

# アスコルビン酸の結晶化におけるパターン形成

北大理院・電子科学研究所 上坂 美花 (Haruka UESAKA)

Graduate School of Science, Hokkaido University ·

Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University

北大 電子科学研究所 小林 亮 (Ryo KOBAYASHI)

Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University

産業技術総合研究所 山口 智彦 (Tomohiko YAMAGUCHI)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

## 1. はじめに

めのうに代表される鉱物の縞模様やリーゼリング等に見られるように、結晶化や沈澱の過程においてはしばしば周期的な構造の形成が観察され、実験的・理論的研究が行われてきた。本稿で扱うアスコルビン酸の結晶化に伴うパターン形成は、このような秩序形成の典型例である。周期的構造をもつ同心円パターンは初め岩元ら [1] [2] によって報告されたが、彼らの実験は冷蔵庫内で行われていたために周期的構造が自発的に形成されたものなのか、サーモスタットによる外的な温度変化によって引き起こされたものが明確ではなかった。後に福永は冷蔵庫内で行える同心円パターンは、庫内の温度変動に同期したものであることを確認した。一方、彼は室温下において自発的な周期構造が形成されることを報告した。そしてこの同心円パターンの他に、均一成長パターン・樹枝状結晶パターンが生成されることも紹介している [3]。

本研究はこれらのパターン形成のメカニズムを理解し、モデル化を行うことを目的として始められた。まずは福永の実験を追試し室温下で均一成長パターン・同心円パターン・樹枝状結晶パターンの3種類のパターンが形成されるこ

とや、これらの結晶のパターンが温度よりも湿度に大きく関係することを確認した。その上で湿度をパラメータとした実験を続け再現性のある結果を導き出すことに成功した。また、この蒸発による結晶化過程が、食塩水の蒸留のように溶液から結晶が析出してくるタイプのものではなく、準安定なアモルファス状態を経て安定な結晶状態に転移するタイプのものであることが分かった。

本稿では、均一成長パターンと同心円パターンについて実験及び理論的考察を行う。また、同心円パターンが、結晶速度の周期的変化によって形成されることを示し、流動化バンドと針状結晶間の空隙量の相互作用によって引き起こされるという解釈を提案する [4] [5]。

## 2. 実験方法

L-アスコルビン酸 0.6g をメタノール 20ml に溶かして作成した溶液 1.2ml を、ゼラチンコートされた内径 6cm のシャーレにとり空気中に静置し、溶媒の蒸発とともに析出する結晶の様子を観察する。我々の実験では、温度を摂氏 27℃に固定し湿度をコントロールした。また、結晶の析出の様子は、CCD カメラ付き顕微鏡とデジタルビデオレコーダーを用い、反射光によって記録した (図 1)

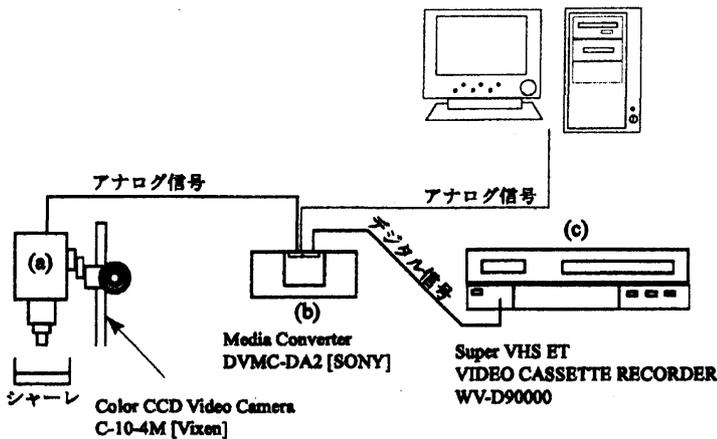


図 1: 観察方法と実際に使用した機材

- (a) カラー CCD 顕微鏡で成長の様子を観察する。
- (b) (a) のアナログ信号をメディアコンバータでデジタル信号に変換する。
- (c) (b) のデジタル信号をデジタルビデオレコーダに送り自動録画させる。

