup>3-7)</sup>。このような、加圧下での結晶成長機構を解明する為にも高圧力下の結晶の溶解度が必要である。しかしながら、圧力をパラメータにした溶解度の研究は非常に少ない。従来の高圧力下での溶解度測定で、技術的に最も困難な点は、飽和溶液の分離であった。過去の報告をみると、高圧セル内で平衡状態に達した飽和溶液を、一度常圧に戻してから結晶と分離して<sup>8,9)</sup>、取り出した試料の乾燥重量、滴定、紫外スペクトル、屈折率などによって測定している。しかし、試料を減圧して取り出す際に、濃度が変わってしまい、正確な溶解度を求められない可能性がある。特に、溶解、成長の速い物質の場合、この問題は深刻である。

これらより少し進んだ方法として、溶液の濃度は、高圧容器にもうけた高圧バルブを開くことによって、結晶と共存する溶液から溶液の一部のみを瞬間的に、随時取り出し、その濃度を測定するという方法が工夫された<sup>10,11)</sup>。この方式では減圧時の濃度変化の問題がない。これらの方法では、残りの溶液は、高圧力を保ったままにすることが出来るので、連続的に、異なる圧力に対する測定が可能であるが、多量の試料が必要となる。

もし、加圧下での溶解度のその場測定ができれば、上述の問題点の多くが解決されるであろう。高圧力下での溶解度のその場測定の例としては、澤村等による有機化合物の水に対する溶解度の測定<sup>12,13)</sup>がある。澤村等は、光学窓付の圧力セルを使い、紫外吸収の測定によって加圧下の溶液濃度を求めている。しかし、この方法は、水に対する有機化合物の溶解度のように、溶液濃度が非常に低いものにしか適用できないので、

この方法が適用可能な物質はごく限られている。そこで、我々は、より広い適用性を持った方法として、光学窓のついた圧力セル内の溶液を通して作る透過二光束干渉縞の位置の変化から、溶解度をもとめるという方法を開発した。本章では、我々が開発した測定法の原理と測定装置を紹介する。それとともに、この方法の精度を確かめるために、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の溶解度の圧力依存性を測定した結果を述べる。

### 5.2 高圧溶解度のその場測定の原理

溶解度の圧力依存性をその場測定するためには、光学窓付の圧力セルに試料をセットし、光干渉法により、干渉縞の変位から溶液濃度の変化を検出するという方式をとる。Fig. 5.1(a)に示すとおり、干渉計の光路上にセットされた圧力セル内に、片方に参照液体として溶媒を入れ、もう片方に試料溶液を入れた円筒形ガラス毛细管を平行に2本セットする。ここで、ガラス毛细管の一端は、接着剤で封止し、もう片方は圧媒の作動油を充填しておく。この作動油を通して、溶液中にスムーズに静水圧が伝わる。

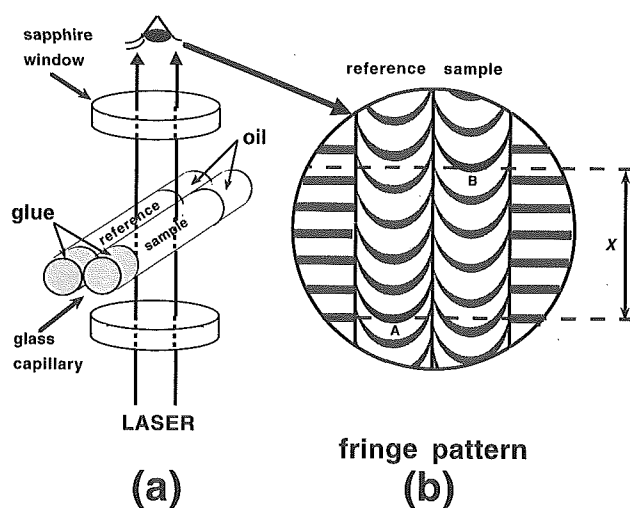


Fig.5.1 Schematic illustration of (a) geometrical position of the capillaries in the high pressure cell and (b) fringe pattern. In (b), we make the pair of the fringes of same order black and the others half tone. While X is not the real quantity, this indicates the length which we divide by the fringe interval to get real X.

次に、ガラス毛細管の軸方向に対して垂直に干渉縞をつくる。できた干渉縞はFig. 5.1(b)のようになる。ガラス毛細管の上で干渉縞が曲がっているのは、ガラス毛細管の断面が円形であるからである。また、参照液体と試料溶液では干渉縞の位置がずれている。Fig. 5.1(b)に図示したとおり、参照液体を通して形成される干渉縞のうちのひとつを基準とし(A)、これと次数が同じで試料溶液を通して形成される干渉縞(B)との間の距離を縞間隔で割ったものを $X$ と定義する。ここで、実際には干渉縞の次数は判別できないが、最終的に導かれる関係式は次数の問題を含まない形式になることを予め断っておく。このとき、2本のガラス毛細管を通過する光の光学距離の差は、管内の液体の光学距離の差のみによってもたらされるため、 $X$ は、

$$X = (n_s - n_r)d / \lambda \quad (5-1)$$

と表わすことができる。 $n_s$ 、 $n_r$ は、それぞれ試料溶液と参照液体の屈折率である。また、 $d$ はガラス毛細管の内径、 $\lambda$ は光の波長である。一般に第一近似として $n_s = n_r + bC$ とかけ、これは十分な精度を持つことが多いので、これを仮定すると、(5-1)式は

$$X = (bd / \lambda)C \quad (5-2)$$

となる。よって、ある圧力下で $X$ を測定することにより、溶液濃度 $C$ を得ることができる。しかし、干渉縞はすべて同様のコントラストで見えるため、次数の違いを認識できないので、実際は $X$ を決定することはできない。しかし、もし $X$ の相対変化が測定できれば(5-2)式に基づいて、以下に示すように、飽和濃度の相対変化を得ることができる。

まず、試料溶液として、溶液と結晶が共存するものを用いた場合を考える。最初、常圧下で平衡状態にあるものを加圧してある圧力にして、その圧力の下での平衡状態になったとする。この変化による $X$ の相対変化を $\Delta X_c$ と書くと(5-2)式より

$$\Delta X_c = (bd / \lambda) \Delta C + \Delta (bd / \lambda) C \quad (5-3)$$

である。ここで、 $b$ 、 $d$ 、 $C$ のいずれの値も常圧下のものであることに注意されたい。第1項目は溶液の飽和濃度の圧力依存性による寄与であり、第2項目はその他の量の圧力依存性による寄与である。次に、試料溶液として結晶が含まれない溶液のみのもの(溶液濃度

$= X_c$ )を用いた場合の $X$ ( $X = X_c$ とする)の相対変化を考えると、この場合、加圧による濃度変化はないので $X_c$ の相対変化 $\Delta X_c$ は(5-2)式より

$$\Delta X_c = \Delta (bd / \lambda) C \quad (5-4)$$

となる。(5-3)、(5-4)式より、

$$\Delta C = (\lambda / bd) (\Delta X_c - \Delta X_c) \quad (5-5)$$

となり、飽和濃度の圧力変化 $\Delta C$ は $X$ の相対変化のみによって与えられることがわかる。毛細管中の溶液濃度が均一であれば、すべての干渉縞は平行に同一量だけ変位するので、 $X$ の相対変化は、任意の干渉縞の相対変化に等しい。よって、ある特定の干渉縞の加圧前後の移動を追跡することで、 $X$ の相対変化を容易に決定することができる。一般に、 $\Delta X_c$ の圧力依存性には、濃度依存性があるが、問題とする圧力範囲での飽和濃度の変化があまり大きくないときは、この濃度依存性は無視できる場合がありうる。その様な場合は、ある代表的な濃度の溶液についてのみ $\Delta X_c$ を測定すれば良い。

### 5.3 装置構成

加圧下の溶液の干渉計測のために、我々はFig. 5.2(a)に示すような油圧式の光学窓付圧力セルを作製した(第4章参照)。この圧力セルは、2本の支持足に固定された回転軸のまわりに回転できるようになっている。圧力セルは、その回転軸上にのびる高圧チューブによって、高圧ロータリージョイント(NOVA Swiss)につながっており、さらに、ロータリージョイントは加圧ポンプにつながる。試料の入れ替えをするときには、圧力媒体(エチルフロー、日本石油)が流出しないように、圧力セルを垂直に立てる。一方、観察時には、溶液の対流を抑えるように、圧力セルは水平に倒して使用する。光学窓の窓材は、円板状(11φ×4.5t mm、観察の有効径6 mm)のサファイヤ単結晶であり、基盤面は結晶のc面に一致している。圧力セルには、加圧下のcell内の温度を測定できる高圧熱電対(鉄-コンスタンタン、NOVA Swiss)が挿入されている。圧力セルの試料室は、円筒形(直径=13mm、長さ=100mm)の空間であり、この中に、ガラス毛細管を固定した試料ホルダーがセットされる。使用したガラス毛細管の内径は $d = 1.46 \pm 0.01$ mmである。上述のように、測定には試料溶液用と参照溶液用の2本のガラス

毛細管が必要であり、測定精度を高めるためにはこれら2本のガラス毛細管の内径の差をできるだけ小さくする必要がある。そのため、我々は、1本のガラス毛細管を真ん中から2つ折にして、その折口をあわせて2本にして使用した。このとき、折口のほうを接着剤で封止し、その近辺で干渉縞の測定を行った(Fig. 5.2 (a)のガラス毛細管の拡大図参照)。結晶と共存する溶液の測定に際しては、図のように、結晶を接着剤で封止した側の端においた。また、このガラス毛細管を用いて溶解度を測定するのに必要な試料溶液の総量は、 $\approx 10\mu\text{l}$ と非常に少量で済む。

Fig. 5.2(b)に装置全体の構成を示す。圧力はスクリー式の電動ポンプ(NOVA Swiss)によって発生する。溶解度の測定には、長時間圧力を一定に保つ必要があるため、圧力センサによって系の圧力値をフィードバックして、圧力を自動制御した(圧力制御精度=

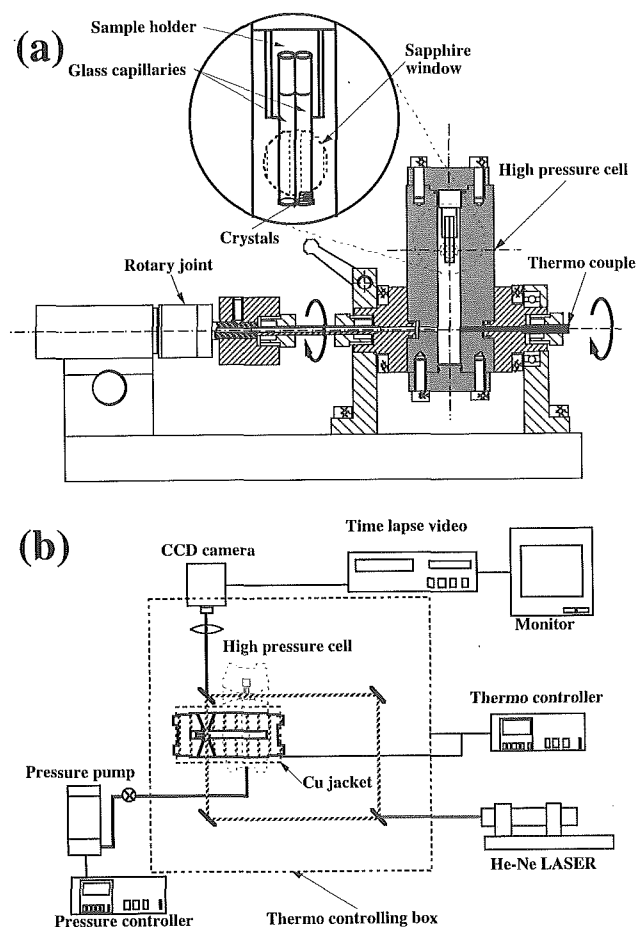


Fig.5.2 Experimental apparatus for in situ measurements. (a): Precise illustration of the high pressure cell and the rotary joint. (b): Whole system with Mach-Zehnder interferometer, thermo controlling box and the high pressure cell.

$\pm 0.5\text{MPa}$ )。これにより、特に長時間の一定圧力下での測定において、室温の変動などによる圧力変動を防ぐことが出来る。そしてさらに、様々な圧力のプログラム運転が可能である。

光学系はMach-Zehnder型の干渉計を構成している。光の波長は、 $\lambda = 543.5\text{ nm}$  (He-Ne LASER)である。光学系は、セルを垂直にたてても、水平に寝かせてもセル内部の様子を観察できるように工夫して設計されている。

干渉縞の像は、実体顕微鏡を通してCCDカメラによってとらえられる。結晶の成長、溶解に起因する系の平衡化過程(緩和過程)は長時間にわたることが多いので、録画はタイムラプスビデオ(最高760時間連続録画可能)を用いて行った。

圧力セル及び干渉光学系全体は恒温箱内に置かれている。これにより室温変動による干渉像の歪みを抑えている。また、高圧セル本体は、これとは独立に、ペルティエ素子を取りつけた銅製の恒温ジャケットによって直接温度制御されており、 $15^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ までの範囲において、 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の精度で制御することができる。

#### 5.4 塩化アンモニウムの高圧溶解度の測定

5.2で述べた方法によって、溶解度の圧力依存性が実際に測定できるかどうかを確認するため、 $25^{\circ}\text{C}$ において、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の水への溶解度の圧力依存性を $0.1 \sim 100\text{ MPa}$ の圧力範囲で調べた。溶解度の、圧力変化による相対変化を求めるためには、(5-5)式に見るように、 $\Delta X_c$ と $\Delta X_0$ の圧力依存性を実験的に、精度良く求めなくてはならない。 $\Delta X$ は、精度を上げるために、観察しうる複数本(約10本)の縞の変位量の平均値として求めた。このことによって、 $\Delta X$ の測定精度は、 $\pm 0.02$ 程度となった。これを検出限界とすると、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ に関していえば、濃度検出の限界は、 $\pm 4 \times 10^{-3}\text{ wt}\%$ 程度ということになり、大変精度の高い測定法であるといえる。

$\Delta X_c$ を求める時には、以下のような手順を踏む。まず、試料溶液として、結晶と共存する溶液を用い、一定圧力の初期状態で、 $\Delta X$ の変化がほとんどなくなった状態(つまり、平衡状態)にする。そして、圧力をゆっくり変え、目的の圧力に到達したら、その状態で平衡状態になるまで待つ。この過程において、干渉縞が移動していくので、参照液体の干渉縞に対する試料溶液の干渉縞の相対的变化を見失わないように追跡する。溶液と結晶が共存するものについて測定するため、平衡状態に向かう途中で、過渡的に、濃度分布が

結晶近傍から沖合いにかけて形成される。そのような過渡的な状態では、干渉縞の間隔が均一にならないので、 $\Delta X$ は観察視野内の平均値として与えられる。一例として、 $P=30\text{MPa}$ から、 $P=40\text{MPa}$ に圧力を変化した後の $\Delta X$ の時間変化をFig. 5.3に示す。

このグラフを見ると、 $\Delta X$ の変化は時間とともに緩和し、600minあたりで落ち着いている。この、変化が落ち着いたときの $\Delta X$ がこの圧力での $\Delta X_c$ である。

$\Delta X_c$ については、濃度が一定の溶液を試料として用いるので、 $\Delta X_c$ の測定時のように、過渡的に濃度分布が出来るといったことはないことから、待ち時間なく測定出来る。 $T=25^\circ\text{C}$ において、常圧から100MPaまでの圧力範囲で求めた $\Delta X_c$ と $\Delta X_e$ をグラフに表わしたのが、Fig. 5.4である。ここでは、 $\Delta X$ の原点は常圧時の状態にとられている。また、 $\Delta X_c$ の測定に用いた溶液の濃度は、 $C=27.93\text{wt}\%$ である。後に述べるように、結果として溶解度はこの溶液濃度の近辺で、2 wt%程度の小さな変化しかなかったので、 $\Delta X_c$ の値はこの条

件での測定値で代表することにした。このグラフを見ると、0.1~100MPaの圧力変化に対し、 $\Delta X_e$ の相対変化は、 $|\Delta X_e| \approx 17$ 、 $\Delta X_c$ は、 $|\Delta X_c| \approx 6$ となった。先に述べたように、 $\Delta X$ の測定感度が $\pm 0.02$ 程度であるので、測定の誤差は、100MPaの圧力変化に対して、 $\Delta X_e$ 、 $\Delta X_c$ で、それぞれ0.1%、0.3%程度となり、きわめて感度良く圧力依存性が検出できることがわかる。この2つのグラフの引き算の結果に、 $(\lambda/bd)$ をかけたものが、溶解度の圧力依存性に相当する。式(5-5)を用いて $\Delta C$ を求めると、Fig. 5.5のようなになる。ここで、 $b=0.00192\text{wt}\%^{-1}$  ( $T=25^\circ\text{C}$ 、常圧下でAbbe屈折計で測定)、 $\lambda=543.5\text{nm}$ 、 $d=1.46\text{mm}$ をもちいている。測定誤差は、 $\Delta X$ を測定する際の誤差のみであり、その大きさは、図中のシンボルの大きさよりもはるかに小さい( $\pm 4 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ 程度)。図中の実線は、 $\Delta C$ を圧力の二次式で最小自乗フィットしたものであり、以下のように書き表せる。

$$\Delta C = (2.43 \pm 0.18) \times 10^{-3} - (2.40 \pm 0.18) \times 10^{-2} P + (1.70 \pm 1.50) \times 10^{-5} P^2 \quad (5-9)$$

(5-9)式における係数の誤差は、フィッティングにおける標準誤差である。圧力の2次の項の係数誤差が大きいのは、この圧力範囲における圧力依存性が<sup>8)</sup>、圧力に対してほとんど線形であることによる。図中の破線

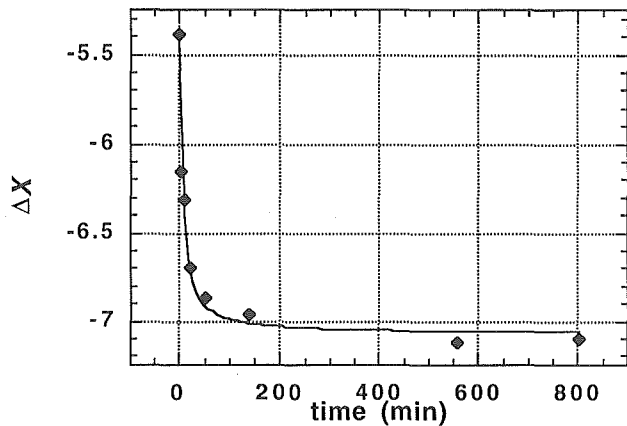


Fig.5.3 The change of  $\Delta X$  was started after we applied pressure from  $P=30\text{ MPa}$  to  $P=40\text{ MPa}$  to our system.

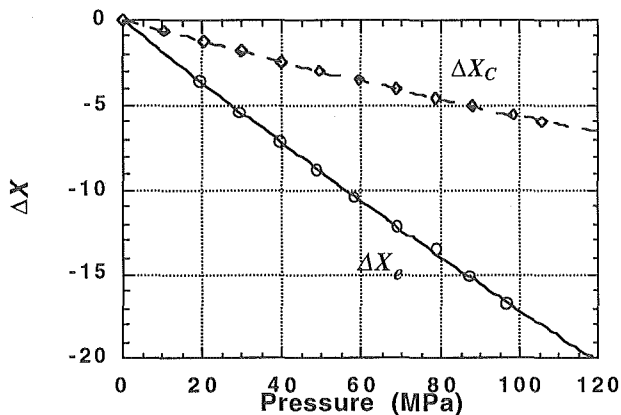


Fig.5.4 Pressure dependence of  $\Delta X_e$  and  $\Delta X_c$ .

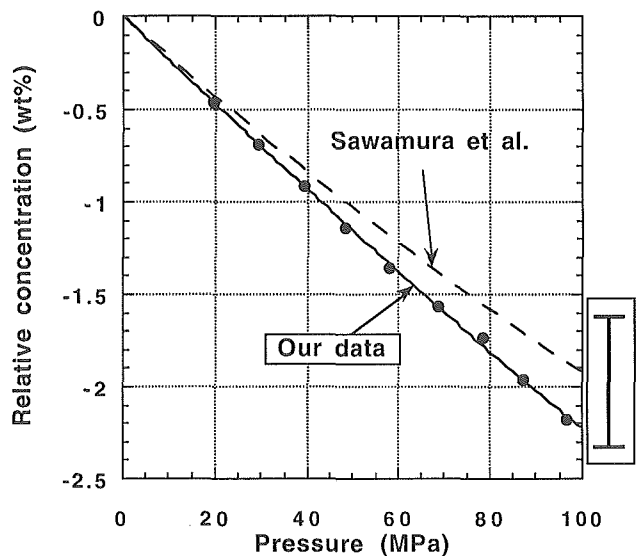


Fig.5.5 Comparison of our solubility data with previous data<sup>11)</sup>. Circles and solid line indicate our data and broken line indicates previous data. Error bar which is illustrated out of the graph indicates the error of the previous data.