### 3 実験結果

アスコルビン酸の結晶化によって形成されるパターンは多様であるが、大別すると均一成長パターン、同心円パターン、樹枝状パターンの3タイプに分けることができる。

実際に実験で得られた代表的な3種類の結晶パターンを図2に示す。図2の左側にある写真はシャーレ上に析出したアスコルビン酸の結晶である(シャーレの直径は6cm)。右側の写真は左側の写真をそれぞれ拡大したものである。

アスコルビン酸の結晶パターンは湿度に大きく左右されるということが報告されており[3]、我々もその事実を確認した。そこで、おおよその湿度とパターンの関係をまとめたものを図3に示す。

#### ● 均一成長パターン (20% - 40%)

結晶核の中心から周囲に向けて一定の速度で成長する。ぶつかり合うとその成長は止まり粒界を形成する。図3(a)を見ると一様な面にみえるが、実は2次元球晶と呼ばれる針状結晶の集まりである(非常に細かい針状結晶が密に詰まっている)。図4は光学顕微鏡を用いて観察した写真である。

#### ● 同心円パターン (40% - 75%)

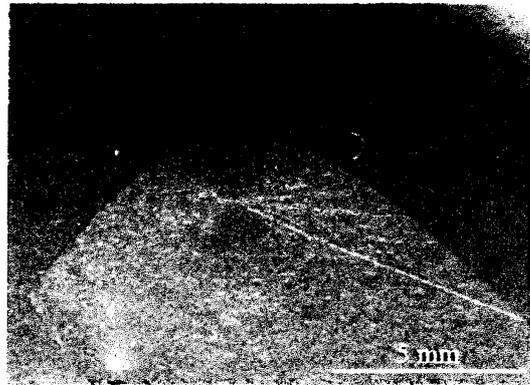
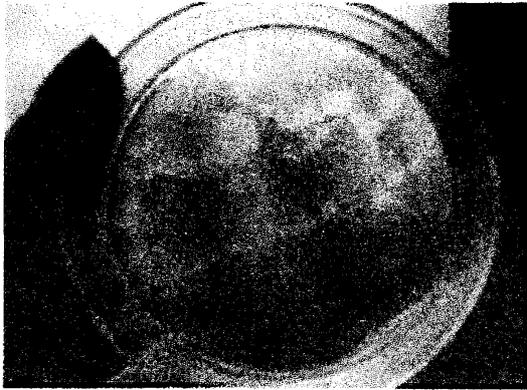
はじめ一定速度で成長するが、ある時点で一旦成長が停止する。その後再び成長を始め、これを繰り返すことで周期的構造を形成する。均一成長パターンと同様に粒界が形成されるが粒界の幅は均一成長の場合より大きい。針状結晶の太さは、均一成長時の場合に比べて太い。同心円パターンの中には、切れ目のないもの(図3(b))と切れ目のあるもの(図3(c),(d))が存在するのだが、本稿でいう「切れ目のありなし」とは、成長が一旦停止しその後再び成長を開始する際にシャーレの底面が見えているか否かであり、シャーレ底面が見えていれば「切れ目あり」と称している。しかし切れ目がある場合でも完全に離れてしまっているのではなく、幾つかの点で接触している(図5, 図6)。また、湿度が高くなるにつれ針状結晶はさらに太くなり、ほぼ回転対称であったパターンは段々と変調を受けはじめる(図7)。