は、澤村等<sup>1)</sup>によって報告されている溶解度の圧力依存性を示す。澤村等の結果と、われわれの測定結果を比較すると、最大約0.3wt%の差があるが、これは、彼等の測定誤差(0.7wt%)以内(Fig. 5.5欄外)であり、両者はその範囲内で一致している。われわれの測定は約10MPa間隔の細かい圧力きざみで行っている上、測定点のばらつきがすくない。これは、我々の測定がきわめて高精度でなされていることを示している。

### 5.5 誤差の評価

5.2の議論においては、2本のガラス毛细管の直径は等しいものと仮定した。しかし、現実には差が存在するので、この差の効果を考えてみる。Fig. 5.6に示すように、試料溶液を入れたガラス毛细管の内径 $d$ 、肉厚 $t$ 、参照液体のガラス毛细管のそれを $d-\Delta d$ 、 $t-\Delta t$ とする。このとき、(5-1)式は次のように修正される。

$$X = (n_s - n_R) d / \lambda + ((n_R - n_{oil}) \Delta d + 2(n_g - n_{oil}) \Delta t) / \lambda \quad (5-10)$$

この式の右辺の第2項( $((n_R - n_{oil}) \Delta d + 2(n_g - n_{oil}) \Delta t) / \lambda$ )が、ガラス毛细管径に差があることに起因する修正項である。ところが、この項は、 $n_s$ を含まないため、試料溶液の濃度に依存しない。つまり、 $\Delta X_e$ と $\Delta X_c$ の測定において、同一のガラス毛细管のペアを用いるならば、 $(\Delta X_e - \Delta X_c)$ を求める時点においてキャンセルされる。すなわち(5-5)式は、そのまま成立することになる。

我々の測定においては、 $\Delta X_e$ と $\Delta X_c$ の測定において、同一のガラス毛细管のペアを用いているので、直径差による誤差はないことになる。では、もし、異なるガラス毛细管を用いた場合にはどの程度の誤差が生じるであろうか。

(5-10)式の補正項の圧力依存性をみるために、両方のガラス毛细管に水を入れた。そうすると、 $n_s = n_R$ となり(5-10)式の右辺第1項が0となり、純粋に $\Delta X$ の補正項の圧力依存性のみをみることができる。ガラス毛细管のサイズの誤差がなければ、縞の位置に違いが現われなければならないはずである。つまり、圧力を加えても、 $\Delta X$ は、ゼロのままのはずである。実験の結果、100 MPaあたり $\Delta X$ の値で、0.54の違いが出た(Fig. 5.7)。

この値を常圧下での $\text{NH}_4\text{Cl}$ の屈折率の濃度依存から見積もると、濃度誤差で0.10wt%となった。既存のデータでは、100MPaで、2 wt%程度の溶解度変化が認められるので、ガラス毛细管の内径( $d$ )の誤差は、溶解度変化の变化量の5%程度の誤差にすぎない。これ

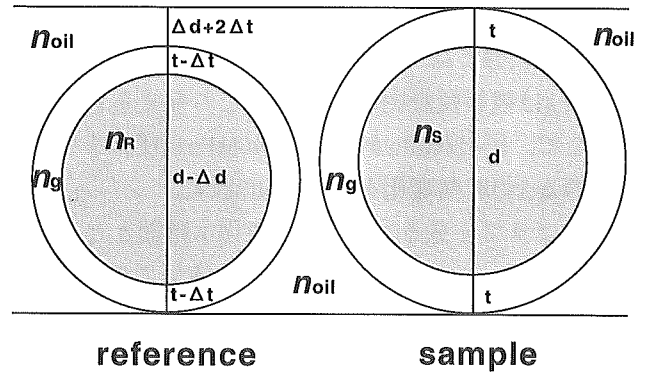


Fig. 5.6 Schematic illustration of the cross section of two capillaries.  $d$ ; the diameter of the solution.  $t$ ; the thickness of the glass capillaries.  $\Delta d$  and  $\Delta t$ ; the error of the diameter and the thickness.  $n_R$ ; the refractive index of the reference.  $n_s$ ; the refractive index of the sample.  $n_{oil}$ ; the refractive index of the oil.  $n_g$ ; the refractive index of the glass.

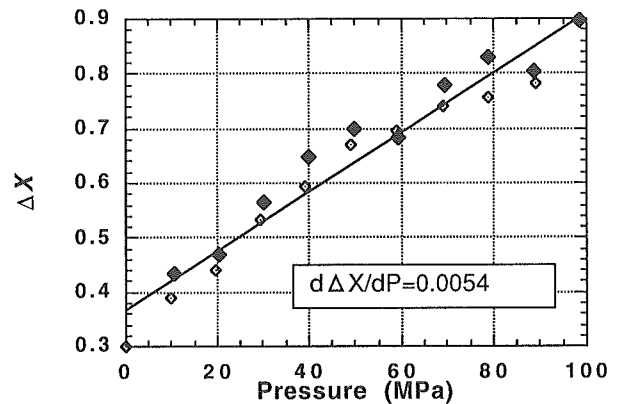


Fig. 5.7 Differences of  $\Delta X$  between two capillaries which were filled with water.

は、Fig. 5.5の澤村等の測定誤差と比較しても、十分に測定精度が良いことを示している。つまり、 $\Delta X_e$ と $\Delta X_c$ の測定において、異なるガラス毛细管を用いた場合でも、十分な精度で溶解度の測定が可能であることがわかる。

### 参考文献

- 1) N. Nishiguchi, M. Moritoki and H. Tanabe, J. Cryst. Growth 99, 1142 (1990).
- 2) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, J. Cryst. Growth 158, 328 (1996).
- 3) K. Visuri, E. Kaipainen, J. Kivimaki, H. Niemi, M. Leisola and S. Palosaari, Bio/Technol. 8, 547 (1990).
- 4) M. Gross and R. Jaenicke, FEBS Lett. 284, 87 (1991).

- 5) C. A. Schall, J. M. Weincek, M. Yarmush and E. Arnold, *J. Cryst. Growth* **135**, 548 (1994).
- 6) Y. Suzuki, S. Miyashita, H. Komatsu, K. Sato and T. Yagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1568 (1994).
- 7) B. Lorber, G. Jenner and R. Giege, *J. Cryst. Growth* **158**, 103 (1996).
- 8) E. Cohen and L. R. Sinnige, *Z. Phys. Chem.* **69**, 102 (1910).
- 9) R. E. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 865 (1934).
- 10) F. W. Dickson, C. W. Blount and G. Tunell, *Am. J. Sci.* **261**, 61 (1963).
- 11) S. Sawamura, T. Ishigami, N. Egoshi, M. Tsuchiya, Y. Taniguchi and K. Suzuki, *High Pressure Res.* **11**, 347 (1994).
- 12) S. Sawamura, K. Suzuki and Y. Taniguchi, *J. Solution Chem.* **16**, 649 (1987).
- 13) S. Sawamura, K. Kitamura and Y. Taniguchi, *J. Phys. Chem.* **93**, 4931 (1989).

## 第6章 圧力上昇に伴う結晶形態の変化

### 6.1 はじめに

塩化アンモニウム結晶の水溶液成長は、従来よりデンドライト成長の研究対象としてよく知られており、常圧下における実験<sup>1)</sup>は数多くなされている。普通、常圧下で成長する塩化アンモニウム結晶にはファセット形成は見られないが、高圧下では容易にファセット成長が実現する<sup>2,3)</sup>。

従来、結晶の外形におけるファセット形成は、固液界面の微視的な荒さ(ラフネス)に結び付けて理解されており、特に、平衡形におけるファセットの有無は、固液界面のラフニング転移に伴う表面自由エネルギーの特異性の消長の現われであることが理論的に示されている。実験的には、系の温度の変化に依存して、平衡形の変化する例がいくつか見いだされている。そこでは、低温で多面体形状を示す結晶が、温度の上昇に伴い異方性を失っていき、転移温度を経て、ファセットが消失する。高圧下における塩化アンモニウムのファセット成長が、このような固液界面の平衡論的性質の変化に起因するものであれば、平衡形に圧力依存性がみられるであろう。

常圧における塩化アンモニウム結晶の平衡形に関しては、これまでに実験例がある。Kern<sup>4)</sup>は、平衡形としてファセットのある形を認め、一方、Chernov<sup>5)</sup>は、平衡形にはファセットはなく、荒れた界面を持つ典型例としており、相反した結果となっている。常圧における平衡形にすでに明確なファセットが存在するのであれば、高圧におけるファセット成長の原因は、固液界面の平衡論的性質ではなく、むしろ、運動学的効果の圧力変化に求めなくてはならないかも知れない。

本研究は、圧力効果として見いだされた、高圧下における塩化アンモニウムのファセット成長の機構を調べるべく、以上のような問題意識から、種々の圧力で水溶液と共存する塩化アンモニウムの平衡形を調べたものである。

結果として、塩化アンモニウム結晶では、低圧ではほぼ球状の平衡形が、高圧になるほど異方性が大きくなり、多面体形状に近づいてくることがわかった。これは、固液界面の自由エネルギーの方位依存性が圧力により変化していることを意味するものである。

### 6.2 実験方法

加圧セルは第3章で述べたダイヤモンドアンビルセル(DAC)である。濃度調整した試料水溶液を、0.3mmの厚さの白金板に開けた直径0.2mmの穴に入れ上下からダイヤモンドで挟み込み加圧する。この時、圧力センサーとしてルビー小単結晶(直径約0.1mm)と一緒に入れる。試料溶液の体積は約9nlである。水溶液を加圧していくと、塩化アンモニウムの溶解度は圧力上昇に伴い減少するので、結晶が析出する。析出量は圧力の増減で調整することができる。圧力と温度を一定に保って放置すると、結晶が複数個ある場合でも、オストワルド・ライプニングにより、最終的に一個の結晶が淘汰の結果残る。また、初期にデンドライト状のものも、時間が経つに連れて、ある一定のコンパクトな形へ変化していく。

試料温度を一定に保つため、DAC全体を温度コントロールした水を流した銅製のジャケットで包んでいる。これにより試料温度は $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保たれた。分オーダーの短時間の温度安定性は $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 以内に達したが、長時間の温度安定性は、室温変動の影響を受けて、1日周期で $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 程度変化した。

圧力測定はルビー蛍光法により、その測定分解能は $\pm 0.2\text{kbar}$ である。長時間実験する間に、特に5kbarを越える高圧域の実験において、試料圧力がわずかに減少していく傾向が見られた。圧力減少量は、4日間で $0.2\text{kbar}$ 程度以下であった。

結晶の形の記録は、顕微鏡画像をビデオ録画することにより行なった。1時間間隔で6秒間録画するサイクルを3日~7日に渡り継続した。

### 6.3 近似的平衡形の圧力依存性

析出直後や急速に温度あるいは圧力条件が変化した直後の結晶の形は、平衡形から大きくずれた状態にある。このような結晶を、温度と圧力を一定に保ち長時間置くと、最初は時間と共に急速に形が変化していくが、数日で、ほぼ一定のコンパクトな形に落ち着き、その後は、ほとんど形の変化がなくなった。この過程は文献<sup>6)</sup>に紹介されているものと全く同様である。

上に述べたように、セルの温度は $25.0^\circ\text{C}$ を中心に $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 程度変動したので、系は完全な平衡状態には

ない。しかし、結晶の形はほとんど変化がない。そこで、このような状態にある結晶の形を、厳密な意味での平衡形と区別するために、仮に、停留形と呼ぶことにする。

異なる3点の圧力で観察した停留形のある瞬間の写真と、その前後1日(合計2日間)における8時間毎の結晶の輪郭を重ね書きしたものをFig. 6.1に示す。ここで、異なる圧力で同程度の大きさの結晶を比較するために、各圧力毎に異なった濃度の水溶液を用いて実験している。

Fig. 6. 1a) (0.15GPa)から解かるように、低圧の停留形にはファセットはもちろんのこと、ほとんど異方性が見られず、ほぼ球形であった。一方、7 kbar以上の高圧では停留形には明らかな異方性が見られた。塩化アンモニウム結晶の格子構造はCsCl型であり、最近接イオン間の相互作用のみを考慮したdangling bondモデルから期待される平衡形は菱形十二面体である<sup>3)</sup>。Fig. 6. 1c) (0.84GPa)およびd) (1.09GPa)の結晶形は、菱形十二面体が少し丸みを帯びた形として理解できる。また、この中間の圧力領域にあるFig. 6. 1b) (0.62GPa)では、結晶の停留形も中間的である。

以上、停留形の異方性の圧力依存性についてまとめると次のようになる。

- 1) 高圧になるほど異方性が増大する。
- 2) 圧力上昇に伴う異方性の増大は連続的である。

さらに、結晶形の圧力依存性の、圧力変化に対する可逆性について触れておく。低圧で停留形がほとんど異方性を示さないことを確かめた後、その試料を加圧して高圧にすると、7 kbar以上で明確な異方性を示す結晶が得られる。ただし、この時の結晶の量は増加している。これを再度低圧にすると、再び異方性を示さない結晶形が得られる。従って、上記の停留形における圧力依存性は可逆な現象であり、加圧により何らかの不可逆な変化が起こっているのではない。

Fig. 6. 1c), d)から解かるように、7 kbar以上の高圧では、停留形としてほぼ多面体の結晶が得られるが、注意深く観察すると、面は完全に平坦ではなく少し曲率を持ち、エッジは丸みを帯びている。このことから、この結晶形は、溶解形ではないかという疑いをもたれるかも知れないが、結晶が徐冷によりゆっくり成長している場合も、この丸みを帯びた停留形とほぼ相似形で成長することを確かめている。即ち、この形状は、停留形自体の特徴である。

なお、高圧の場合、成長速度が速くなると、シャープなファセットの形成が起こり、結晶は角張った多面

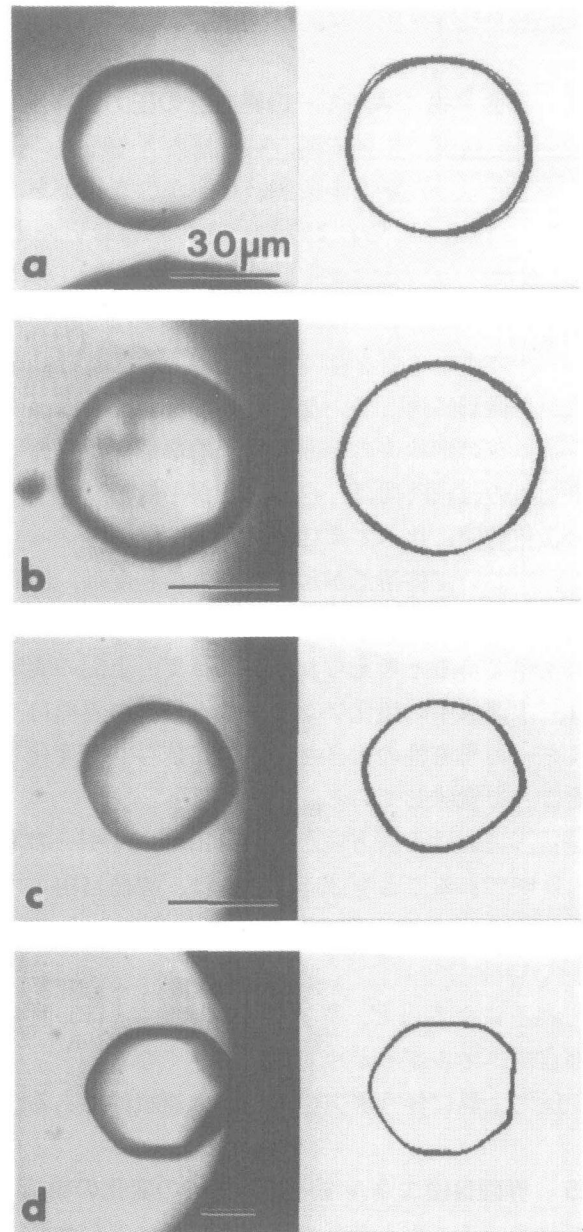


Fig.6.1 Pressure dependence of the approximate equilibrium shape of the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  crystal. The system was equilibrated at  $25.0^\circ\text{C}$  and pressures of 0.15GPa for (a), 0.62GPa for (b), 0.84GPa for (c) and 1.09GPa for (d). The horizontal bars in the photos represent  $30\ \mu\text{m}$ . The line drawing for each photo is superimposed crystal-outlines extracted from nine photos that were taken every 6 hours during 2 days.

体になった。さらに、Fig. 6. 1b)に示した停留形にわずかな異方性しか見られない中間圧力の場合でも、成長速度が速いとファセットが発達した。停留形がほぼ球状の低圧の場合には、成長によってもファセットの



形成は認められなかった。

#### 6.4 界面自由エネルギーの異方性の圧力依存性

停留形を観察している間、温度揺らぎや圧力の穏やかな緩和といった熱力学条件のわずかな変化がある。しかし、Fig. 6.1に見るように、その形はほとんど変化していないし、コンパクトで対称性の高い形状を取っている。このことは、この停留形がほとんど平衡形と考えてよいことを強く示唆している。よし、全体形状が平衡形に達していないとした場合でも、面の曲率やエッジの形状等の界面の局所的な形状が平衡に達するための緩和時間は、全体形状が平衡形に達するための緩和時間に比べて遥に短いはずである。従って、本実験において停留形が示す異方性の程度は、固液界面の平衡論的性質、即ち、界面自由エネルギーの異方性の反映であると考えられる。よって、上記の実験結果は、水溶液中の塩化アンモニウム結晶の界面自由エネルギーの異方性の大きさが圧力に依存して変化していることを意味している。

停留形における異方性が界面自由エネルギーの異方性の反映であることを認めるならば、界面自由エネルギーの異方性の圧力変化について以下のことが言える。

- 1) 高圧になるほど、異方性が増大し、{110}面の界面自由エネルギーが相対的に小さくなる。
- 2) 圧力上昇に伴う異方性の増大は連続的である。

#### 6.5 界面自由エネルギーの異方性の変化の機構

塩化アンモニウム結晶は、25℃において約8 kbarでNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの配向について秩序/無秩序転移をすることが知られている。低圧相が空間群O1h-Pm3mの無秩序相で、高圧相が空間群T1d-P-43mの秩序相である<sup>9)</sup>。ただ、停留形の異方性の変化は、転移圧以下ですでに始まっており、この相転移の存在が直接的原因であるとは考えにくい。しかし、上記の界面エネルギーの異方性の変化が、何らかの形でこの相転移に関係していると考えすることは自然なことであろう。今の場合は、低圧相と高圧相ともに結晶構造におけるイオン配置はCsCl型で共通であり、また、この圧力領域での相転移の次数は2次であるので、加圧による秩序化は連続的に起こる。相転移に際して結晶構造や熱関数が不連続に変化しないので、両相を通じて共通の機構で界面エネルギーの異方性の変化が説明できる可能性がある。

以下に、この相転移の影響も含めて、上で議論した

界面自由エネルギーの異方性の圧力依存性の機構を考察してみる。

我々は、すでに、界面自由エネルギーの変化の機構として、界面のラフニング転移<sup>9)</sup>によるものを知っている。ここで、我々の場合について、ラフニング転移に類似の機構で説明を試みよう。

ラフニング転移においては、界面自由エネルギーの異方性を支配する臨界パラメータは $\alpha \equiv \phi/kT$ であり、ここで $\phi$ は、界面の横方向のdangling bondエネルギー、 $k$ はBoltzman定数、 $T$ は絶対温度である。ラフニング転移では、定性的には、低指数の結晶面について、ある臨界値を境に $\alpha$ が小さくなればその面はラフニングを起こし、逆に、 $\alpha$ が大きくなると面のラフネスは減少し、そのような面の界面自由エネルギーは方位に関して極小値をとる。 $\alpha$ の値が変化するためには $\phi$ または $T$ が変化する必要がある。 $T$ が変化する場合は、これまでに熱的ラフニングとして多くの研究がなされてきた。我々の場合は、温度は一定であるので、 $\phi$ が圧力によって変化しなければならぬ。その変化の方向は、加圧によって異方性が増大するのであるから、 $\phi$ は圧力について増加関数でなければならない。

$\phi$ の大きさを決める要因として考えられるものを挙げる。

- 1) 結晶のエネルギー状態
- 2) 水溶液のエネルギー状態
- 3) 固液界面における不純物吸着

いずれも圧力の関数と考えられるので、 $\phi$ の圧力依存の可能性は十分考えられる。上述の結晶相の相転移の影響は、要因1)の結晶のエネルギー状態を変えるものとして寄与しうる。一方、一般に液相は加圧により結晶相に比較してより大きな物性変化を起こすことから、要因2)も無視しえないであろう。

$\phi$ の圧力依存が界面自由エネルギーの異方性の変化の原因であるとする、上記の相転移の存在は本質的なものではないことになり、加圧によるラフニング転移は、塩化アンモニウム以外の物質でも広く存在する可能性がある。

#### 参考文献

- 1) S. K. Chan, H. H. Reimer, and M. Kahlweit, J. Cryst. Growth 43, 229 (1978).
- 2) T. Sawada, K. Takemura, K. Kitamura, and S. Kimura, J. Cryst. Growth 88, 535 (1988).
- 3) K. Takemura, O. Shimomura, and T. Sawada, Rev. Sci.

- Instrum. 60, 3783 (1989).  
4) R. Kern, "Morphology of Crystals", Part A, Ed. I. Sunagawa, p.79 (Terra Sci. Pub., Tokyo, 1987).  
5) A. A. Chernov, "Modern Crystallography III" , p.45  
(Springer-Verlag, Berlin,1984).  
6) Carl W. F.T. Pistorius, Prog. Solid State Chem. 11, 1 (1976).