#### ● 樹枝状パターン (75% - 85%)

結晶が樹々の枝を伸ばすかのように成長し、周期的構造はみられない。

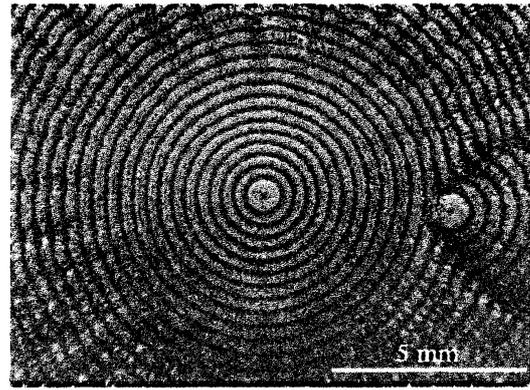
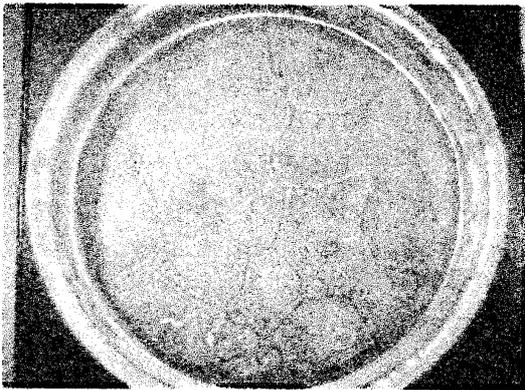
### Uniform Growth

37%



### Concentric Rings

72%



### Branching Pattern

78%

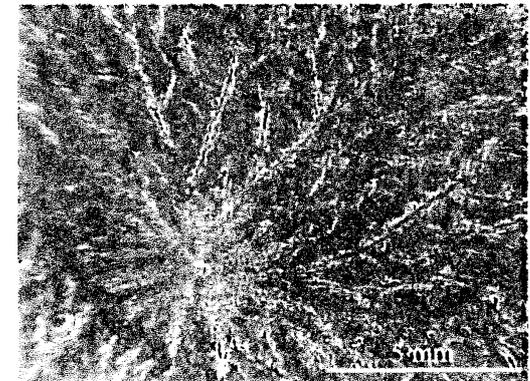
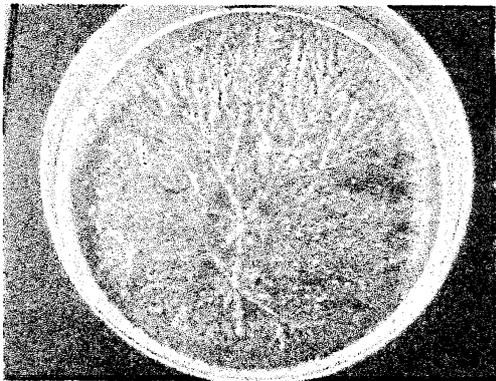


図 2: 代表的な結晶パターン

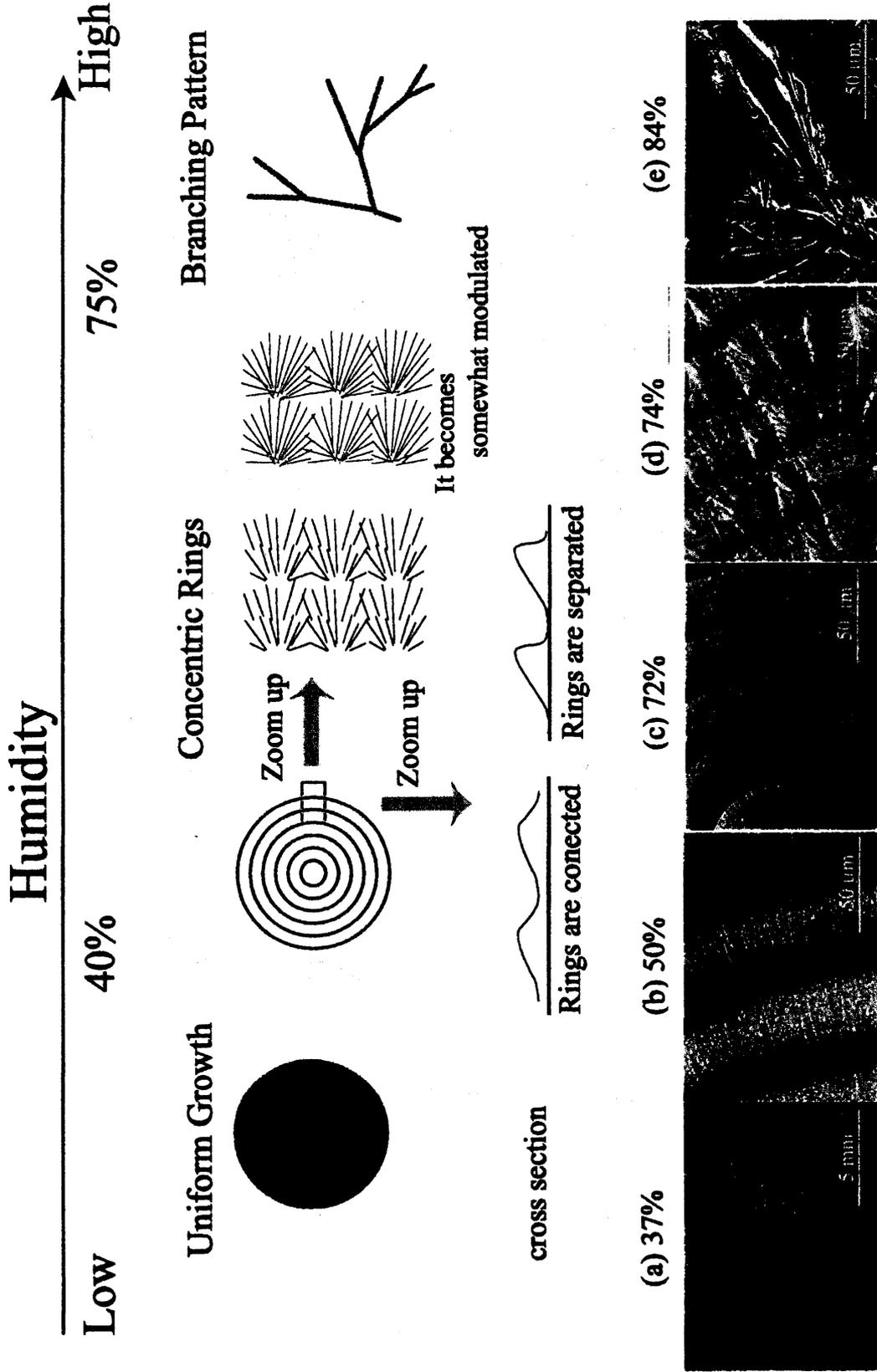


図 3: 湿度とパターンの概略図

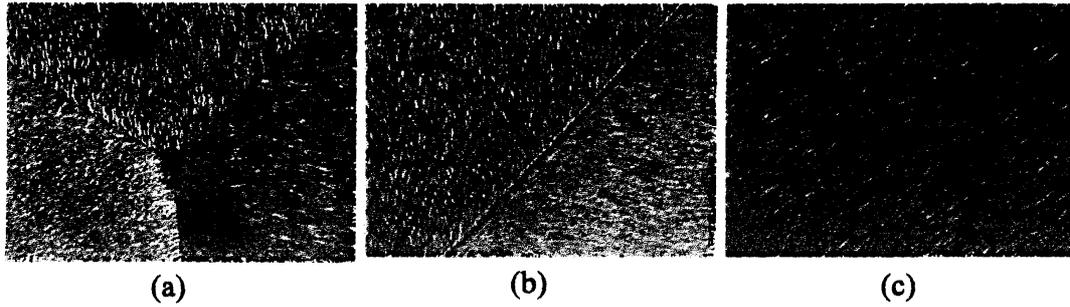


図 4: 光学顕微鏡 (Optical Microscope, [OLYMPUS SH-2]) により撮影. 直交ニコル下 ( $90^\circ$  の偏光をかけた状態) での透過光観察. 拡大してみると細かい針状結晶の集まりになっていることが分かる. (a)  $60.0\mu\text{m} \times 80.0\mu\text{m}$ , (b)  $52.5\mu\text{m} \times 70.0\mu\text{m}$ , (c)  $52.5\mu\text{m} \times 70.0\mu\text{m}$