## 第7章 結晶成長と結びついた固相転移の機構の研究

### 7.1 はじめに

多くのアルカリハライド結晶にみられる、NaCl型構造とCsCl型構造間の転移は、結晶構造相転移の最も単純な例のひとつとして、その存在は古くから良く知られている<sup>1)</sup>。今まで、その転移の双方向の過程については、単なる反転的な過程であると考えられて、転移機構のモデルが議論されてきた。しかし、これまで、それぞれの構造の単結晶から出発して他の構造へ転移する双方向の過程を、同一物質について観察した例は皆無であり、転移機構を理解するための実験的研究は、はなはだ不十分な状態にある。通常、単結晶から出発して転移をおこさせると、多かれ少なかれ結晶はダメージをこうむるので、逆転移においては、単結晶から出発することは不可能となる。しかし、我々は、RbCl結晶(常圧下でNaCl型構造をとり、0.52MPa以上の高圧下でCsCl型構造をとる)を水溶液と共存させた系を用いることにより、圧力誘起による転移をそれぞれの構造の単結晶から行い、双方向の過程を顕微鏡下で克明にその場観察することに成功した。その結果、それぞれの転移過程は、従来の考えに反して、全く異なる様式で進行することがわかった。すなわち、NaCl型構造からCsCl型構造への転移に際しては、転移は単結晶の一点から開始し、微小欠陥を導入しながら母結晶中を波のように広がっていき、最終的に単結晶性が保たれる。一方、これとは対照的に、CsCl型構造からNaCl型構造への転移に際しては、転移は単結晶の表面において優先的に進行し、その後、母結晶を破壊しながら結晶内部へと進み、転移によって結晶は完全に崩壊する。この様な、NaCl型構造とCsCl型構造間の転移における極端な非対称性は、大きな体積変化を伴う構造相転移に共通的に見られるものと考えられる。尚、議論の詳細は文献<sup>2)</sup>を参照されたい。

### 7.2 NaCl型構造とCsCl型構造間の転移の挙動

RbCl結晶の圧力誘起相転移をその場観察するために、我々は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた(第3章参照)。Fig. 7.1Aのように、水溶液と共存する単結晶を、 $0.6\phi \times 0.5\text{mm}$ の空間に閉じこめた。ここで、球状の物体は圧力測定用のルビーボールである。実験温度は $30^\circ\text{C}$ である。

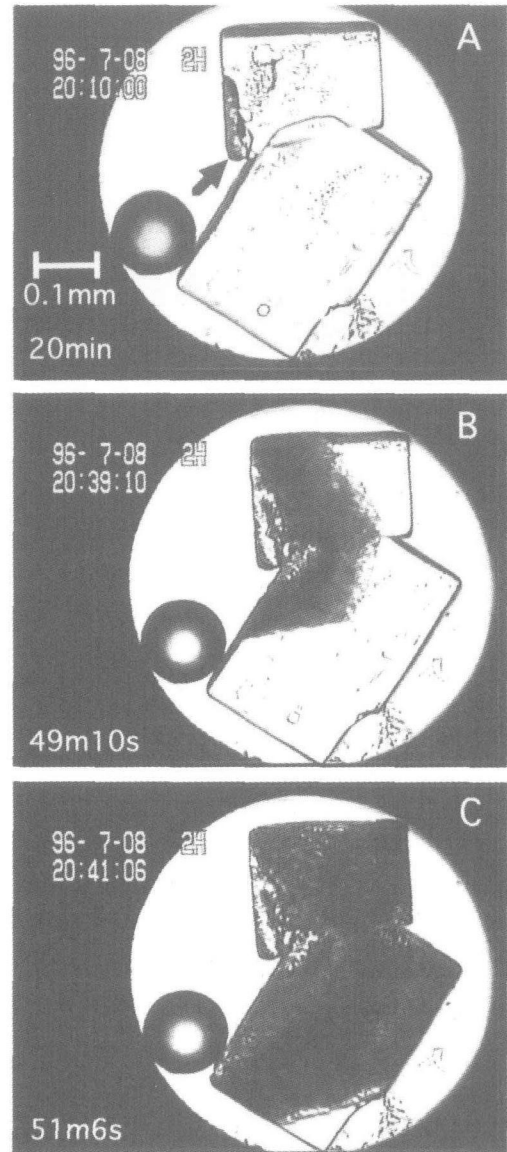


Fig.7.1 Sequential images of the NaCl to CsCl phase transition of RbCl in the gasket hole (diameter: 0.6mm, depth: 0.5mm). A sphere at the lower left part of the hole is a ruby ball (diameter: 0.13mm). A time at the lower left part of each stage indicates a lapse from the time when increased the pressure over the transition pressure from 0.45GPa. The pressure was increased a little between (A) and (B). The pressure measured after the completion of the transition was 0.60GPa. An arrow in (A) indicates the starting point of the transition.

圧力を相転移圧力(0.52GPa)をまたいで上昇させると、結晶はNaCl型構造からCsCl型構造へ転移する<sup>3)</sup>。Fig. 7.1は0.45GPaから0.60GPaに増加したときの、単結晶の転移の過程を連続的に示したものである。転移はFig. 7.1A中の矢印で示したコーナーから開始した。転移の前線はかなりはっきりした異方性をもって、波が広がるように、数十分かけて母結晶全体をスイープしていった。RbClはこの転移において17%の体積収縮を起こすことが知られているが<sup>2)</sup>、ここで観察された結晶の外形の見かけのサイズはほとんど変化しなかった。このことと、転移した領域が不透明になったこととを合わせて考えると、転移に伴い無数の微小欠陥が導入されて体積収縮分を吸収したものと考えられる。転移後、結晶を高圧の状態でも長時間放置すると、溶液を媒介にした結晶組織の再配列が起こり、結晶は透明度を回復し、Fig. 7.2Aの単一の結晶になった。結晶中には異方性をもった形状のボイドが多数存在する。これらは、転移時に導入された微小欠陥が集合してできたものと考えられる。それぞれのボイドの異方性が揃っていることから、この結晶は高圧相であるCsCl型構造の単結晶であると考えられる。この様にして、高圧相のRbCl単結晶を得ることができる。

以上のようにして得られた、高圧相(CsCl型構造)のRbCl単結晶を、減圧してNaCl型構造へ逆転移させることができる。Fig. 7.2は0.80GPaから0.30GPaに減圧したときの転移の過程を示している。この場合、転移はボイドの内面から開始し、結晶表面が優先的に転移し、さらに、転移領域は表面から母結晶内部に広がっていった。転移によって結晶は膨らみ、見かけのサイズは大きくなった。RbClの低圧相の溶解度は圧力減少により減少するので、転移した後の結晶は成長する。Fig. 7.2Cはこの成長の結果を示したものであり、成長現象があるお陰で、元の結晶は多数の微結晶へと崩壊していることが明確にわかる。

Fig. 7.2の例では出発の高圧相の単結晶は多くのボイドをもっているが、高圧相から低圧相への転移における上述の特徴は、このボイドの存在には依存しない。Fig.7.3は高圧相の安定な圧力条件において溶液から成長した単結晶を出発として、高圧相から低圧相へと転移させた場合の過程を示している。この場合は結晶にボイドは存在せず完全性は高いが、Fig. 7.2の場合と同様に、転移は表面から内部へと進行し、結晶は完全に崩壊する。

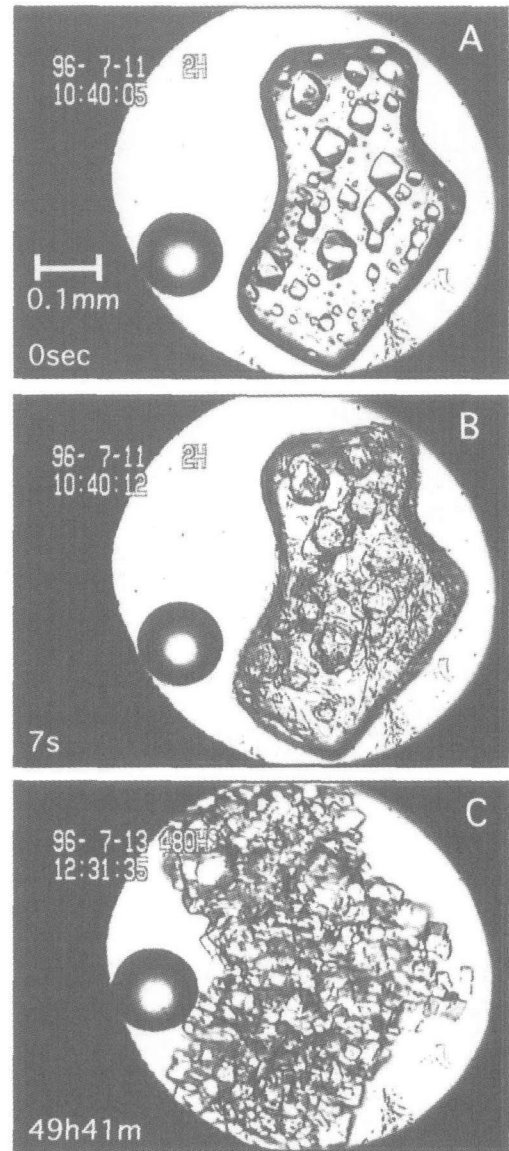


Fig.7.2 Sequential images of the CsCl to NaCl phase transition of RbCl. The initial stage (A) is obtained after equilibration of the crystal shown in Fig.1(C). The crystal involved several rhombic voids. The pressure was reduced stepwise every 20min from 0.80GPa. The last reduction was done just before the stage (A). The pressure measured after the completion of the transition was 0.30GPa.

### 7.3 転移機構

以上のその場観察の結果は、NaCl型構造とCsCl型構造間の相転移の機構について、重要な情報を含んでいる。相転移機構のモデルとしてこれまで提出されている有名なものとして、WTMモデルがある<sup>4)</sup>。このモデルでは、母結晶の構造と方位的相関を保ちながら、新

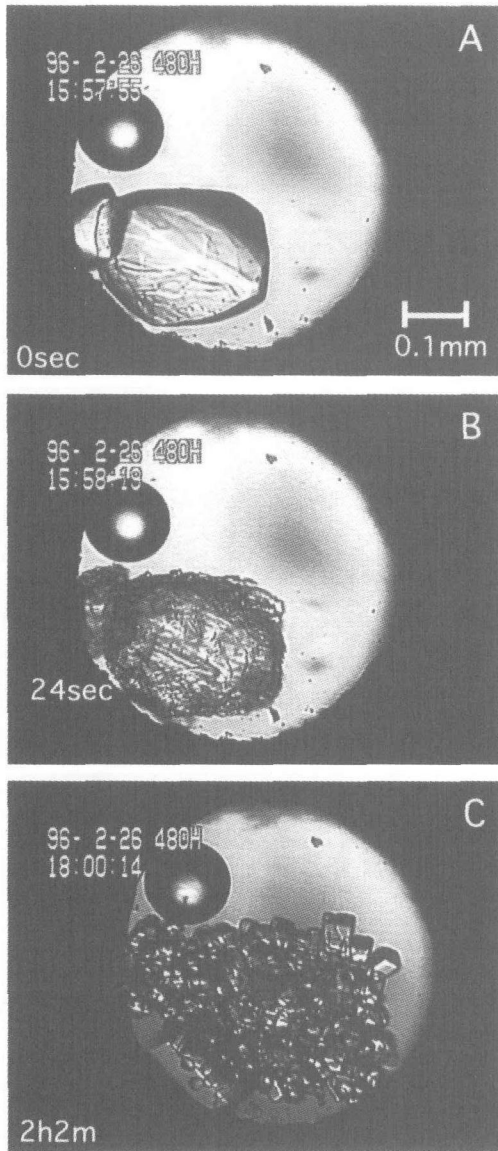


Fig.7.3 Sequential images of the CsCl to NaCl phase transition of crystals of RbCl without voids. The pressure was reduced below the transition pressure from 0.64GPa just before the stage (A). The pressure measured after the completion of the transition was 0.31GPa.

しい相がlayer-by-layerで成長する。上述の実験の、低圧相から高圧相への転移においては、まさにこのモデルで説明される状況が観察されている。すなわち、結晶は転移後も単結晶性を保ち、転移の前線はlayer-by-layer成長を示唆する異方性を持っている。しかし、高圧相から低圧相への転移の様相は、このような機構では全く説明できない。結晶表面が特別な意味を持ち、母結晶の秩序は跡形もなく崩壊してしまっている。この様な、相転移の方向に関する極端な非対称性は、転移時の体積変化が転移の方向によって逆になることに起因しているのではないだろうか。すなわち、低圧相から高圧相に転移するときは収縮であるので局所的に欠陥を導入しながら長距離の秩序を大きく崩さずに体積変化を吸収できるが、高圧相から低圧相への転移では膨張する必要があるため、そのための自由空間が必要になる。そうであるなら、今回観察された転移における非対称性は、大きな体積変化を伴う構造相転移に一般的に見られるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) J. C. Slater, Phys. Rev. 23, 488 (1924).
- 2) K. Shigematsu, Y. Takahashi, T. Sawada, K. Takemura, Y. Taniguchi, S. Sawamura, T. Tomobe, K. Kawasaki, M. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L142 (1997).
- 3) G. Burns, Solid State Physics (Academic Press, New York, 1985).
- 4) M. Watanabe, M. Tokonami, N. Morimoto, Acta Cryst. A33, 294 (1977).

## 第8章 アモルファス氷の圧力効果

### 8.1 はじめに

水や水溶液の性質の理解にアモルファス氷の研究が役立つと期待されている。約10年前より、アモルファス氷には少なくとも低密度と高密度の2種類があることが徐々にわかってきた<sup>1)</sup>。更に、2つのアモルファス氷で一次と思える相転移を起こすことがわかってきた<sup>2,3)</sup>。この研究では、低密度アモルファス氷から高密度アモルファス氷への転移現象を温度を変えて調べた。特に、低密度と高密度の2つのアモルファス氷の圧力-体積-温度の関係を調べた<sup>4)</sup>。ここではその実験方法を中心に述べる。

### 8.2 実験

#### 8.2.1 高圧と低温の発生

低温下で低密度アモルファス氷をピストン・シリンダー型圧力発生装置で加圧する。ピストンとシリンダーの材質はマレージング鋼で、ピストンの直径は15mm、高さは80mmと20mmの2種類を使用した。シリンダーは外形60mm、内径15mm、高さ70mmで厚さ5mmの安全リングが付いている(Fig. 8.1)。出発物質は約1.2ccの蒸留水で、これを柔らかいインジウム製の試料容器に入れて高圧容器のシリンダーに挿入し圧縮した。

インジウム容器の作製は、インジウム粒を坩堝で融解してインジウム塊を作り、これを金型でプレス成形

し、厚み1.5mm、内径12mm、外径15mm、高さ約15mmの底のあるカップを作った。カップの蓋も約4gのインジウム塊をプレス成形して作った。

蒸留水をインジウム容器に入れ、蓋をかぶせてシリンダー内に挿入する。インジウムは液体窒素温度においても極めて柔らかい。インジウムがピストンとシリンダーの隙間から漏れ出すのを防ぐため、3角形の断面を持つスチール製のシールリングでこの隙間をふさいだ。この高圧容器を油圧プレスに挟んでハンドポンプでピストンを押し、シリンダー内部の氷試料を低温のほぼ一定の温度で圧縮する。

高圧容器は液体窒素で冷却した。ピストン・シリンダー高圧容器をステンレス製の器の中に置き、液体窒素を器に入れて中の容器を冷却した(Fig. 8.2)。強化プラスチックの断熱材を高圧容器と加圧用油圧プレス間に挟んで高圧容器を低温に保持した。シリンダーの外周にアルメル・クロメル熱電対を当て、その上を金属バンドで締め付けて熱電対を固定し、シリンダーの温度を測定した。

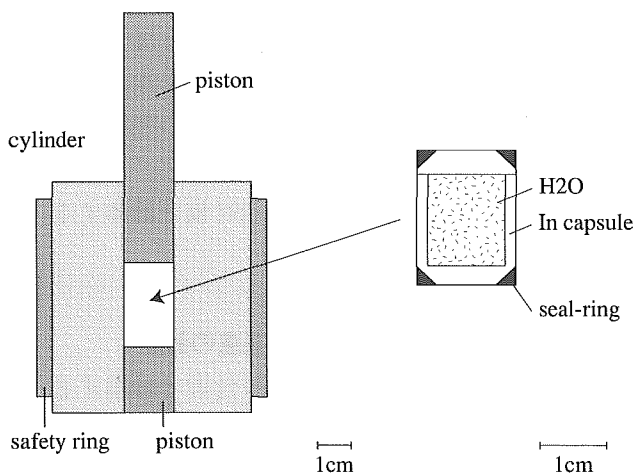


Fig.8.1 Schematic of the piston-cylinder apparatus and the sample assembly used in this study.

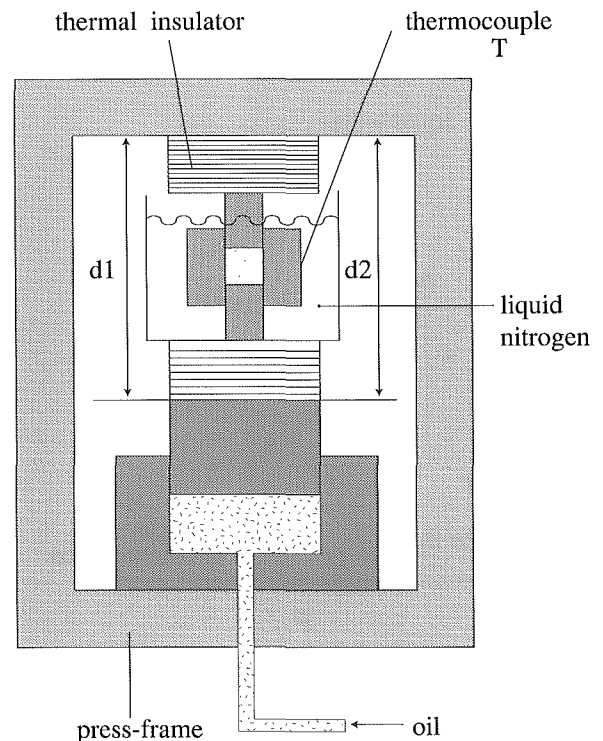


Fig.8.2 Schematic of the measurement of pressure (P), piston-displacement ( $d_1$  and  $d_2$ ), and cylinder temperature (T).

## 8. 2. 2 出発試料の低密度アモルファス氷の作製 (Fig. 8. 3)

①蒸留水試料の入った高圧容器をステンレスの器に入れて油圧プレスにセットし、1気圧下で器に液体窒素を入れて中の高圧容器を77Kまで冷却し、容器中に氷(氷Ih)を作る。

②次にこの高圧容器を液体窒素に浸したまま、油圧ハンドプレスを使ってピストンの面圧(公称圧力)で約1.5GPaになるまで圧縮した。このとき約1.1GPaを越えると常にピストンが急速に約2mm進んだ。これは、氷(氷Ih)の体積が減少して高密度アモルファス氷へ転移したことを示す(圧力誘起アモルファス化)<sup>1)</sup>。

③次に高密度アモルファス氷の圧力を液体窒素中で1.5GPaから1気圧に減圧した。低温の77Kでの減圧では高密度アモルファス氷に変化は起こらず1気圧に回収される。

④更に、1気圧下で器の中の液体窒素を蒸発させ、高圧容器をゆっくり自然昇温させると、約125Kでシリンダー内の高密度アモルファス氷の体積が膨張し始め、低密度アモルファス氷への転移が始まる<sup>12)</sup>。

⑤高圧容器の温度が約130Kになると高密度アモルファス氷から低密度アモルファス氷への転移はほぼ完了するので、器に液体窒素を再び入れて高圧容器を77Kに急冷し、作製した低密度アモルファス氷を1気圧・液体窒素温度に確保した。この高圧容器に入った

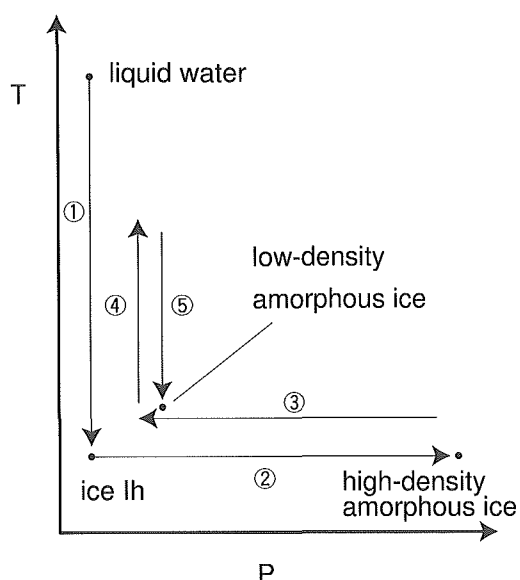


Fig.8.3 Experimental procedure to create the low-density amorphous ice. ①Cooling down to 77 K at 1 bar, ②compression to 15 kb at 77 K, ③decompression to 1 bar at 77 K, ④heating to 130 K at 1 bar, ⑤cooling down to 77 K at 1 bar.