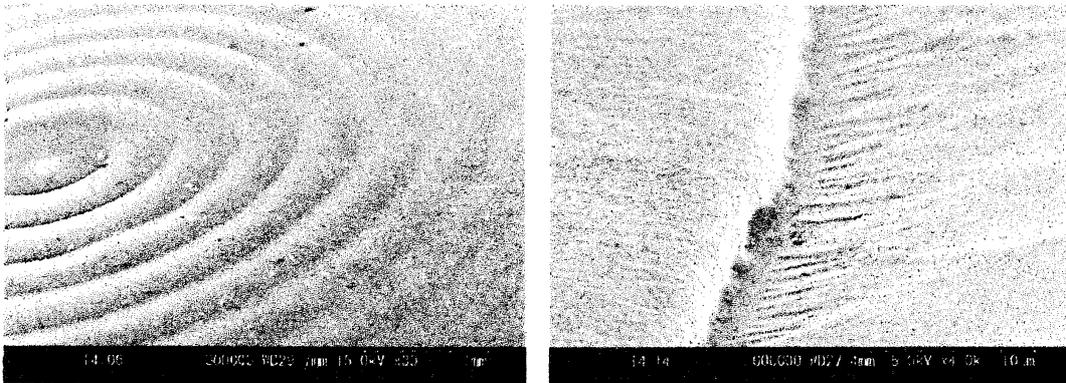


図 5: 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, [日立製作所 S-3500N]) により撮影. 真空状態で撮影したため結晶が縮んでしまい完全に離れてしまったが, 実際は数箇所では接触している.

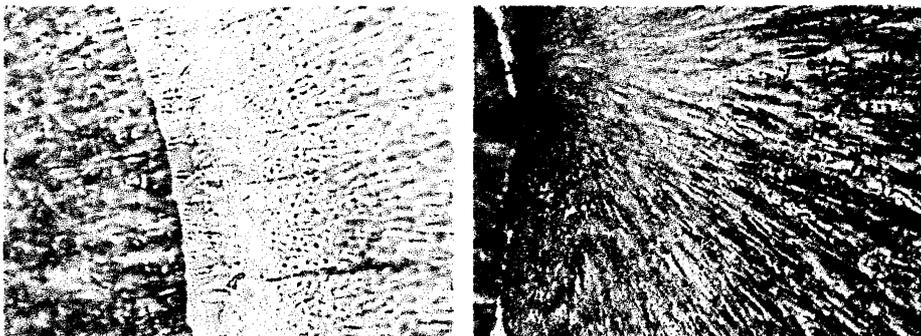


図 6: 光学顕微鏡 (Optical Microscope, [OLYMPUS SH-2]) により撮影. 接触点を見易くするためにシャーレの裏側から撮影した.

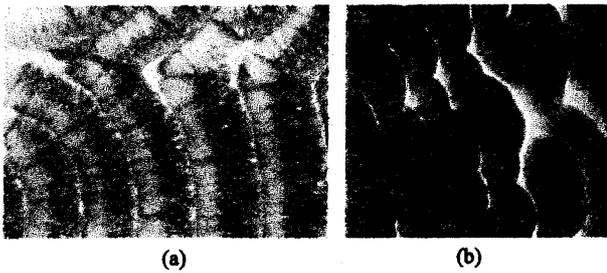


図 7: 光学顕微鏡 (Optical Microscope, [OLYMPUS SH-2]) により撮影. (a) 成長開始点の間隔が狭く針状結晶の束があまりひらいていない. (b) 成長開始点の間隔が広く針状結晶の束が扇形に広がっている.