1.2gの低密度アモルファス氷が今回のアモルファスアモルファスの相転移現象を調べる出発試料になる。

## 8. 2. 3 低密度アモルファス氷の圧縮

上記の手順で作製した低温一気圧下の低密度アモルファス氷を圧縮して低密度から高密度のアモルファス氷への転移を調べた。圧縮する時の温度として、77K, 100K, 120K, 135K付近のほぼ一定の温度を選んだ。77Kでの圧縮は高圧容器を液体窒素中に浸して行った。より高温での圧縮は、器の液体窒素を蒸発させ、高圧容器が自然昇温で所定の温度になるのを待って圧縮を始めた。高圧容器の自然昇温の速度は、80-150Kで約0.9K/min, 150-200Kで約0.5K/min, 200-250Kで約0.3K/minである。したがって加圧中も高圧容器の温度はわずかに上昇し、試料温度も付随して上昇している。

加圧速度は毎分約0.6GPaの一定に保ったが、アモルファス氷の転移が始まるとプレスへの油の送り量をハンドポンプでほぼ一定に保ち、比較的ゆっくりと(数分かけて)転移(体積変化)を起こさせた。このため転移熱は周囲の高圧容器に散逸し、転移熱による試料温度の急激な温度上昇は抑えられる。

## 8. 2. 4 試料体積の測定

試料位置を中心にして対称的に等距離離れた2点において、プレス・フレームに対する高圧容器のピストンの相対的な進みをマグネスケールで±250nmの精度で測定し、2点の平均をピストンの相対変位とした(d1 and d2 in Fig.8.2)。この変位の中には、氷試料の体積変化の他に、インジウム容器、ピストンとシリンダー、プレスフレーム、断熱材などの変形が含まれる。全く同様の手順でインジウムだけを加圧する参照実験を行い、参照実験のピストン変位を氷試料を用いたときのピストン変位と比較して、その差から氷の体積変化のみを得ることができる。さらに、氷試料の重さとピストン径から氷の密度の絶対値を計算することができた。

## 8. 2. 5 高圧容器内の試料温度の測定

低密度アモルファス氷を一気圧付近で昇温すると氷Ic結晶に結晶化する。このとき氷の体積はほとんど変化しない。このため低密度アモルファス氷の結晶化を氷の体積変化で捕らえることは困難である。そこで、ピストンの進みによる体積測定とは別に試料自身の直接温度測定も行った。

試料の温度を知るため、アルメル・クロメル熱電対の接点をインジウム容器内の氷の試料の中に置く (Fig. 8.4)。熱電対を電氣的に周囲から絶縁して高压容器内部から取り出すために、インジウム容器の蓋の材料にテフロンを用いた。このテフロンの蓋に開けた0.5mmの穴に径0.3mmの熱電対の線を通す。氷あるいは水の試料が漏れ出さないように線の出入り口周辺のテフロンをエポキシ接着剤で固めた。高さ20mmのピストン中央に縦に内径2.1mmの穴を開けて外径2mmのセラミック絶縁管を通し、その中を経て高压容器の外に熱電対を導く。このとき、圧力で絶縁管がピストンの穴から抜け出ないように、シリンダー内の高压部に粘土鉱物のパイロフェライト圧力媒体を配置して絶縁管を締め付けた。また、パイロフェライトがシリンダーの内壁を傷つけないようにその周りにテフロンのスリーブを配した。

8. 2. 6 データの集積と解析

試料及びシリンダーの温度は摂氏零度の補償をした後に電圧計で測定し、液体窒素温度で温度補正をした。温度精度は±0.05Kである。また試料とシリンダーの温度更正を行い、シリンダー温度のみでも試料温度を±1Kで推測できた。

圧力はプレス機の油圧を圧力計で電氣的に読みとり、ピストンにかかる荷重をピストン断面積で割って、公称圧力を±1MPaの精度で求めた。公称圧力と実際の試料圧力との補正は約220K以上での各高压氷の間の相転移を観測し、その既知の転移圧力と比較して行った。こうして求めた高温での圧力補正を低温でも使用できると仮定した。77Kにおける精度は

±1.5kbで、高温ではこれより小さくなる。

ピストン変位、試料とシリンダーの温度、公称圧力をGPIBとRC232Cを介してソフト「LabVIEW」でコンピュータに数秒毎に取り込んだ。

8. 2. 7 氷試料の1気圧液体窒素中への回収

氷試料の入ったインジウム容器を1気圧、液体窒素中でシリンダーの中からプレスで抜き出して回収した。インジウム容器を液体窒素に浸したまま細長いドライバーの先でたたき割って中の氷試料を取り出し、氷試料を回収した。これをx線測定や昇温曲線の測定試料とした。

8. 2. 8 x線による77Kの氷の相の同定

Whalley(カナダ国立研究所)により考案されたx線測定用のガラス製の液体窒素容器を当所のガラス工作室で作製した。液体窒素を入れるための外径70mm、内径55mm、高さ90mmの内部に銀メッキを施した真空ガラス魔法瓶で、瓶の底に、長さ約10mmの透明な薄いガラスの二重の細い突起がついている (Fig. 8.5)。この突起部は、筒径が約5mm、長さ10mmのガラスキャピラリー(小さな細い試験管)の中に、筒径が約1.5mmのガラスキャピラリーを挿入して作られている。この内と外のガラスキャピラリーはどちらもできるだけ薄く作られており、その間は断熱のため真空になっている

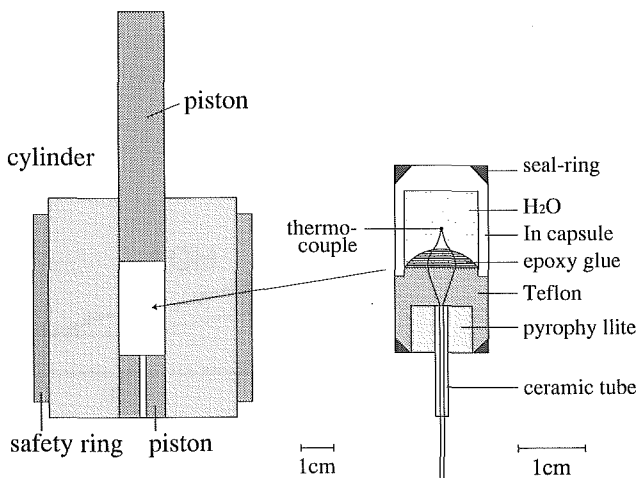


Fig.8.4 Schematic of the sample assembly for measurement of the sample temperature.

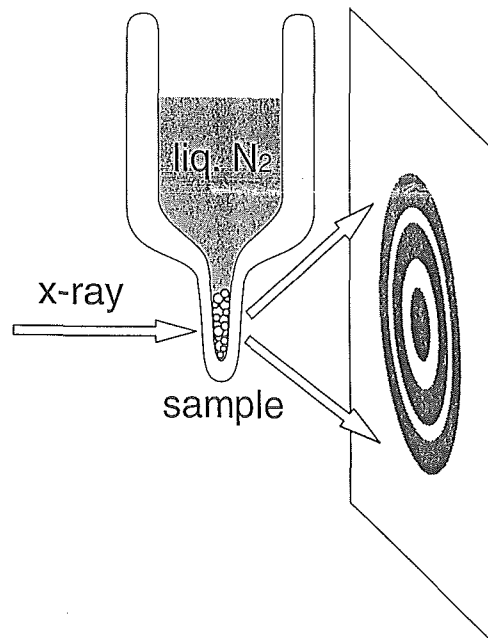


Fig.8.5 Schematic of the x-ray diffraction measurement of sample in liquid nitrogen in a glass vacuum flask.



る。またこの先端部だけ銀メッキは施されてなく、中が観察できる。液体窒素をこのガラス瓶に入れると先端部の内側のキャピラリーの中にも液体窒素がたまる。これに約0.5mm以下に砕いた氷の試料を入れると、氷は液体窒素の中を沈んで先端のガラスの筒の中にたまる。窒素ガスの泡が出て氷試料が安定しないときは試料を上から細い銅線で軽く押さえて内側のキャピラリーの中に固定した(Fig. 8.5)。

これをモリブデン特性x線発生装置にセットし、液体窒素に沈んだ氷試料に0.8mmあるいは0.3mmにコリメートしたx線をあてて、散乱を高感度のポラロイドフィルムで撮影した(Fig. 8.5)。撮影時間は1分から30分程度である。x線回折像にはガラス容器と液体窒素のバックグラウンドが写るが、低密度アモルファス氷、高密度アモルファス氷、また種々の氷結晶の相の同定は十分に可能であった。このガラス魔法瓶の使用を繰り返すと真空が悪くなりガラス突起の外側に水滴や霜がつくので、ドライヤーの温風でこれを取り除きながらx線測定を行った。また定期的に真空を引き直す必要があった。

### 8.2.9 1気圧下での氷試料の昇温曲線の測定

約10mm×10mmのアルミ箔を下締めて3mm×3mm×3mm程度の容量の容器を作り、細いアルメル・クロメル熱電対接点を少量の瞬間接着剤でこの容器に付けた。液体窒素中でアルミ容器に氷試料を入れて、この容器を液体窒素から室温まで自然昇温している金属の円筒の中に熱電対リード線で吊し入れた(Fig. 8.6)。このとき、金属の円筒の両縁を発泡スチロール板でふ

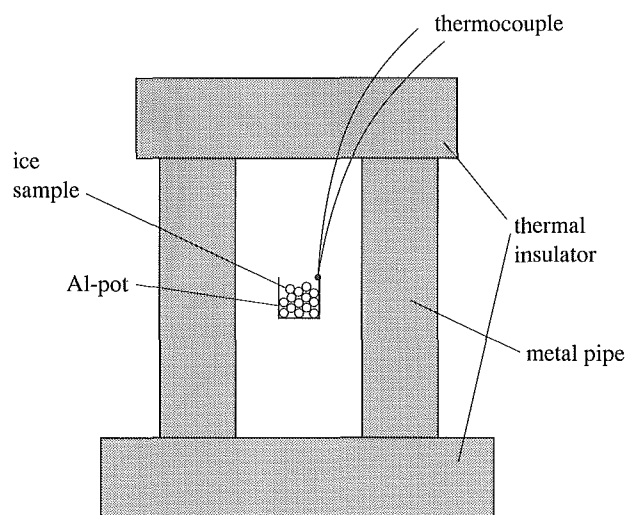


Fig.8.6 Schematic of the measurement of heating curve of ice sample from 77K to room temperature at 1 bar.

さいだ。

金属の円筒の温度上昇とともに氷試料の温度も上昇する。昇温中に氷試料が相転移を起こすと発熱あるいは吸熱の転移熱でアルミ箔の温度が変化し、それを熱電対の電圧の変化で捕らえることができる。この方法で、一気圧での高密度アモルファス氷から低密度アモルファス氷への転移と、低密度アモルファス氷から氷Icへの結晶化、また氷Ihから水への融解を捕らえることができた。さらに、金属円筒の大きさや肉厚を変えることで自然昇温速度を変え、氷試料の転移の昇温速度依存性から各転移の運動学的な性質を調べることができた。

### 8.3 結果と考察

Fig. 8.7に130–140Kで低密度アモルファス氷を加圧、減圧、再加圧したときの1gあたりの氷試料の体積変化を示す。低密度アモルファス氷は約3kbで高密度アモルファス氷に約20%以上の急激な体積変化を起こして転移し、この高密度アモルファス氷は減圧で約1kbで体積が急激に膨張して低密度のアモルファス氷に逆転移を起こす。更にこの低密度アモルファス氷を再加圧すると高密度アモルファス氷に転移を起こす。この低密度と高密度の2つのアモルファス氷の間の急激で大きな体積変化はアモルファス氷の間の一次相転移を支持する有力な証拠になっている。また加圧と減圧で転移圧力が違っているが、これは圧力ヒステリシスと考えられる。

氷の圧力温度の相図に測定されたアモルファス氷間

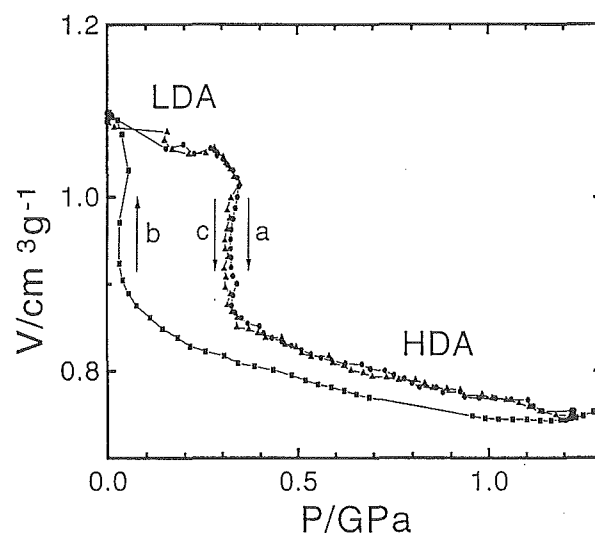


Fig.8.7 Compression (a), successive decompression (b), and recompression (c) of H<sub>2</sub>O amorphs about 135K.

の転移点をFig. 8. 8に示す。これらの結果は、アモルファス間の平衡な一次相転移線が約2 kbにあるとするWhalleyらの予想とあう。

得られた氷の体積をFig. 8. 9に示す。二つのアモルファス氷の体積差は77-140Kでほとんど変わらない。一方で、アモルファス氷のガラス転移点は130-160K付近と考えられる。すなわち、ガラス転移点より少し上の過冷却液体の状態でも体積が約2 kbで急激に変化する可能性を示唆している。言い換えると、今回の実験で初めて示された低密度と高密度の中間密度のアモルファス構造を取りにくいという実験事実は、過冷却液体も低温で低密度の水と高密度の水の二つに分離するという可能性を示し、最近提唱されている過冷却水に液体/液体の相転移とその高温での第二臨界点が存在するという仮説の重要な実験的証拠になっている<sup>5,6)</sup>。

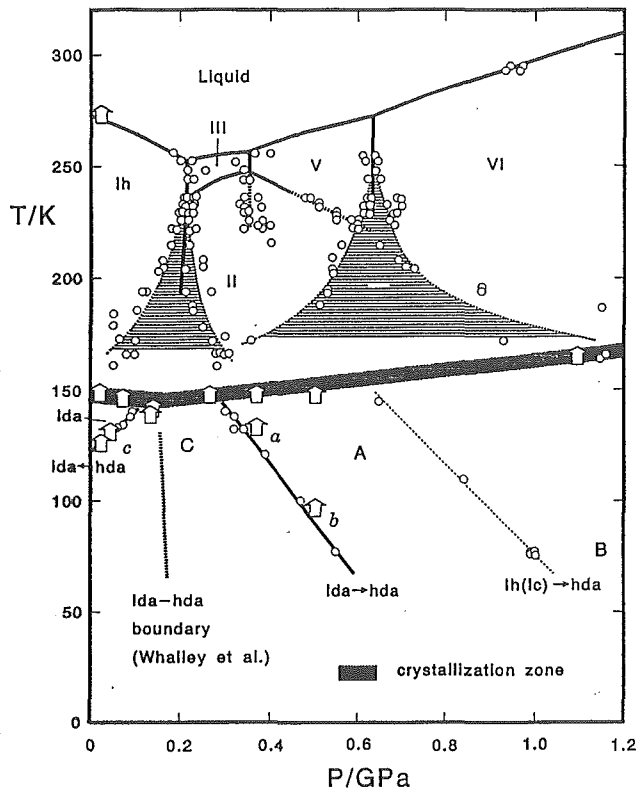


Fig.8. 8 The P-T phase diagram of H<sub>2</sub>O and the observed transitions. Heat evolution was observed at a, b, and c. The phase boundary between the metastable low-density and the high-density amorphs, estimated by Whalley et al. (Ref. 7), is also shown.

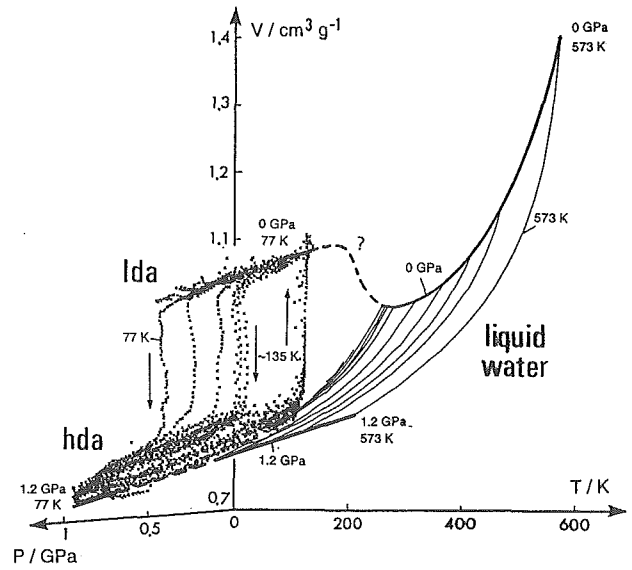


Fig.8.9 Volume of the low-density amorph, the high-density amorphs, and liquid water at various P-T conditions.

参考文献

- 1) O. Mishima, L. Calvert and E. Whalley, Nature, 310, 393 (1984).
- 2) O. Mishima, L. Calvert and E. Whalley, Nature, 314, 76 (1985).
- 3) O. Mishima, K. Takemura and K. Aoki, Science, 254, 406 (1991).
- 4) O. Mishima, J. Chem. Phys., 100, 5910 (1994).
- 5) C. A. Angell, Science, 267, 1924 (1995).
- 6) P. G. Debenedetti, "Metastable Liquids" (Princeton Univ. Press, Princeton, 1996).
- 7) E. Whalley, D. D. Klug and P. Handa, Nature, 342, 782 (1989).

## 第9章 圧力変化による結晶成長の高速制御の実証

### 9.1 樹枝状結晶の成長速度の瞬時操作

§4.3で述べた装置と方法を用いて、水溶液から成長する塩化アンモニウムの樹枝状結晶の成長速度を、圧力により高速に変化させうることを実証した。樹枝状結晶成長は、良く知られているように、多面体結晶の成長に比較して、極めて速い成長速度を示す成長様式である。塩化アンモニウム樹枝状結晶の枝は、常圧下、低過飽和度領域においては、立方晶系の互いに直交する $\langle 100 \rangle$ 方向に発達する<sup>1)</sup>。そこで、種結晶のライメントに際して、 $\langle 100 \rangle$ 軸が観察平面にのるように調節した。出発溶液濃度が27.98wt% (大気圧下、24.0℃における飽和濃度)、温度が28.5℃で行なった地上実験における成長形態をFig. 9.1(a)に、その干渉縞パターンをFig. 9.1(b)に示す。また、結晶成長開始直後の濃度の均一な状態の干渉縞パターンを基準として、その後の干渉縞の変化から濃度分布に起因する位相分布を得ることができる。具体的にはFig. 9.1(b)を基準パターンと重ねたときに得られるモアレ縞が、位相差が $\lambda/2$ の整数倍である部分の等高線に相当しているため、このモアレ縞をデジタル画像処理により抽出し $\lambda/2$ ごとの位相分布の等高線マップを得た。これをFig. 9.1(c)に示す。溶液の濃度変化 $\Delta c$ に起因する屈折率の変化が $\Delta n = a\Delta c$ と書けるとき、Fig. 9.1

(c)の等高線一本分の差に相当する濃度差(セルの厚さ方向の平均値)は $\Delta c = \lambda / (2da)$ となる。いま、 $d = 1 \text{ mm}$ 、 $\lambda = 680 \times 10^{-6} \text{ mm}$ であり、 $a$ として常圧下の値<sup>2)</sup> $a = 1.90 \times 10^{-3} (\text{wt}\%)^{-1}$ を用いると、 $\Delta c = 0.175 \text{ wt}\%$ となり、また、これを過飽和度の差に換算すると $\Delta \sigma = 0.625\%$ となる。Fig. 9.1のいずれも上下方向が実際の重力の方向に一致している。これらの図から、水平方向および下方向に延びる枝の長さはほぼ等しいが、上方向に延びる枝の成長はこれらに比べて著しく抑さえられていること、濃度分布が著しく非対称になっていることがわかる。これらの非対称性は重力の作用であるが、この点に関しては次章で詳しく扱う。ここでは、圧力変化に対する成長の応答について注目する。水平方向に延びる主枝について、その長さの時間変化と圧力をFig. 9.2に示す。枝長さの時間変化を示すグラフの傾きが先端成長速度になる。この実験では、圧力は階段状に3段階に上昇させた。Fig. 9.2において、圧力ジャンプの遷移時間帯(4.5秒間)を示してあるが、Lengthのグラフがこの領域でシャープに折れ曲がり、成長速度が圧力変化によく追従していることがわかる。このことは、圧力による成長速度の制御性のよさを直接的に示している。温度変化でこれと同様なことを行なうのは困難である。

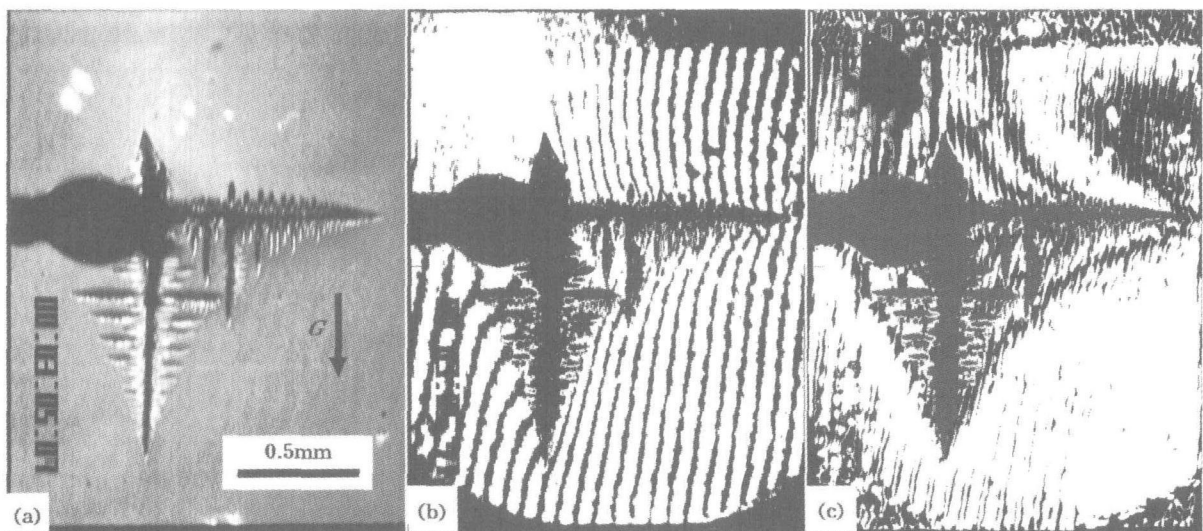


Fig.9.1 An ammonium chloride dendrite grown by dynamic pressure control method on Earth. (a) Crystal morphology, (b) interference fringes, and (c) a contour map for the integrated concentration.

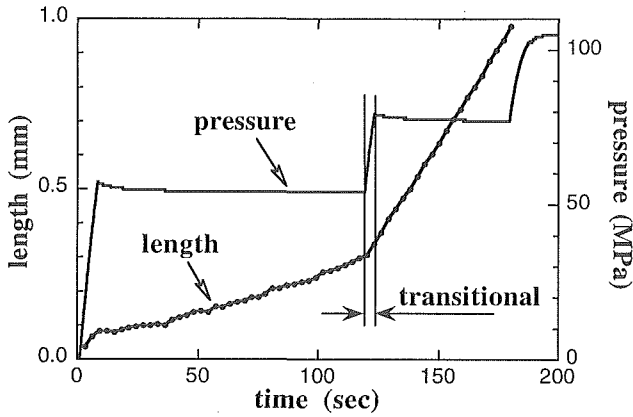


Fig.9.2 Response of dendritic growth velocity to a pressure jump.

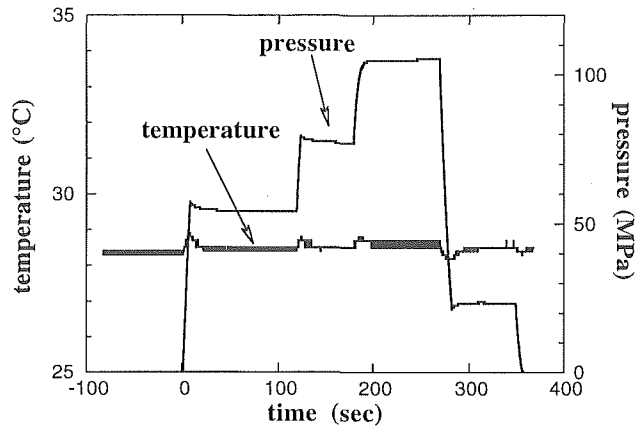


Fig.9.3 Change in temperature on pressure jumps.

## 9.2 圧力ジャンプ時の温度変化

急速な圧力上昇には発熱が伴う。断熱圧縮に伴う温度上昇 $\Delta T$ は既に示したように(§2.7の2-3式)次式で与えられる。

$$\Delta T = (\alpha V / C_p) T \Delta P$$

純粋な水については、 $\alpha = 2.57 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、 $C_p/V = 4.18 \text{ Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ 、作動油(ここでは日本石油株式会社のエチルフローを用いた)については $\alpha = 5.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、 $C_p/V = 2.4 \text{ Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ である。上式に基づいて、 $T = 298 \text{ K}$ 、 $\Delta P = 50 \text{ MPa}$ のときについて見積もると、水については $\Delta T = 0.9 \text{ K}$ 、作動油については $\Delta T = 3.2 \text{ K}$ となり、この温度上昇分が継続すれば無視しえない値である。しかしながら、現実には圧力上昇には有限の時間がかかり、その間に周囲に熱が逃げるので、これよりも温度上昇は小さくなり、急速に緩和して行くはずである。実験における実際の温度変化を圧力変化と共にFig. 9.3に示す。ここで、温度計測はFig. 4.3の高圧熱電対によるもので、作動油の温度を測定している。なお、塩化アンモニウム溶液の場合、過飽和度に換算すると、10Kの温度変化が、110MPaの圧力変化にほぼ等価なの

で、Fig. 9.3ではこれを考慮して縦軸がスケールされている。Fig. 9.3を見ると、加圧時の温度上昇が一番大きいのは第一段目の加圧であるので、これについて検討する。加圧前の温度は28.3°Cであり、加圧開始と同時に温度も上昇していき圧力がピーク値(57.3MPa)に達するのとほぼ同時に温度もピーク値28.9°Cをとる。それから約8秒後に28.5°Cに緩和し、それ以後は28.4-5°Cで安定している。0.1Kの温度上昇は塩化アンモニウムの場合約0.08%の過飽和度低下をもたらす程度である。従って、加圧直後の短時間を除けば、加圧時の温度変化は、大きな問題ではないであろう。尚、本章の内容の詳細については文献<sup>9)</sup>を参照されたい。

## 参考文献

- 1) S. K. Chan, H. H. Reimer, and M. Kahlweit, J. Cryst. Growth 43, 229 (1978).
- 2) E. Raz, S.G. Lipson, E. Polturak, Phys. Rev. A 40, 1088 (1989).
- 3) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, K. Kawasaki, J. Cryst. Growth 158 328 (1996).

## 第10章 樹枝状成長に対する重力の影響

### 10.1 はじめに

樹枝状成長は金属の鋳物等に見られる典型的なパターンとして、古くから多くの研究がなされてきた。最近では、非線形現象における形態形成の物理の格好の対象として、新たな視点からも注目を浴びている<sup>1,2)</sup>。重力下で進行する通常の樹枝状成長現象は、それ自体が内在的に対流を誘起する運命を持っている。何故なら、たとえ外的な条件が均一であっても、結晶成長それ自体が濃度や温度の勾配を作り出すので、密度分布が原理的に発生するからである。従って、地上においては対流は成長現象の一部であり、その意味で、対流の構造やそれが成長に及ぼす影響の探求は、成長機構の解明と不可分である。

地上で行われる実験は必ず重力場の中で行われるのであり、そのため、早い時期から対流の影響と思われる重力効果が気付かれた。たとえば、GlicksmanとHuang<sup>3)</sup>は主枝先端近傍の形態が重力ベクトルに対する相対的な成長方位に依存して異なることを報告している。一方、当然のこととして、樹枝状成長機構についての理論的探求は、この、重力の影響を考慮しない単純な状況について開始された。そこで、理論検証のための実験においては、セルをできるだけ薄くしたり、環境相にゲルを用いる<sup>4)</sup>などの、対流発生を抑えるための工夫がなされてきた。最近になって、種々の微小重力実験手段が利用できるようになり、より理想的な条件での対流のない樹枝状成長の実験が可能になってきた。これにより、対流のない樹枝状成長の機構解明において大きな進展があった<sup>5,6)</sup>。

他方、意図的に成長系に強制対流を導入して、樹枝状成長に対する流れの影響を調べる試みもいくつか行われている<sup>7-10)</sup>。しかしながら、我々が通常遭遇する、最もありふれた状況における自発的な対流の性質については、ほとんど明らかになっていない。この問題は、現実の成長における対流の役割を明らかにする上で、不可欠の研究課題である。

本研究の目的は、単一の樹枝状結晶が成長するという高度に単純化された成長系を用いて、微小重力実験と地上実験を比較し、また、対流のパターンを可視化することによって、重力下における自発対流の構造とそれが樹枝状成長に与える影響を明らかにすることで

ある。

具体的な実験試料としては、水溶液から成長する塩化アンモニウム結晶を用いた。我々の実験では、成長条件をできるだけ単純化し、現象の本質を明らかにするためのいくつかの特別の工夫がなされている。まず、成長する結晶はアライメントされた一つの単結晶であり、成長セルの大きさは拡散長よりも大きくとられている。これにより、樹枝状結晶の主枝先端の成長については、セル壁や他の結晶との干渉の問題をなくし、いわゆる自由成長の条件を実現している。さらに、結晶成長の駆動力である過飽和度を設定する際の過渡状態の時間を短くするために、動的圧力制御法<sup>11)</sup>を用いた。動的圧力制御法は、溶解度の圧力依存性を利用した、系の圧力を変えることで短時間に所定の均一な過飽和状態を得る方法であり、我々により開発されたものである。これらの工夫により、結晶成長の内在的な性質が明確になる。結果として、重力下で結晶成長自体が対流を誘起・拡大する過程が捕らえられ、その流速は成長速度をはるかに越える大きさまでに発達し、成長の様相を決定的に変えてしまうことがわかった。

本章においては、まず、結晶形態と結晶周辺の濃度分布について微小重力実験と地上実験の結果を比較することにより、これらに対する重力の影響を明らかにする。次に、重力下での成長で自発的に形成される対流パターンをビジュアルに示す。最後に、これらの観察結果を総合して、重力下における結晶成長が対流と相互作用しながら歪んでいく過程について議論を加える。

### 10.2 実験方法

我々の実験では、過飽和度の均一な状態を短時間で得る目的で、系の温度は一定に保ち、圧力を変化する。試料は以下で述べる内部セルにセットされ、これを光学窓付の圧力セルに装着する。結晶成長の様子は、干渉計測のための光学系が組み込まれた顕微鏡によりその場観察し、ビデオ録画する。以下で述べる実験はすべて同一の装置を用いて行われたものである。実験装置の詳しい記述は§4.3で行ったのでそちらを参照していただきたい。ここでは、本章の議論に不可

欠な事項についてのみ述べる。

Fig. 10. 1に内部セルの構造を模式的に示す。ここで、結晶成長室は直方体(7W×3H×1.02Tmm)であり、観察の光学軸はFig. 10. 1の紙面に垂直方向である。結晶成長室のほぼ中心において、針の先端に種結晶が接着剤で固定されており、長さ0.1mm程度の結晶が露出した状態にある。この種結晶は立方晶系のNH<sub>4</sub>Cl樹枝状単結晶であり、図中に示されたような3つの方向に主枝(立方晶系の<100>方向に伸びる)が成長するような方位関係になるようにアライメントされている。図に示された3つの成長方向は、地上実験においては、水平方向、上方向、下方向に対応するので、これらの方向へ成長する主枝を便宜上それぞれH-arm, U-arm, D-armと呼ぶことにし、微小重力下で成長する樹枝状結晶についても同様の呼び方を使うことにする。この3本の主枝の先端は、観察時間を通じて、最も近いセル壁から約0.5mm離れており、この

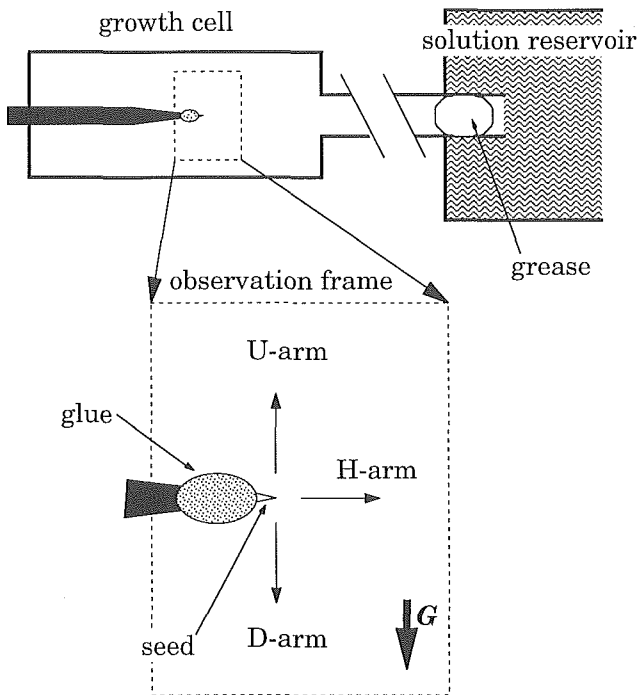


Fig.10.1 Schematic drawing of the inner cell for the optical pressure cell. The growth cell is made of fused silica and its inner size is 7W×3H×1.02T mm. The rectangle, about 1.6×2.1 mm, drawn with a broken line indicates an observation frame of a CCD camera. The seed crystal is aligned so that three of the main arms grow parallel to the arrows indicated by U-, H- and D-arm.

距離は拡散長(0.36mm。文献<sup>6)</sup>及び次章参照。)より大きく、先端の成長に対してはほぼ自由成長の条件が成り立っている。

最初、NH<sub>4</sub>Cl水溶液(27.98wt%)は溶液溜めにのみあり、結晶成長室には空気が入っている。細管途中のシリコングリースは、溶液の蒸気が石英セルの方へいかなないようにシールとして働いている。最初の加圧により、溶液溜めが変形して溶液がシリコングリースのシールを破って結晶成長室に注入される。このとき、空気は圧縮され最終的には溶液に溶け込んで消滅する。予定した圧力まで加圧していき過飽和状態を作り、圧力を一定に保持することにより結晶成長が開始する。この注液時に溶液中に一時的に流れが生じるが、その流れはすぐに緩和し、溶液内には流れのない状況が達成される。以上の初期加圧に要する時間は10秒程度である。この初期状態では、結晶成長室内の溶液は十分攪はんされているので均一濃度である。また、既に報告したように、加圧直後は圧力の緩和と圧縮熱による若干の温度上昇があるが、これらは共に数秒間で一定値に落ち着く。従って、初期条件として、濃度、圧力、温度共に均一で一定の状態が作られる。細管中のシリコン・グリースは、適量であると、初期加圧に伴うシール破壊時に細管中に留まり、溶液に混入しない。しかし多量に詰めると、粒径数μmから数十μmの微粒子となって溶液中に分散されるので、これを流れのトレーサーとして利用し、対流パターンの可視化を行った。

溶液の過飽和度を表現するために、ここでは二種類の過飽和度を用いる。ひとつは、よりなじみの深い重量百分率濃度(溶液100g中にある溶質のグラム数。単位はwt%)を用いて定義される過飽和度σであり $\sigma = (c - c_{eq}) / c_{eq}$ で定義されるものである。ここで、cとc<sub>eq</sub>は、それぞれ重量百分率濃度を用いて表した溶液濃度と、飽和濃度である。もうひとつは、樹枝状成長の拡散場理論に現れる無次元化過飽和度Δであり、σとは $\sigma = \Delta [(\rho_s / \rho_l)(100 / c_{eq}) - 1]$ の関係で結ばれる。ここでρ<sub>s</sub>とρ<sub>l</sub>は、それぞれ結晶と溶液の密度である(ここでは、ρ<sub>s</sub>=1.53g/cm<sup>3</sup>、ρ<sub>l</sub>=1.08g/cm<sup>3</sup>である)。与えられた濃度、温度、圧力条件でのσあるいはΔを求めるためには、飽和濃度の温度、圧力依存性が与えられていなければならない。ここでは、我々は、

$$c_{eq} = -37.39 + 0.22T - 2.56 \times 10^{-2}P \quad (\text{wt}\%) \quad (10-1)$$

を用いた。ただし、温度Tの単位はK、圧力の単位は

MPaである。ここで、Pの係数は次章で述べる微小重力実験で求めた $\Delta$ と矛盾しないように決定した。Tの係数は文献<sup>12)</sup>による。

### 10.3 重力の効果と対流パターン

#### 10.3.1 微小重力下の成長

まず最初に、重力下の成長を議論するためのリファレンスとして、小型ロケットTR-1A<sup>13)</sup>を用いて行った微小重力下(重力レベルは $10^{-4}G$ 。Gは重力加速度。)の成長実験の結果を述べる。Fig. 10.2に成長形と濃度分布の時間発展を示す。ここで等高線は、干渉縞像の画像処理により得られたものであり、セルの厚さだけ積分された濃度に関する等濃度線である。隣り合う等濃度線の濃度差は $\Delta c=0.175\text{wt}\%$ に相当する。成長条件は温度 $26.2^\circ\text{C}$ 、圧力 $71.5\text{MPa}$ ( $\sigma=0.050$ ,  $\Delta=0.0117$ )である。初期加圧でこの条件が達成され、継続した。我々の成長系は、H-armを軸としてほぼ対称な条件にある。それを反映して、濃度分布、形態ともほぼ対称になっている。のみならず、3本の主枝ともほぼ等しい長さに成長している。それぞれの先端成長速度をFig.10.3(a)に示す。成長が進むにつれて、成長速度比はほぼ1となる。成長初期には成長速度比は1からずれているので成長速度の非対称性があることになるが、これは、結晶が拡散長よりも小さいときには、種結晶周りの非対称な形状の影響を受けるためであると考えられる。このように、我々の成長系においては、

対流の抑えられる微小重力下では、期待通りの高い対称性をもった形態と濃度分布が実現することが確認された。

#### 10.3.2 重力下の成長

微小重力実験と同様の実験を、重力下で行なった。Fig. 10.4に成長形と濃度分布の時間発展を示す。温度は $28.5^\circ\text{C}$ である。初期加圧によりまず圧力 $54.2\text{MPa}$ の条件が作られ、約2分間その状態が維持されてFig. 10.4(a)の状態に達し、次に第2段として $77.7\text{MPa}$ ( $\sigma=0.037$ ,  $\Delta=0.0087$ )に圧力をジャンプさせ継続した。第2段の条件が比較的微小重力実験の条件に近いので、この時の成長を微小重力実験と比較したときの主な相違点を以下に述べる。まず、3本の主枝の対称性が崩れていることがわかる。上記の樹枝状実験と同様に、3本の主枝の先端成長速度をFig. 10.3(b)にプロットした。H-armを基準にして考えると、D-armの成長速度は若干速いがほぼH-armと等しく、U-armは大幅に遅くなっている。

濃度分布を見てみると、H-arm先端付近を通る等高線がD-armの先端付近をも通っており、両者がほぼ等しい濃度になっていることを示唆している。H-armより上方には低濃度の領域が広がっており、U-armは低濃度の溶液に囲まれている。従って、濃度分布は、先端成長速度の大小関係に定性的に対応していることになる。

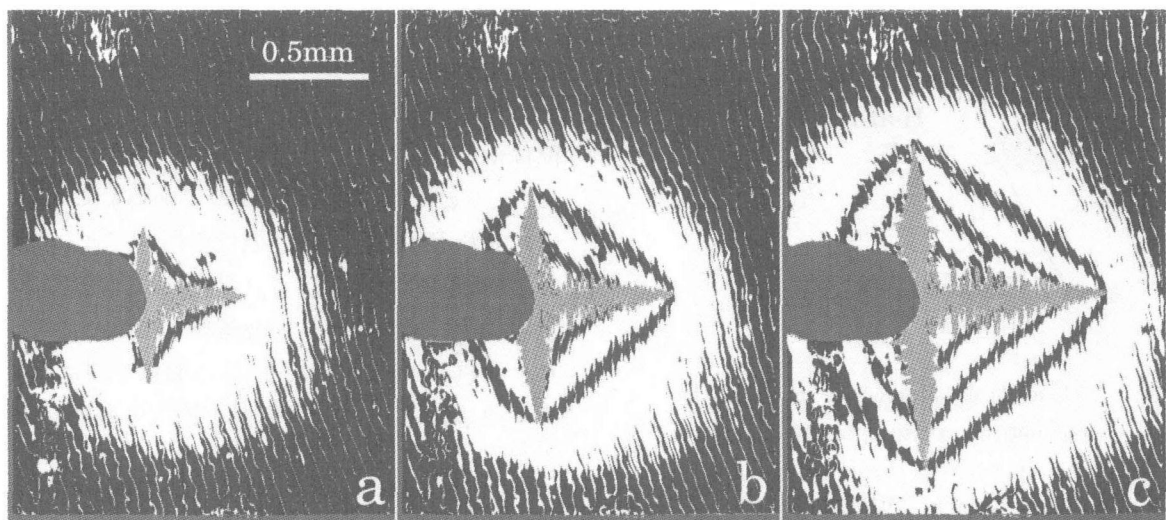


Fig.10.2 Evolution of concentration distribution around a dendrite growing in microgravity. The concentration integrated through the thickness of the solution is equal along each contour. The concentration increases with distance from the crystal. The concentration distribution, as well as crystal morphology, has high symmetry. Here,  $T=299.35\text{K}$ ,  $P=71.5\text{MPa}$  and  $\sigma=0.050$ . (a) is 36 s after initiation of the growth. (b) is 15 s after (a). (c) is 30 s after (a).

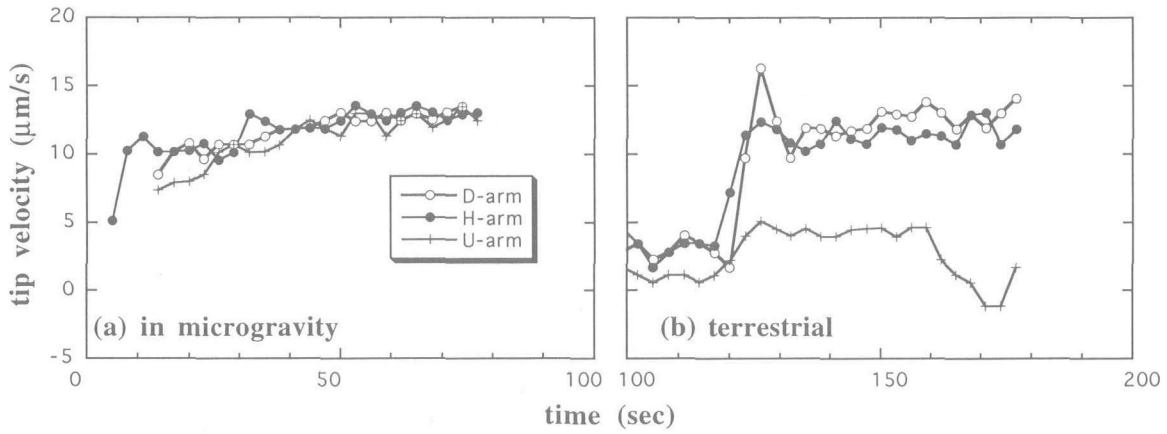


Fig.10.3 Comparison among the tip velocities of the different arms. (a) is for the dendrite in microgravity shown in Fig.10.2 and (b) is for the terrestrial dendrite shown in Fig.10.4. The origins for “time” are at the moments of the first pressure-jumps for the respective cases. For (b), the pressure was increased from 54.2MPa to 77.7MPa at around 120 sec.

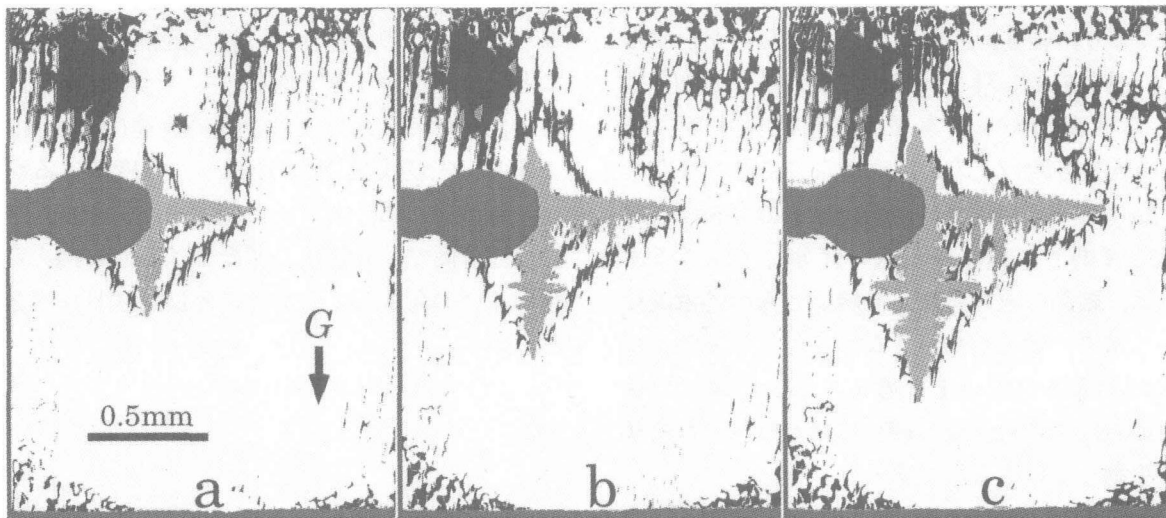


Fig.10.4 Evolution of concentration distribution around a terrestrial dendrite. The symmetry in crystal morphology and concentration distribution is significantly deformed in comparison with the growth in microgravity shown in Fig.10.2. Here,  $T=301.65\text{K}$ ,  $P=77.7\text{MPa}$  and  $\sigma=0.037$ . (b) is 15 s after (a). (c) is 30 s after (a).

横枝の発達についても大きな差がある。H-armの横枝は発達の仕方が上方と下方とで非対称である。上方の濃度が低い領域では、横枝の発達が抑さえられている。一方、D-armの横枝はほぼ左右対称に発達しているが、微小重力下と比較した場合、濃度分布との対応関係が大きく異なる。すなわち、微小重力下では横枝の先端は、主枝先端付近を通る等高線からかなり内側へ入った、低濃度の領域に取り残されておりあまり発達していないが、重力下では主枝先端付近を通る等高線からあまり離れておらず、高濃度の溶液に面してお

り発達が良い。横枝の発達と重力方向の対応関係は、Glicksman and Huang<sup>3)</sup>によるsuccinonitrileの融液成長実験の結果と定性的に同じ傾向を示している。

### 10. 3. 3 対流パターンの時間発展

微小重力実験と比較したときの重力下の成長の歪みが、対流の影響であるであろうことは、容易に想像できる。そこで、溶液中にトレーサーを分散させ、流れを可視化することにより対流パターンの時間発展を調べた。温度は27.7℃である。初期加圧によりまず圧力



46.8MPaの条件が作られ、約2分間その状態が維持され、次に第2段として70.3MPa( $\sigma=0.036$ ,  $\Delta=0.0086$ )に圧力をジャンプさせ続けた。この実験条件は上に述べたトレーサーを入れない地上実験のそれとほぼ等しい。Fig. 10.5に、観察視野内にある多数のトレーサーについて、平均移動速度と移動方向の2次元的分布を視覚的に示した。Fig. 10.5におけるベクトルは、各トレーサー粒子の3秒間の移動位置を結んだものである。この図では、結晶成長開始直後から、約2分間の変化が時間を追って示されている。

トレーサーと溶液の比重はほぼ等しいが厳密には比重差があるので、流れがない状態でもトレーサーはゆっくりと移動しうる。しかし、Fig. 10.5(a)に見るように、結晶成長開始直後の流れがほとんどないと考えられる状況でのトレーサーの移動量は非常に小さい。そこで我々は、それ以後の流れパターンを考えるうえで、この比重差による移動の影響は無視して良いとした。

Fig. 10.5より、結晶成長開始直後は流れのなかった溶液中に、結晶成長に伴って流れが発生し、加速されて行くことがわかる。水平方向に成長する主枝(H-arm)の成長方向の上方に流れの渦の中心が存在する。大まかに言って、流れの方向は結晶の存在する部分で上向きであり、結晶から遠い部分で下向きである。これは、結晶の成長によって結晶近傍の溶液濃度が減少した結果、密度が小さくなって浮上することにより対流が形成されていると考えることで理解できる。すなわち、この対流は、純粹に結晶成長それ自体が誘起し駆動しているものである。

Fig. 10.5(c)以後の対流パターンは、定性的には変化がないが、流速は単調に増加していった。より興味があるのは、先端の成長に直接的に関わる、主枝先端付近の流速と角度である。そこで、各主枝の先端に、先端の成長に追隨して移動する一辺200 $\mu\text{m}$ の正方形の領域を想定し、そこを通過するトレーサーの移動速度と移動方向を測定した。Fig. 10.6(a)に流速としてトレーサーの移動速度を、Fig. 10.6(b)に流れの方向としてトレーサーの移動方向の重力方向に対する角度を、それぞれ、時間の関数として示した。これを見ると、120秒後以降のH-armとD-armの先端の局所的な流れの速度、方向については近似的な定常状態が実現している。これは、先端位置の移動と対流の拡大が丁度釣り合った結果である。すでにFig. 10.3(b)に示したように、この条件の時のH-armとD-armの先端成長速度もほぼ一定値をとり定常的である。すなわち、非定常に拡大し続ける対流の中にあっても、主枝先端は定常的な振る舞いをしているわけであり、重力下にあっても、このような擬似的な定常状態が成立しうることは興味深いことである。

また、このときの主枝近傍の流速は約30 $\mu\text{m/s}$ 程度であり、先端成長速度の10 $\mu\text{m/s}$ 程度をはるかに越える。このように、自発的に発生した対流が、数分間という短時間で、先端成長速度をはるかに越えるほどの強い流れに発達してしまうことは、注目すべきことである。

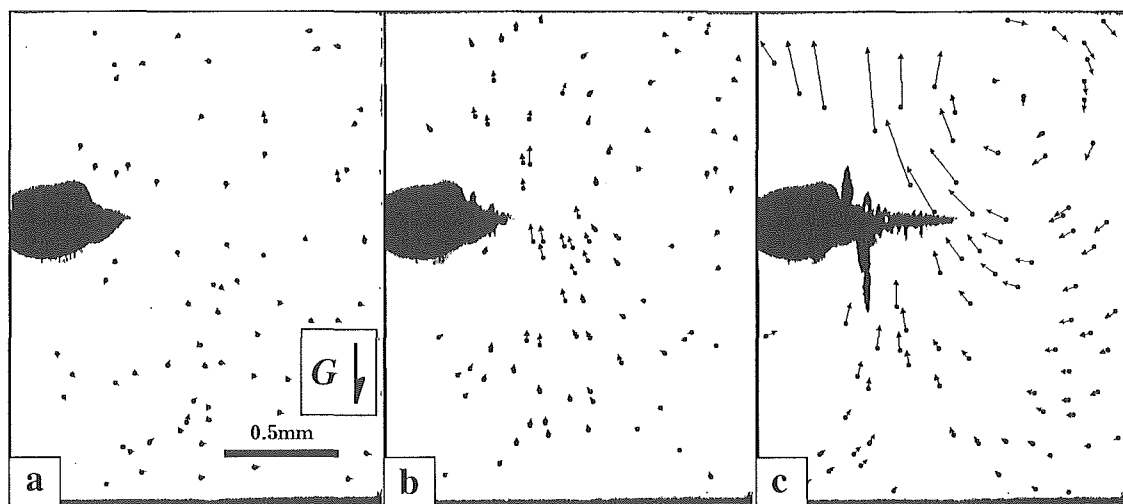


Fig.10.5 Evolution of convection pattern induced by dendritic growth in the terrestrial experiment. Arrows show shifts of identical tracer particles for 3 s. (a) is right after the initial compression. (b) is 45 s after (a). (c) is 120 s after (a).

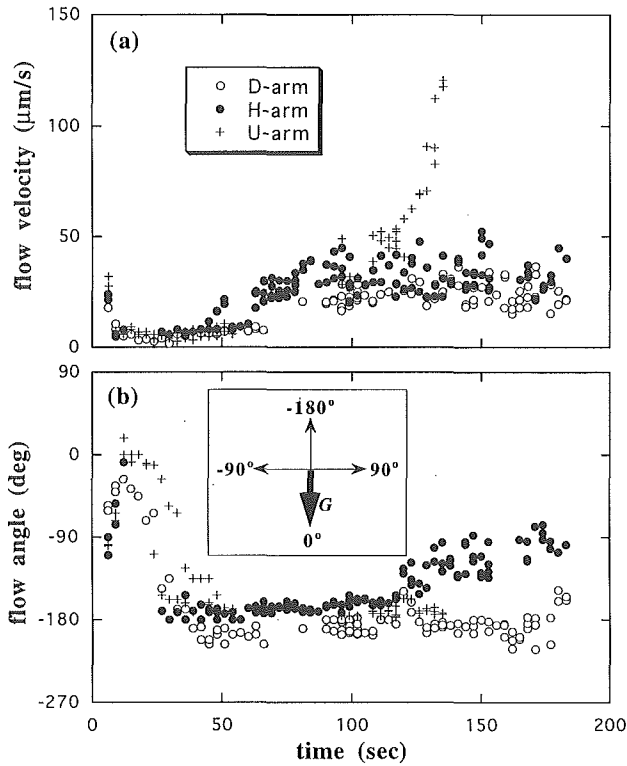


Fig.10.6 Flow velocity and angle near the tips of the main arms in the terrestrial experiment. (a) is for the 2-dimensional velocity of tracers measured from the video images. (b) is for the 2-dimensional orientation of the tracers where the angle is measured relative to the gravity vector as indicated in the figure. Tracers with zero velocity are not plotted. The origin for "time" is at the moment of the first pressure-jump. The initial change in both graphs is not caused by growth-induced convection but by injection of the solution into the growth cell.

#### 10.4 微小重力実験と地上実験の違いについての合理的な説明

既に見た濃度分布と形態の対称性に関する、微小重力下と重力下の結果の定性的な違いについて、対流パターンに基づく合理的な説明が可能である。まず、H-armの下側については、結晶から遠い高濃度の溶液が流れ込むような流れになっている。一方、H-armの上側については、下側の樹枝の間を通り抜け溶質を食われ濃度低下した溶液が流れてくる。従って、無対流の時に比べて、H-armより下側で高濃度領域が結晶により近づき成長が促進され、H-armより上側で低濃度領域が広がり成長が抑制されることになり、その結

果、成長が非対称になっていくと考えられる。

また、横枝の発達についての微小重力下と重力下の違いについても次のように説明される。無対流の時は、先行する主枝先端の成長のために横枝は濃度の低下した溶液に晒されることになる。しかし、対流のある重力下ではD-armの横枝、H-armの下側の横枝に対しては高濃度の溶液が流れ込む。そのため、これらの部分については、拡散だけの場合よりもより高濃度の溶液が供給されるので、横枝の発達が促進されることになる。以上の、流れ方向と横枝発達の関係は、Abe and Togano<sup>7)</sup>によるcyclohexanolや、Bouisson et al.<sup>8)</sup>のpivalic acidの観察結果と定性的に一致している。

#### 10.5 成長速度の定量的な比較と議論

我々の微小重力実験では、過飽和度に関して一点の結果しか得られていないので、対流がない場合の成長速度の過飽和度依存性については求まっていない。しかし、適当な理論を仮定してその関係を求め、重力下の成長を議論することは有意義である。成長速度の過飽和度依存性を求めるための有力な理論的シナリオは、Ivantsov理論<sup>11)</sup>が与える関係式  $\Delta = pe^{\rho} E_1(p)$  と  $v \rho^2 = \text{const}$  (ここでconstは過飽和度に依らない定数を意味する)の2式を連立させることである<sup>12)</sup>。ここで、 $p$ はPeclet数であり、 $p \equiv v \rho / 2D$ で定義される。 $v$ は先端成長速度、 $\rho$ は先端曲率半径である。 $D$ は拡散係数である。また、 $E_1(p) \equiv \int (e^{-s}/s) ds$ である。Ivantsov理論の与える濃度分布は本実験の干渉測定から得られた濃度分布と良い一致を示すことがすでにわかっている(次章)。また、Glicksman等<sup>9)</sup>の微小重力実験に依れば、succinonitrileの融液成長について $v \rho^2$ は過冷却度に依らないことが確かめられている。そこで、上記のシナリオが正しいと仮定して、我々の成長系についての成長速度の過飽和度依存性を求めると、濃度分布の解析から $v \rho^2 = 7.00 \mu\text{m}^3/\text{s}$ とわかっているの、 $p$ の小さな時の近似式として(本実験では $p \sim 10^3$ ),

$$\Delta = -5.80 \times 10^{-4} \sqrt{v} (\ln \sqrt{v} - 6.87) \quad (10-2)$$

となる。ただし、ここで $v$ の単位は $\mu\text{m}/\text{s}$ である。これを用いて、重力下ではどの程度成長速度が変化しているかを見てみよう。Fig. 10. 4に示した条件で微小重力下で実験を行ったときの成長速度の予想値を(10-2)式から求めると、 $6.4 \mu\text{m}/\text{s}$ となる。これに対して、地上実験で実際に得られた値はH-armに対して $11.7 \mu\text{m}/\text{s}$ 、D-armに対して $12.8 \mu\text{m}/\text{s}$ であり、無対流下での

予想値の2倍近くに達している。重力が結果として先端成長速度に与える影響は極めて大きいといえる。

## 10.6 結論

初期に流れの無い均一濃度・圧力・温度の条件にある小さな種結晶から開始する樹枝状単結晶の成長を行ない、自発対流の形成過程と、それが結晶成長に及ぼす影響を調べた。我々の幾何学的構成では、無対流が期待される微小重力下では、種結晶から発達してくる結晶学的に等価な〈100〉主枝は、ほぼ等しい先端成長速度を示し、結晶学的対称性に従った形態と濃度分布が形成されることが確認された。一方、重力下では、結晶成長に起因して、結晶の存在する部分で上昇し、結晶から離れた部分で降下する対流が発生し、結晶成長に伴って拡大していくことがわかった。対流により、結晶周辺の等濃度線は下流に流されるように歪む。その結果、流れの上流に向かって成長する結晶の下の部分では成長が促進される一方、流れの下流に向かって成長する結晶の上の部分では成長が抑さえられる。こうして、結晶形態が非対称に歪んでいく。

結晶成長それ自体が自発的に誘発する対流は極めて大きく、これによって先端成長速度は、無対流下で予想される値から大きくずれてしまう。このことは、重力下でなされる実験結果をもとに、拡散のみを考慮した理論の是非を議論することの危険性を示唆している。特に、下方向と水平方向に成長する枝に関しては

大きな成長速度を与え、実効的な過飽和度が増加したような効果を与えてしまう。このように、重力下では、自発対流の発生が成長の様相を決定的に変えてしまう。

## 参考文献

- 1) M. E. Glicksman and S. P. Marsh, "Handbook of Crystal Growth", Vol. 1, Pt. b, ed. D. J. T. Hurlle p. 1077 (Elsevier Science, Amsterdam, 1993).
- 2) J. S. Langer, Rev. Mod. Phys. 52, 1 (1980).
- 3) M. E. Glicksman and S. C. Huang, ESA SP 142, 309 (1979).
- 4) V. Emsellem and P. Tabeling, Europhys. Lett. 25, 277 (1994).
- 5) M. E. Glicksman, M. B. Koss and E. A. Winsa, Phys. Rev. Lett. 73, 573 (1994).
- 6) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, Phys. Rev. E 51, R3834 (1995).
- 7) H. Abe and K. Togano, J. Jpn. Inst. Met. 35, 947 (1971).
- 8) P. Bouissou, B. Perrin and P. Tabeling, Phys. Rev. A 40, 509 (1989).
- 9) Y. W. Lee, R. Ananth and W. N. Gill, J. Cryst. Growth 132, 226 (1993).
- 10) V. Emsellem and P. Tabeling, J. Cryst. Growth 156, 285 (1995).
- 11) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, J. Cryst. Growth 158, 328 (1996).
- 12) Kagaku Binran, II-172 (Maruzen, Tokyo, 1991).
- 13) S. Yoda and H. Takei, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 10, 2 (1993).
- 14) G. P. Ivantsov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 58, 567 (1947).

## 第11章 微小重力実験による樹枝状成長拡散理論の検証

### 11.1 はじめに

樹枝状成長形態は結晶と拡散場が共同して作り出す、非線型形態形成の物理の具体例として、近年の理論、あるいは実験研究の格好の対象となっている<sup>1-3)</sup>。樹枝先端周辺の拡散場は、結晶を一定速度 $v$ で前進する回転放物体として、界面張力と界面カインेटイクスを無視したモデルに対して、Ivantsov<sup>4)</sup>により最初と与えられた。その帰結として、体系の無次元過飽和度(あるいは過冷却度) $\Delta$ とPeclet数 $p$ の間に

$$\Delta = pe^{\rho} E_1(p) \quad (11-1)$$

という関係が成り立つことが導かれた。ここで、

$$p \equiv \rho v / 2D \quad (11-2)$$

$$E_1(u) \equiv \int_u^{\infty} (e^{-s}/s) ds \quad (11-3)$$

と定義され、 $\rho$ は先端曲率半径、 $D$ は拡散係数である。また、 $\Delta$ は後に定義する無次元濃度の無限遠の値に等しい。(11-1)式はしばしばIvantsov方程式と呼ばれ、与えられた $\Delta$ に対して $v$ と、形態を特徴付ける $\rho$ の関係を与えている。界面張力と界面カインेटイクスが存在する場合でも、結晶表面濃度におけるそれらの寄与が $\Delta$ に比べて充分小さいときは、Ivantsov方程式やIvantsov理論が与える拡散場の形状は依然として近似的に有効である。一方、実験的には $v$ と $\rho$ は過飽和度が決まればユニークに決まることが明らかであるが、Ivantsov方程式のみでは $v$ と $\rho$ を一義的に決めることができない。そこで、最近の樹枝状成長研究は、Ivantsov方程式と組み合わせて $v$ 、 $\rho$ をユニークに選ぶための選択則が議論の中心になっている。この問題に関するこれまでの実験的研究(文献<sup>5)</sup>にまとめられている)では融液系ではsuccinonitrile, pivalic acid, 溶液系では塩化あるいは臭化アンモニウムがモデル物質としてよく用いられ、ほとんどが、結晶の形態観察により $v$ 、 $\rho$ を測定することで理論との対応が議論されている。

このような中、Raz等<sup>6)</sup>、田中等<sup>6)</sup>は、塩化アンモニウム樹枝状結晶の水溶液からの成長について、溶液の

濃度分布の干渉計測を行なった。そこで彼等は、樹枝先端の濃度が平衡飽和濃度から過飽和側へずれていることを見出だし、界面張力の濃度に対する寄与は充分小さいと考えられるので、界面カインेटイクスの効果がある原因であると結論している。これは、少なくともこの系に対しては、界面が近似的に平衡濃度にある場合に成り立つIvantsov方程式を適用することができないことを意味している。ところが、Emsellem等<sup>7)</sup>は臭化アンモニウム樹枝状結晶の水溶液成長について、干渉計測による濃度分布の測定を行ない、その中で彼等も、濃度分布のIvantsov理論からの大きなずれを観測しているものの、観察された濃度分布形状の対称性の大きな崩れから、食い違いの原因として対流の影響を指摘している。また、これまでに、塩化アンモニウムと臭化アンモニウム以外には、樹枝状結晶の周りの拡散場を定量的に調べた例はない。このように、樹枝状成長機構におけるIvantsov方程式の近似の妥当性は、拡散場の計測という側面からは、未だ確認されることがない。ごく最近、Glicksman等<sup>8)</sup>によりスペースシャトルを用いた微小重力下のsuccinonitrileの樹枝状成長実験が報告された。そこで彼等は、地上実験との比較から、先端成長速度に対する対流の影響の重大さを示している。局所的な形態測定と異なり、環境相の広範囲の濃度の影響を敏感に受ける拡散場計測においては、対流の存在はより深刻な問題であるはずである。

対流の発生を抑さえるため、従来から、セルの鉛直方向の厚さを小さくすることが行なわれてきた。その場合、結晶の自由成長を実現するためには、樹枝先端周辺の拡散場の広がり大きさの特徴付けるスケールである拡散長 $l$ が、セルの厚さよりも小さくなるような、成長速度の速い条件を用いなければならない。ここで、 $l$ は

$$l \equiv 2D/v \quad (11-4)$$

で定義される。しかしその場合は、拡散場の広がり小さくなって、正確な測定が困難になる。理論の定量的検証という観点からは、低過飽和で成長速度の比較的小さな場合の実験が望ましいであろう。

その他にも、通常無視されている重大な問題があ

る。それは結晶の位置の問題である。これまで行なわれて来た $\text{NH}_4\text{Cl}$ や $\text{NH}_4\text{Br}$ の溶液成長実験では、多くの場合結晶はホールドされていないので、セルの底に沈んでいるであろう。その場合、樹枝状結晶は器底のすぐそばにあることになり、自由成長にはならず、拡散場は上下に非対称になる。

本研究は、以上のような問題点に配慮して、拡散場についてのIvantsov理論の妥当性を検証するものである。我々は、拡散長以上のサイズのセルを用いながら対流の発生を抑えるため、実験は微小重力下で行った。短い微小重力実験時間に、結晶成長の初期条件として均一性の高い過飽和度を素速く設定するために、我々は独自に開発した圧力制御法<sup>9)</sup>を用いた。圧力制御法は、溶解度の圧力依存性を利用し、圧力変化によって過飽和度を操作する方法で、高速な実験条件の操作が可能である。さらにこの方法では、器壁の影響を除くため、結晶をセルの中央にホールドすることが可能である。以上のような条件下で成長する樹枝状結晶の周辺の濃度分布を干渉計測した。その結果、微小重力下で自由成長する樹枝状結晶の周りの拡散場の定量的測定に初めて成功した。

## 11.2 実験方法

実験装置と実験方法の詳しい記述は § 4.3 で行なった。ここでは、そのエッセンスと解析上重要な事柄について述べる。

我々の方式では、光学窓付き圧力セルの加圧室内に、試料をセットした内部セルを装着する。内部セルは石英ガラスでできた直方体(内法  $d \times 7 \times 3$  mm。光軸方向の厚さ  $d=1.02$  mm)の結晶成長室と、柔軟なチューブでできた溶液溜めが細管で連結された構造になっている。結晶成長室の中央に白金合金針先端に塩化アンモニウム単結晶が種結晶として接着剤で固定されている。種結晶周辺の幾何学的配置をFig.11.1に示す。種結晶の露出した先端の長さは0.1mm程度であり、光軸方向の中心位置決め精度は $\pm 0.1$  mmである。この種結晶は立方晶系の $\langle 100 \rangle$ 方向が長方形の観察視野( $2.1 \times 1.6$  mm)の各辺にほぼ平行になるようにアライメントとされている。 $\langle 100 \rangle$ 方向は低過飽和度領域における塩化アンモニウム樹枝状結晶の枝の成長方向である。以下では、枝が成長する方向をFig. 11. 1に示したように、それぞれ $z$ ,  $x$ ,  $-x$ とする。また、光軸方向が $y$ である。後に示すように、本実験では拡散長は $400 \mu\text{m}$ 以下であり、セルサイズはこれより大きく、器壁の効果は重大ではない。最初、溶液は溶液溜めのみあり、

結晶成長室には空気が入っており、種結晶は溶液と分離されている。溶液は、蒸留後脱イオン化し $0.22 \mu\text{m}$ 膜フィルタでフィルタリングした純水に27.98wt% (常圧 $24^\circ\text{C}$ の飽和濃度にほぼ等しい)の割合で $\text{NH}_4\text{Cl}$ 試薬(Merck社, Sprapur, 99.8%純度)を溶解させて作製したものであり、常圧下では未飽和の状態にある。

最初の加圧により、溶液溜めが変形して溶液が結晶成長室に注入される。このとき、空気は圧縮され最終的には溶液に溶け込んで消滅する。予定した圧力まで連続して加圧して過飽和状態を作り、圧力を一定に保持することにより結晶成長が開始する(塩化アンモニウムの水への溶解度は圧力上昇と共に減少する<sup>10)</sup>)。この注液時の溶液の流れはすぐに緩和し、溶液内には流れのない状況が達成される。以上の初期加圧に要する時間は10秒程度である。この初期状態では結晶成長室内の溶液は十分攪はんされているので均一濃度である。加圧直後は圧力の緩和と圧縮熱による若干の温度上昇があるが、これらは共に数秒間で一定値に落ち着く。従って初期条件として、濃度、圧力、温度共に均一で一定の状態が作られる。微小重力実験はNASDAの小型ロケットTR-1A<sup>11)</sup> 3号機によって行なわれた。そこでは残留重力レベルが $10^{-4}g$ の6分間の微小重力環境が得られた。以下に述べるのは、その実験の最初の1分20秒間における定常樹枝状成長についての実験結果であり、定常成長時の温度は $26.2^\circ\text{C}$ 、圧力は $71.5\text{MPa}$ であった。

結晶成長過程のその場観察は、透過光による形態観察と、レーザー・ダイオードを光源(波長 $\lambda=680\text{nm}$ )とした干渉計による濃度分布観察を、1サイクル3秒間で交互に切り替えて行ない、8mmビデオ・テープ・レコーダーに記録した。干渉計は共通光路干渉計であり、試験光は試料を2度通過するので位相差 $\lambda/2$ ごとに干渉縞が形成される。光学系の詳細については文献<sup>12)</sup>を参照されたい。干渉縞の方向はFig. 11. 1の $z$ 方向にほぼ直交するようにセットされる。全体的な濃度分布の直観的な描像は、成長初期段階の干渉像画像をリファレンスとして、当該時刻の干渉像画像と重ねたときに生じるモアレ縞を抽出することにより簡単に得られる。このモアレ縞は位相差 $\lambda/2$ を生ずる濃度差(溶液の厚さ方向に積分された値。)の等濃度線になっている。Fig. 11. 2に、このようにして得た成長開始1分6秒後の等濃度線パターンを示した。ただし、後に述べるように、正確な定量的解析においては、コンピュータ上に取り込んだデジタル画像( $640 \times 480$  pixels,  $3.29 \mu\text{m}/\text{pixel}$ )について干渉縞のシフト量を

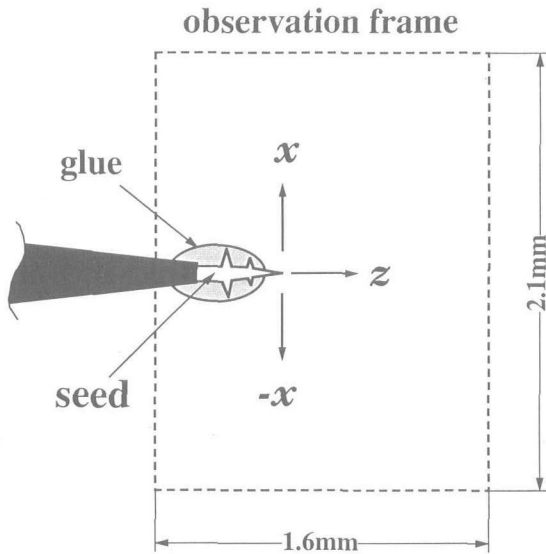


Fig.11.1 Geometry around a seed crystal.

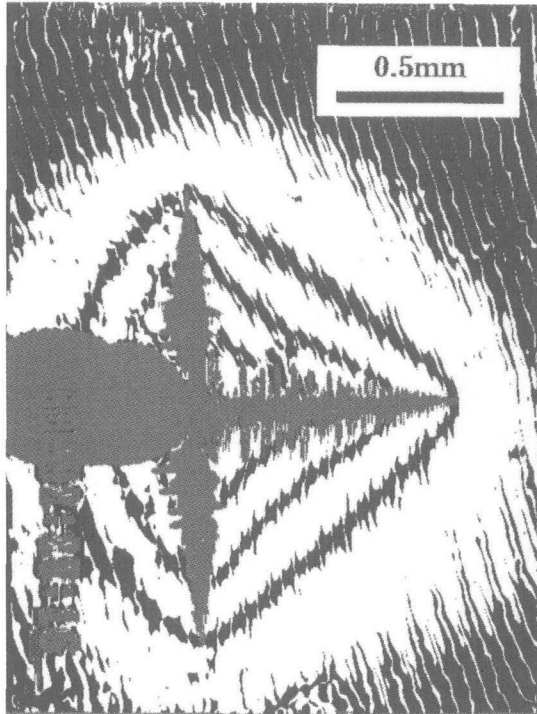


Fig.11.2 A contour map for the integrated concentration around a dendrite growing under microgravity. The phase shift between neighboring contour lines is  $\lambda/2$ . The longitudinal streaks are vestiges of the original interferograms.

計測したものを基にして濃度分布を求めた。尚、以下の議論においては、通常なされるように<sup>3)</sup>、熱拡散が物質拡散に比べて桁違いに速いことから、結晶化の潜熱の発生とその拡散の効果については無視し、もっぱら等温過程としての溶質拡散のみを扱うことにする。

### 11.3 主枝先端付近の拡散場解析

$z$  方向へ成長する主枝( $z$ -arm)について、先端付近の拡散場解析を行なう。 $z$  軸を $z$ -armの中心軸と一致してとることとし、座標系をセルに固定した場合の、 $z$ -arm先端の $z$ 座標と $z$ 軸を切る干涉縞の位置の時間変化をFig. 11. 3に示す。時間原点は初期加圧の瞬間にとってある。先端位置の時間変化のグラフの傾きが成長速度に対応しており、約30秒後に一定の成長速度  $v = 12.25 \pm 0.10 \mu\text{m/s}$  に達し、定常成長が実現していることがわかる。初期段階の遅い成長速度は、他の主枝との相互作用によるものと考えられる。干涉縞の位置については、最初の数秒間は圧力変化があるために少し移動が見られるが、その後一定位置をとり、樹枝先端の接近に伴ないシフトしている。Fig. 11. 3には時刻12秒における干涉縞の位置から決定した各干涉縞の基準位置が水平線で示されている。この基準位置と実際の干涉縞の位置との差が濃度変化によるシフト量を与える。

以上のことから、Fig. 11. 3において成長の初期段階を除いた、時刻30-70秒の間のデータを基にして拡散場の解析を行なうことにする。我々の系では、溶液の屈折率変動  $\delta n$  が濃度変動  $\delta u$  により  $\delta n = a \delta u$  と近似的に表わせると仮定して、厚さ  $d$  の溶液の厚さ方向  $y$  について積分した濃度分布  $I(x, z) \equiv \int_{-d/2}^{d/2} \delta u(r) dy$  は、干涉縞の $z$ 方向のシフト量  $\delta z$  を用いて

$$I(x, z) = -(\lambda/2a)(\delta z/w) \quad (11-5)$$

と書ける。ここで  $x$  と  $z$  はシフト後の当該干涉縞の位置、 $w$  は  $z$  方向に測った干涉縞の間隔、 $u(r)$  は  $u(r) \equiv [c(r) - c_{eq}] / [c_s - c_{eq}]$  で定義される無次元化された濃度で、 $c(r)$  は単位体積当りの溶質の質量で測った濃度、 $c_{eq}$  はその平衡値、 $c_s$  は結晶の密度である。そこでFig. 11. 3を基に、各時刻における各干涉縞の $z$ 方向のシフト量  $\delta z$  を樹枝先端位置からの距離  $z$  の関数として求め、(11-5)式を用いて $z$ 軸上の積分濃度分布  $I(0, z)$  に換算してプロットするとFig. 11. 4を得る。ここで  $a = 0.219$  を用いたが、この値は常圧下、25℃における値(Abbe屈折計により測定した。Raz等<sup>3)</sup>が与えている値から換算して得られる値と等しい。)であり、 $a$ の圧力依存性は無視できると仮定した。Fig. 11. 4で、プロットされているデータの異なるシンボルは、時刻の違いを示している。これより、成長速度だけでなく濃度プロファイルも時間に依存せず、定常状態が実現されていることが確認される。

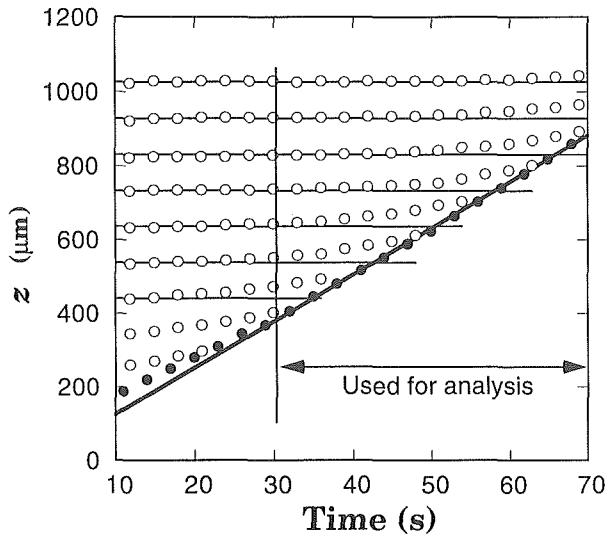


Fig.11.3 Positions of interference fringes on the  $z$ -axis (open circles) and the tip position (closed circles). Error bars are smaller than the symbols. The horizontal lines represent reference positions of fringes.

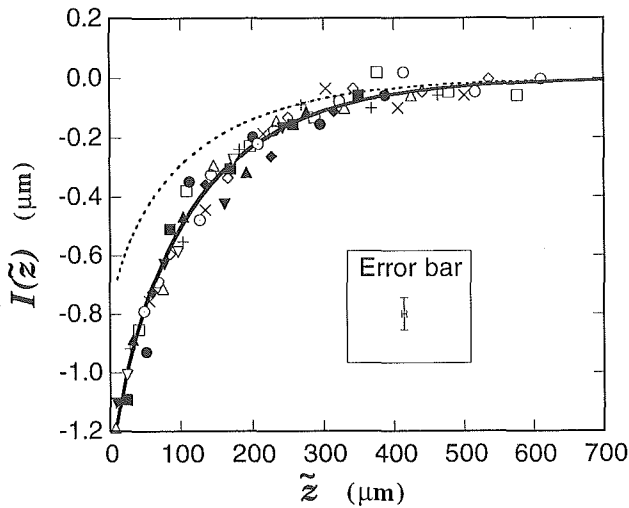


Fig.11.4 Integrated concentration along the  $z$ -axis obtained from the data in Fig. 11.3. Here  $\tilde{z}$  denotes the forward distance from the tip. The different symbols show different time. The error bars originate from  $\pm 1$  pixel error in digitized images. The solid line is the best fit of the Ivantsov solution, Eq. (11-3). The broken line shows concentration for the case that the tip deviates  $500 \mu\text{m}$  from the center of the cell toward the  $y$ -direction.

さて、Ivantsov理論の与える濃度分布は

$$u(r) = \Delta - [\Delta/E_1(p)]E_1((r+z)/l), \quad (11-6)$$

と書ける。ただし、 $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  であり、 $u(\infty) = +\Delta$  となることに注意されたい。厳密には座標原点は樹枝先端と曲率中心との中点にとらなければならないが、後に確認するように樹枝先端の曲率半径は充分小さいので、ここでの議論では樹枝先端を座標原点とした場合との違いは無視できる。(11-6)式から系が過飽和度  $\Delta$  の均一濃度の溶液で満たされている状態、つまり  $u(r) = \Delta$  の状態を基準状態としたときの、積分濃度の理論式として

$$I(x, z) = -b \int_{-z}^{\infty} E_1((r+z)/l) dy \quad (11-7)$$

が得られる。ただし、

$$b = \Delta/E_1(p) \quad (11-8)$$

とおいた。Fig. 11.4のデータを(11-7)式において  $x=0$  とおき、 $b$ と $l$ をフィッティング・パラメータとして最小二乗フィットした結果、最適値として  $b_m = (2.10 \pm 0.23) \times 10^{-3}$ 、 $l_m = 353 \pm 25 \mu\text{m}$ を得た。ここに、誤差の値は統計学的な90%の信頼区間を示す。Fig. 11.4にはこの最適値に対する理論曲線が実線で示されており、実験データがIvantsov理論の与える濃度分布の関数形で定性的に良く表わされることがわかる。次にフィッティングで得たパラメータの値の定量的な検証をしよう。 $l$ の値を実験で得た成長速度と常圧下25℃の塩化アンモニウムの水溶液中における拡散係数の文献値  $D = 2.28 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$ (文献<sup>13)</sup>)を用いて評価すると  $l = 372 \mu\text{m}$ を得る。これは、 $l_m$ と誤差の範囲で一致している。拡散係数の圧力依存性について我々は実測していないが、室温付近における水の粘性係数が100MPa程度の圧力まではほぼ一定値をとることから<sup>14)</sup>、拡散係数も常圧下の値と大きく変わらないと考えて良いであろう。

また、 $b_m$ の値より(11-8)式と(11-1)式を用いて  $\Delta$ とPeclet数を求めることができ、 $\Delta_m = (1.17 \pm 0.11) \times 10^{-2}$ 、 $p_m = (2.09 \pm 0.23) \times 10^{-3}$ を得る。一方、 $\Delta$ の値は正確な溶解度データがあれば評価できるはずである。しかし、高压溶解度のデータはこの目的のためには誤差が大きく、正確な  $\Delta$ の値の評価に用いるには問題がある。そこで我々は、より精度の高い方法として、以

下のように $\Delta$ を評価した。結晶が充分成長した後は、主枝のつけねの部分では、溶液濃度はy座標によらずほぼ平衡値に達すると考えられる。y方向に均一な平衡濃度に対するシフト率 $(\delta z/w)_{eq}$ は(11-5)式において $I=-d\Delta$ とにおいて

$$(\delta z/w)_{eq} = (2ad/\lambda)\Delta \quad (11-9)$$

である。我々は実験結果より $(\delta z/w)_{eq}=7.2\pm 0.5$ を得た。よって(11-9)式から $\Delta=(1.10\pm 0.08)\times 10^{-2}$ を得る。従って、 $\Delta_{in}$ は平衡濃度から求めた $\Delta$ と誤差の範囲内で一致しており、少なくとも我々の実験条件では、Ivantov方程式が近似的に成り立っていることが確認される。

以上に求めた $p_{in}$ と $l_{in}$ を用いて(11-2)式と(11-4)式から、 $\rho=0.74\mu\text{m}$ となる。これは位置の測定精度以下であり、上の議論で座標原点を樹枝の先端にとる場合と樹枝先端と曲率中心との中点にとる場合を区別しないとした近似は妥当であったことが確認される。

## 11.4 考察

### 11.4.1 中心ずれ誤差の評価

以上の結果は、結晶が厚さ1.02mmのセルの中心に位置しているとして解析されたものである。しかし、実際には我々の実験においても、結晶の先端位置のセル中心からのずれがある。ここで、この効果を吟味しておく。(11-7)式において $b$ と $l$ としてフィッティングで得た値を用い、結晶がセルの底に沈んでいる場合、つまり、樹枝先端がセル中心から $500\mu\text{m}$ ずれている場合の積分濃度 $I(0, z)$ を計算し、Fig. 11.4中に破線で示した。これと、実線で示した回帰曲線とを比較してわかるように、樹枝先端位置のずれは、外見上、あたかも樹枝先端において濃度が増加(従って過飽和度が上昇)しているように見せる効果がある。このような樹枝先端位置のセル中心からのずれ $\Delta y$ による樹枝先端付近の積分濃度の見掛け上の変化を計算すると、我々の実験でありうる $\Delta y=\pm 100\mu\text{m}$ 程度のずれは無視しうることがわかる。しかし、地上実験で行なわれる多くの実験におけるように、結晶が器底に沈んでいる場合には、拡散場の解析に当たっては、この効果に十分注意しなければならないだろう。

### 11.4.2 安定性定数

Ivantsov方程式と組み合わせて、 $v$ と $\rho$ をユニークに決定するための選択則においては、いわゆる安定性

パラメータ $\sigma \equiv 2D\bar{d}_0/v\rho^2$ が重要な役割を演ずることが提唱されている<sup>1-3)</sup>。ここで $\bar{d}_0$ は毛管長の方位に関する平均値である。微視的可解性(microscopic solvability)理論によれば、 $\sigma$ は結晶の異方性と $p$ ((11-1)式により過飽和度に結び付く)のみの関数である。さらに、 $\sigma$ の $p$ 依存性は極めて弱いので<sup>15)</sup>、実質上 $\sigma$ は過飽和度によらない定数とみなせる。我々の実験では過飽和度は一点しかとれなかったので、 $\sigma$ の一定性は検証できない。この点は将来の研究に待つしかない。しかし、我々の測定結果から $\sigma$ の値を評価しておくことは有意義であろう。我々の拡散場解析からは $\sigma/\bar{d}_0=1/(p_{in}^2 l_{in})=646\mu\text{m}^{-1}$ を得る。 $\sigma$ の値を得るには正確な $\bar{d}_0$ の値が必要である。我々は、ゆっくりと溶ける小結晶の溶解時の半径の時間変化を測定することによるDougherty等<sup>16)</sup>の方法を用いて、予備的な測定を行なったところ $\bar{d}_0\approx 6.5\times 10^{-5}\mu\text{m}$ を得た。これから $\sigma\approx 0.042$ となる。この $\bar{d}_0$ の値は $\text{NH}_4\text{Br}$ について報告されている値の約四分の一で、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  dendriteは $\text{NH}_4\text{Br}$ よりも先端が細いという経験と定性的に符号している。しかしながら、我々の得た $\bar{d}_0$ の値より24倍も大きい値が文献<sup>6)</sup>で報告されている。もしその値を採用するならば、 $\sigma$ として他のいずれの系にもないような<sup>17)</sup>巨大な値を生ずる。我々は、我々の $\bar{d}_0$ の値がより正確であると信じるが、このことは、 $\bar{d}_0$ の測定の難しさを示しているかもしれない。今後さらなる注意深い $\bar{d}_0$ の測定が必要である。

## 11.5 結論

我々は、小型ロケットTR-1Aを用いて微小重力下における塩化アンモニウムの水溶液からの自由樹枝状成長の実験を行ない、先端成長速度の測定と干渉測定による濃度拡散場の測定をした。定常成長する樹枝先端軸上の濃度分布はIvantsov理論の与える解でうまく記述でき、Ivantsov方程式が近似的に成立していることが確認された。このことは、結晶界面で近似的に平衡濃度が実現されていることを意味し、カイネティック効果による先端濃度の平衡値からのずれは見出だされなかった。

### 参考文献

- 1) M. E. Glicksman and S. P. Marsh, "Handbook of Crystal Growth", Vol. 1, Pt. b, ed. D. J. T. Hurle p. 1077 (Elsevier Science, Amsterdam, 1993).
- 2) D.A. Kessler, J. Koplik, and H. Levine, Adv. Phys 37, 255 (1988).



- 3) J. S. Langer, Rev. Mod. Phys. 52, 1 (1980).
- 4) G. P. Ivantsov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 58, 567 (1947).
- 5) E. Raz, S.G. Lipson, E. Polturak, Phys. Rev. A 40, 1088 (1989).
- 6) A. Tanaka and M. Sano, J. Crystal Growth 125, 59 (1992).
- 7) V. Emsellem and P. Tabeling, Europhys. Lett. 25, 277 (1994).
- 8) M. E. Glicksman, M. B. Koss and E. A. Winsa, Phys. Rev. Lett. 73, 573 (1994).
- 9) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, K. Kawasaki, J. Cryst. Growth 158 328 (1996).
- 10) S. Sawamura *et al.*, High Pressure Res. 11, 347 (1994).
- 11) S. Yoda and H. Takei, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 10, 2 (1993).
- 12) K. Tsukamoto, K. Onuma, S. Maruyama, K. Shimizu, T. Irisawa, Y. Furukawa and S. Yoda, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 11, 58 (1994).
- 13) D.E. Gray, "American Institute of Physics Handbook. 3 ed." (McGraw-Hill, 1972).
- 14) K.E. Bett and J.B. Cappi, Nature 207, 620 (1965).
- 15) A. Barbieri and J.S. Langer, Phys. Rev. A39, 5314 (1989).
- 16) A. Dougherty and J.P. Gollub, Phys. Rev. A38, 3043 (1988).

## 第12章 圧力ジャンプに対する微小重力の効果

### 12.1 はじめに

圧力制御法の基本操作のひとつに、ある一定圧力から他の圧力に急激に圧力を変化させる「圧力ジャンプ」操作がある。この操作は、圧力制御法の長所としての高速性を発揮する上で必要であり、圧力ジャンプ時に付随する系の変化について理解を深めることが非常に重要である。本実験の目的は、微小重力実験用の高性能の圧力ジャンプ装置の開発と、それを用いた圧力ジャンプ時の試料の挙動の解明である。微小重力実験は航空機(MU-300)を用いて行われた。ここでは、一回のフライトにつき約20秒間継続する微小重力状態が6～9回程度得られる。また、微小重力状態の前後20秒間程度では、1.5～2Gの加重力状態が得られる。本実験は、この様な航空機実験の与える重力条件を利用して、圧力ジャンプに伴う液体試料中に生ずる対流の状態を調べた。

本実験では既に§4.1で述べた回転式の光学圧力セルを用いた。また、装置構成とその性能については§4.4に述べた。それぞれの節を参照していただきたい。

### 12.2 実験方法

#### 12.2.1 実験試料

通常の結晶成長実験では、試料溶液は内部セルに封入して圧力セルの試料室にセットするが、この実験では条件を単純化し解析を易しくするため、円筒形の試料室に直接試料液体(フロリナートFC-75, 住友スリーM製)が満たされている。また、加圧ラインの作動液も同じFC-75である。温度測定用の熱電対(シース型高圧熱電対。シース径1.45mmf。Nova Swiss製)は試料液体に直接接触している。Table 12.1に水と使用したフロリナートの物性値(カタログ値)を示す。フロリナートを使用した理由は、セルを腐食しないこと、粘性が低い(水と同等)こと、適当に揮発性があり扱いやすいこと、等の理由による。また、後に明らかになるように、水に比べて加圧による温度変化が大きいく、今回の実験目的に合っている。ただし、この点については、通常よく用いられる作動油でも同じことである。

Table12.1 Properties of water and Fluorinert FC-75 at 25°C

Properties	Water	FC-75
Specific gravity	1.00	1.76
Kinematic viscosity (cSt)	0.9	0.8
Vapor pressure (torr)	32	31
Specific heat (cal/g/K)	1.00	0.25
Heat conductivity (cal/cm/sec/K)	0.0014	0.00015
Cubical expansion (1/K)	0.00021	0.0014

#### 12.2.2 実験手順

実験温度を25°Cに、実験圧力(圧力ジャンプ後の圧力)を80MPaに固定して、圧力ジャンプ量、圧力ジャンプのタイミング、及び、圧力セルの姿勢を変えて実験を行った。圧力ジャンプ量の変化域は-60MPa～+40MPa、圧力ジャンプのタイミングは微小重力突入のNOWコールのジャストタイミングとその20秒前、圧力セルの姿勢は航空機の上下方向であるz方向を縦と決めて、縦置き(円筒状試料室の軸方向がz方向と一致)と横置きで実験を行った。

まず、パラボリックフライト前の準備時間で、手動ポンプで1次圧と2次圧を設定する。ここで、この圧力設定直後は圧力が安定するまで数分かかるので、安定を待つ。そして、パラボリックフライトに入ったら、予め決めたタイミングで上記の電磁バルブのハンドスイッチを押し、圧力ジャンプを行う。微小重力状態突入の30秒前から終了までの間の温度・圧力データは航空機の支援装置であるデータロガーに記録される。

### 12.3 圧力ジャンプに伴う液体試料中の対流挙動

#### 12.3.1 圧力ジャンプのタイミングと温度の時間変化との関係

パラボリックフライトでは、微小重力状態突入のNOWコールの前20秒間に約2G、NOWコールから20秒間が約0G、その後約1.5Gの状態になる。まず、最初に、NOWコールと同時に圧力ジャンプを行った場合について、温度の時間変化を圧力セルの姿勢が横置きの場合についてはFig. 12.1に、縦置きの場合についてはFig. 12.2に示す。ここで、時間軸の原点は圧力

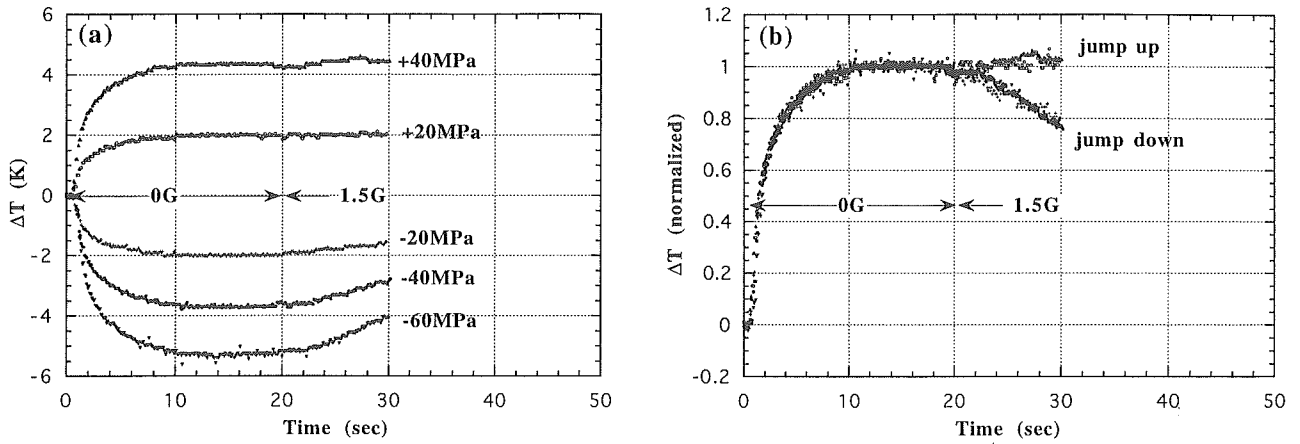


Fig.12.1 Temperature change in case the cell is horizontal and pressure jumps when 0G condition starts.

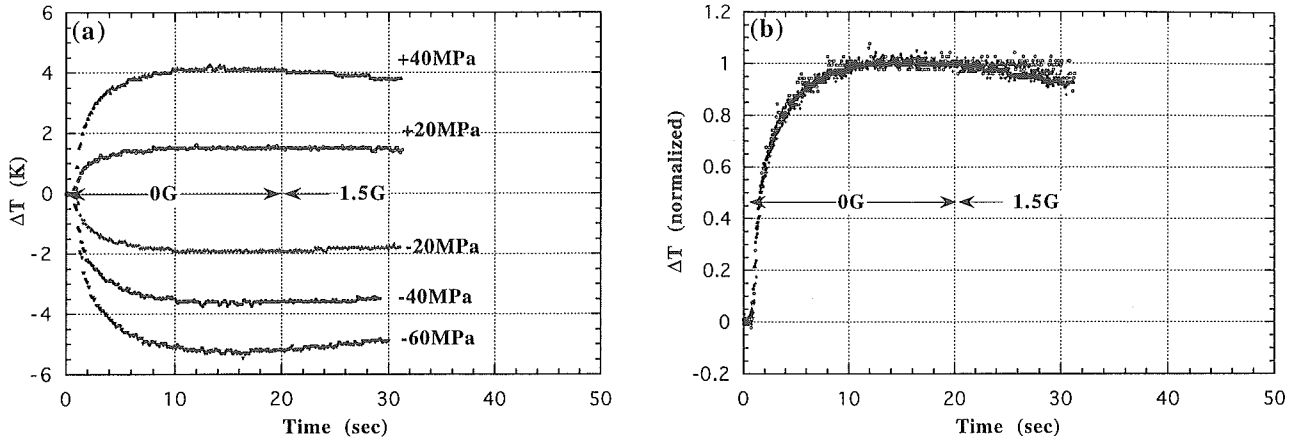


Fig.12.2 Temperature change in case the cell is vertical and pressure jumps when 0G condition starts.

ジャンプの時点にとってある。以下同様に表記する。  
 Fig. 12. 1, Fig. 12. 2とも、aは異なるジャンプ量についての温度変化をまとめてプロットしたものであり、bは各ジャンプ量についてのデータを10秒後から20秒後の安定温度域の部分の平均値で規格化してプロットしたものである。これらからわかることは、0~20秒の0Gの間については規格化された温度挙動は、ジャンプ量やセルの姿勢に依らないことである。ところが、20秒以後の1.5Gの状態ではジャンプ量やセルの姿勢に依存する。

次に、Fig. 12. 3, Fig. 12. 4にNOWコールの20秒前に圧力ジャンプを行った場合についての温度変化を示す。Fig. 12. 3がセルを横置き、Fig. 12. 4がセルを縦置きにした場合である。このタイミングでは、圧力ジャンプ直後の最初の20秒間は2Gの状態が続く。これらの図からわかるように、この場合には、温度挙動は圧

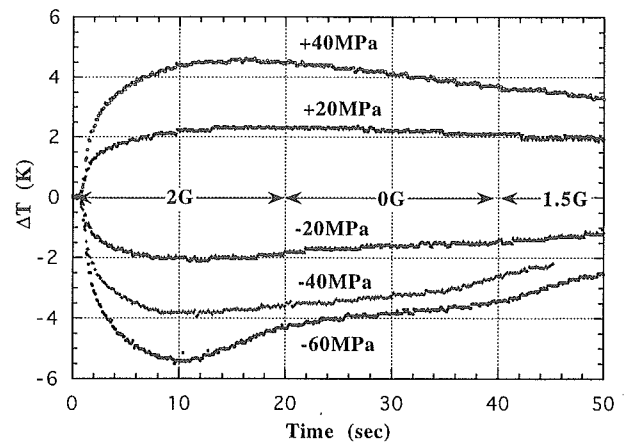


Fig.12.3 Temperature change in case the cell is horizontal and pressure jumps 20 sec before 0G condition starts.

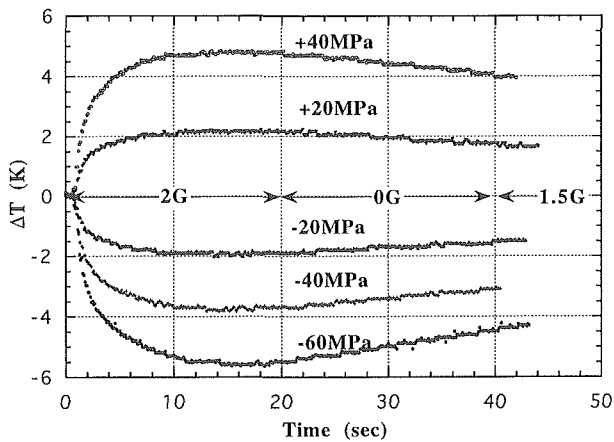


Fig.12.4 Temperature change in case the cell is vertical and pressure jumps 20 sec before 0G condition starts.

力ジャンプ量，セルの姿勢の両者に大きく依存する。

### 12. 3. 2 圧力ジャンプに起因する対流の機構

以上の結果の機構を考えてみよう。圧力ジャンプが加圧の場合を考える。圧力ジャンプにより試料液体は断熱的に圧縮されるので発熱し温度上昇する。この時の温度上昇は，試料液体中では均一である。しかし，セルの試料室の壁は圧縮率の低い固体であるのでほとんど圧縮熱の発生が無く，温度も変化しないであろう。すなわち，セル壁は試料液体よりも低温である。従って，試料液体はセル壁から冷やされ，セル壁に近いほど比重が大きくなる。圧力ジャンプが減圧の時はこれと逆に，セル壁に近い試料液体は比重が小さくなる。このため，重力下では，加圧の場合はセル壁に沿って下向きの対流が，減圧の場合は上向きの対流が発生することになる。一方，無重力ではこのような対流は起きないから，試料液体の中心へ向かう温度変化は熱伝導のみによる単調で緩やかなものになるはずである。

以上の機構は，上記に得られた実験データを定性的に完全に説明することができる。対流が発生する重力下の実験では圧力ジャンプの値やセルの姿勢に依存して対流の状況が変わるから，温度の挙動は条件毎に全て変わってくるが，微小重力下ではこれらに対する依存性は無いことになる。より立ち入った定量的な議論についてはシミュレーションと対比する必要があるだろう。

### 12. 3. 3 水とフロリナートとの比較

いずれの実験においても，圧力ジャンプ直後から10

秒程度かけて温度変化の急速な立ち上がりがある。しかし，この変化速度は断熱的圧力変化に伴う温度変化過程とするにはあまりにも遅い変化である。実は，これは，熱電対の周りの試料液体の熱物性に起因している。

試料液体中での熱伝導も含めた熱電対の応答を調べるために，フロリナートと水を入れた100mlビーカーをそれぞれひとつずつ用意し，25℃に定温制御しておき，上記の実験に使用した熱電対を液温とは異なる温度に保持した後に瞬間的に液に浸し，温度が液温と等しくなるまでの緩和挙動を測定した。Fig. 12.5にその結果を示す。ここでは温度変化量は最大値が1になるように規格化されている。Fig. 12.5にはまた，航空機実験の圧力ジャンプ直後の温度緩和データも一緒にプロットされている。これからわかるように，熱電対をフロリナートに浸けた直後の温度緩和挙動は航空機実験の圧力ジャンプ直後の温度緩和挙動とほぼ一致する。一方，液体が水の場合は温度緩和は非常に速くなっている。水の比熱と熱伝導度はフロリナートよりも大きいので(Table 12.1参照)，熱電対の温度がより速く試料溶液の温度に緩和したものと考えられる。熱電対は固体であり圧縮率が液体より小さいので，圧力ジャンプ時に自らの収縮あるいは膨張に起因する温度変化がほとんどないであろう。一方，熱電対を囲む試料液体は，圧力ジャンプの瞬間に温度変化する。従って，熱電対の周りの液体には熱拡散場が形成され，熱電対が試料液体の温度に馴染むまでに時間がかかる。この緩和時間は試料液体の比熱と熱伝導度が大きいほど短いであろう。

以上のように，圧力ジャンプ直後の温度変化の立ち上がり部分は，試料液体の比熱の効果をも含んだ温度測定の実験時間とも言うべきものであり，熱容量が十分小さい熱電対を用いればステップ状に不連続に変化するものと考えられる。従って，NOWコールで圧力ジャンプする場合，少なくとも微小重力の継続時間20秒間の試料液体中心付近の状態は等温的に推移すると考えて良いだろう。この等温状態は，微小重力の継続時間がもっと長ければ，20秒を越えてもっと長時間持続すると期待できる。

### 12. 3. 4 圧縮熱に関わる物性値の導出

圧力ジャンプ後の温度変化量の最大値から，圧力ジャンプに伴う温度変化の圧力依存性についての実験式を求めることができる。Fig. 12.6に，航空機実験のデータから得た圧力ジャンプ量と，そのときの温度変

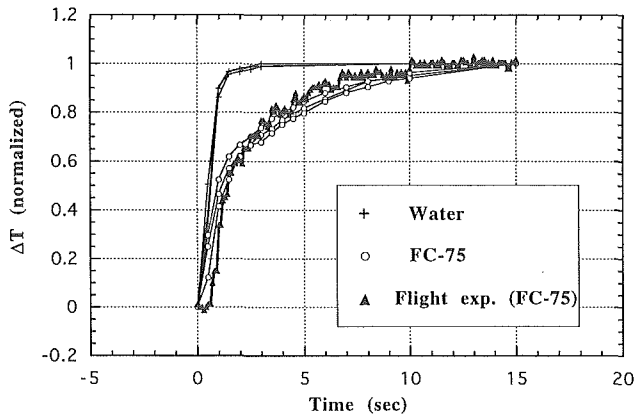


Fig.12.5 Comparison of temperature-relaxation behaviors measured with the thermocouple in water and Fluorinert.

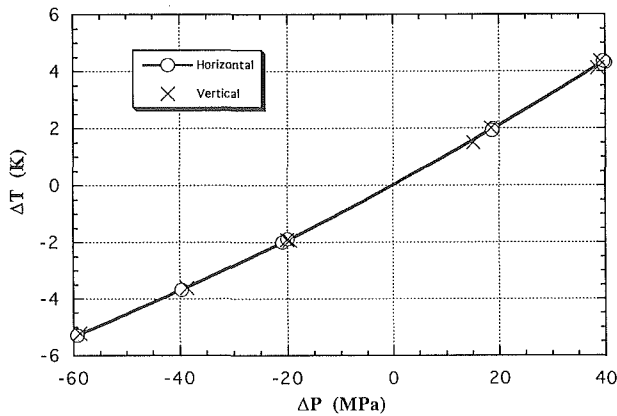


Fig.12.6 Relationship between pressure-jump and temperature change.

化量をプロットした。断熱圧縮による温度変化は熱力学より  $dT = (\alpha / C_p) T dP$  と書ける。ここで、 $\alpha$  は熱膨張係数、 $C_p$  は単位体積当たりの定圧熱容量である。ここで  $\alpha / C_p$  を圧力の一次式で近似的に表すことにすれば、Fig. 12.6のグラフのフィッティングにより  $\alpha / C_p = 4.54 \times 10^{-4} - 1.38 \times 10^{-6} P$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ) を得る。一方、

Table 12.1の値から理想的な断熱変化に対しては  $\alpha / C_p = 7.6 \times 10^{-4}$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ) を得るので、実験値は合理的な値の範囲内にあると考えられる。

#### 12.4 まとめ

ここで明らかになったように、圧力ジャンプによる結晶成長条件の設定は、これを重力下で行うなら、たとえ結晶が存在しない溶液のみの状態でも、対流を引き起こしうる。しかし、微小重力状態では、圧力ジャンプに必要な時間(0.1秒程度)に比べて十分長い等温状態が存在することがわかった。短時間の現象であれば、等温過程の扱いができる。この意味でも、微小重力環境の有用性が確認された。

今回の実験で、圧力ジャンプに伴う、試料溶液の温度変化や対流発生の機構が明らかになってきた。実際の結晶成長実験では、試料溶液は水溶液であることが多い。水はフロリナートに比べると圧縮による温度変化が一桁近く小さい。従って、今回明らかになったような現象は、より深刻度が低い、実験計画や解析に当たっては慎重な検討が必要であろう。その程度については、今回の実験結果を元にシミュレーションで明らかにすることができるであろう。無重力状態における圧力ジャンプ後の温度緩和は、条件が極めて明確で単純な現象である。従って、数値シミュレーションと正確に対比しながら議論できると期待される。本実験でそのための、基礎データが取得できたものと考え

#### 参考文献

- 1) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, Phys. Rev. E 51, R3834 (1995).
- 2) T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, J. Cryst. Growth 158, 328 (1996).

## 第13章 残された問題と将来展望

圧力を結晶成長の高速制御に使うことを明確に意識した研究は、我々の知る限り、本研究が初めてである。結晶成長のその場観察のために最適化した高圧装置の構造、適切な実験物質、圧力ジャンプ機構等々は、本研究を通して我々が試行錯誤の中から案出してきたものである。従って、これらの技術的成果を利用して本研究の5年間で手がけることができた箇々のテーマは、結晶成長という大きな分野の中のほんの一部の問題に過ぎない。圧力制御法の適用のために残させた問題を論ずるには、その対象はあまりにも広すぎる。本研究で圧力制御法の適用が開始したのであり、今後、様々な対象について、これまで温度制御ではなし得なかった、新たな研究が可能であるだろう。第一に考えられるのが、結晶成長基礎論的研究への適用であろう。本報告書で述べた樹枝状成長研究もそのひとつであるが、圧力制御の高速性と静水圧がもたらす均一性の利点を用いれば、溶液成長系に対しては過飽和

度の、あるいは、融液成長系に対しては過冷却(過圧縮というべきか)の高精度の制御が可能である。圧力による成長の駆動力の高精度制御は、広範囲の対象における結晶成長機構の解明に対する強力な武器になりうる。そして、既に述べたように、その様な研究は多くの場合、対流抑制のために微小重力環境で行うことが望ましい。

折しも、来る21世紀の初頭には国際宇宙ステーションの運用が開始し、これまでとは比較にならない長時間の微小重力実験が可能になる。今後、微小重力実験の環境は研究者にとって、より使いやすいものになってくるであろう。本研究の成果を踏まえて、宇宙ステーションを利用した圧力制御法による結晶成長実験を実現すべく、計画を進めている。本研究の発展として、より本格的な微小重力利用が可能になることを期待している。

## 第14章 研究成果

### 14. 1 発表論文

- J. B. Bishop, W. J. Frederics, S. B. Howard and T. Sawada, "Dynamic light scattering of solutions from which lysozyme crystal grow", *J. Crystal Growth*, 122, 41 (1992).
- 三島修, "Reversible first-order transition between two H<sub>2</sub>O amorphs at  $\sim 0.2$ GPa and  $\sim 135$ K", *J. Chem. Phys.* 100, 5910 (1994).
- 三島修, "氷の高圧物性", *高圧力の科学と技術*, 3, p134(1994)
- 沢田勉, 日産自動車(株), 宇宙開発事業団, "高圧付加に伴う溶液からの結晶成長実験", TR-1Aロケット微小重力実験: 3号機実験成果報告, p135 (1994)
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda and K. Kawasaki, "Diffusion field around a dendrite growing under microgravity", *Phys. Rev. E* 51, R3854 (1995).
- 沢田勉, 竹村謙一, 「高圧下における結晶成長」"結晶成長ハンドブック", 日本結晶成長学会編, 共立出版, p1070 (1995).
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, K. Kawasaki, "Dynamic pressure-control for solution growth and its microgravity application", *J. Cryst. Growth*, 158, 328(1996).
- M. Maruyama, Y. Kishimoto and T. Sawada, "Optical study of roughening transition on ice Ih (10 $\bar{1}$ 0) plane under pressure", *J. Cryst. Growth*, in press.
- M. Maruyama, T. Nishida and T. Sawada, "Crystal shape of high pressure ice Ih in water and roughening transition of the (10 $\bar{1}$ 0) plane", *Proc. 1996 International Symp. Phys. Chem. Ice*, in press.
- T. Sawada, K. Takemura, K. Shigematsu, S. Yoda, K. Kawasaki, "Effect of gravity on a free dendrite of NH<sub>4</sub>Cl grown by dynamic pressure-control", *J. Cryst. Growth*, to be published.
- K. Shigematsu, Y. Takahashi, T. Sawada, K. Takemura, Y. Taniguchi, S. Sawamura, T. Tomobe, K. Kawasaki, M. Koyama, "High definition microscopy of pressure-induced NaCl-CsCl transition in RbCl", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L142 (1997).
- K. Shigematsu, Y. Takahashi, T. Sawada, K. Takemura, Y. Taniguchi, S. Sawamura, T. Tomobe, K. Kawasaki, M. Koyama, "Errata. High definition microscopy of pressure-induced NaCl-CsCl transition in RbCl", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L524 (1997).
- 沢田勉, 「宇宙で千気圧の高圧結晶成長実験」, *Science & Techno News Tsukuba*, No.40, 16 (1996).
- 沢田 勉, 重松 公司, 依田真一, 森田 知二, 川崎和憲, 「圧力制御結晶成長における温度・圧力・流れ特性に対する微小重力効果」, *パラボリック・フライト*, Vol.6, No.3, p33 (1997).
- 沢田勉, 「圧力制御の高速性を利用した結晶成長の微小重力実験」, *高圧力の科学と技術* (in press).
- 鈴木良尚, 「タンパク質の結晶成長に及ぼす圧力効果」, 博士論文, 東北大学理学部, 1997年3月.

### 14. 2 特許出願

- 沢田勉, 竹村謙一, 井伊伸夫, "高圧下における溶液からの結晶育成方法と装置", 特許第2500367号.
- 依田真一, 中村富久, 鮫島浩人, 沢田勉, 村松祥二, 友部俊之, "高圧溶液結晶成長方法および高圧溶液結晶成長セル", 特願平5-337364号.
- 沢田勉, 増田安次, 竹村謙一, "高圧容器", 特開平8-61501号
- 沢田勉, 竹村謙一, 宇宙開発事業団, (財)宇宙環境利用推進センター, 岩手大学, 日産自動車(株) "ダイヤモンドアンビルセル", 特願平7-330832号

### 14. 3 受賞・表彰等

- 沢田勉, 竹村謙一, 「微小重力下における圧力制御結晶成長に関する研究」, 業績表彰(科学技術庁長官表彰), 平成7年5月19日.
- 沢田勉, 増田安次, 竹村謙一, 「高圧容器」, 注目発明, 平成9年4月14日.

---

発行日 平成9年10月31日

無機材質研究所研究報告書第99号  
圧力制御による結晶成長に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番  
電話 0298-51-3351  
FAX 0298-52-7449

---