#### 4 考察

##### 4.1 アモルファス-結晶転移

シャーレ内では時間の経過とともに溶媒であるメタノールが蒸発している. 図 8 はアスコルビン酸とメタノールのモル比を時間に対してプロットしたグラフである. 詳しい計測によるとメタノールが蒸発し, アスコルビン酸 1 分子に対しメタノールが 5 分子になったとき結晶化可能な準安定な状態になる. この臨界状態はアスコルビン酸 1 分子に, メタノール 5 分子が図 8 のように水素結合した状態であると考えられる. この状態では溶液の粘性が非常に高くなっており, ほとんど流動性はない. この結晶化がおこる直前の準安定状態を以下ではアモルファス相とよぶことにする.

図 9 はシャーレ内の状態がアモルファス相に至り, 結晶析出開始の確認後にカバーガラスをかけたときの様子である. カバーガラスは軽く押さえる程度に直接置いてある. 結晶の成長方向は左から右であり, 中央ラインより下方がカバーガラスで覆われている個所であり, 上方が

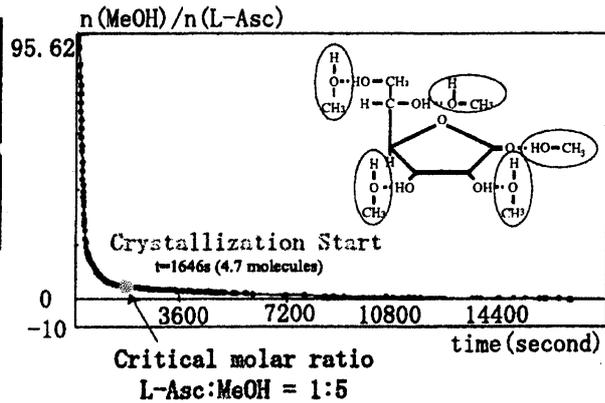


図 8: アスコルビン酸分子とメタノール分子のモル比を時間に対してプロットしたグラフ.

オープンになっている.

カバーガラスをかけることで溶媒の蒸発を抑えているわけであるが, 結晶先端の成長速度への影響は見てとれない. 写真で白く見える個所は, 溶媒がとんで乾いている部分である. 確かにカバーガラスをかけた個所の湯きは遅くなっているが (蒸発を抑えているのであるから当然の結果である), 蒸発そのものは結晶化の直接の駆動力ではないことが分かる.

系はアモルファス相に到達した後, 一次相転移を起こし核生成を起こし結晶相に変化すると考えられる.

重要なことは, この蒸発による結晶化の過程が,

- 余分なメタノールが蒸発しアモルファ相に到るまでの第 1 段階
- アモルファス-結晶転移によってアスコルビン酸の結晶が成長してゆく第 2 段階

の 2 段階にわけることができ, 結晶成長に関しては基本的に第 2 段階について考えればよいということである.

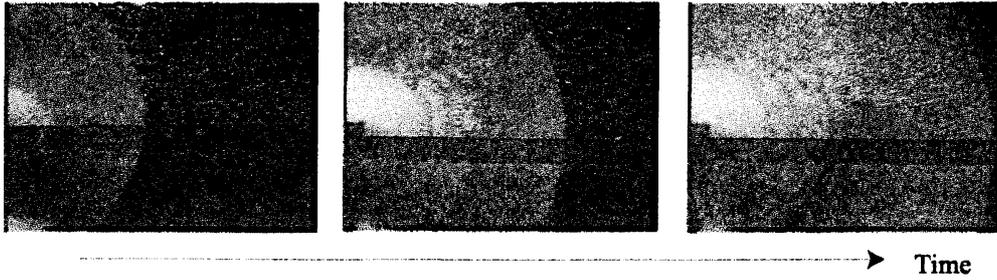


図 9: カバーで覆われている個所の成長速度に変化はみられない。

また、アモルファス-結晶転移がおきる際、アスコルビン酸に水素結合していたメタノールが解放され、液体メタノールが生じる。実は、この液体メタノールが重要な役割を果たす。このことについては後述する (4.3 振動成長)。

4.2 均一成長

均一成長パターンは、湿度が 20%-40%の範囲のときに観察することができる結晶パターンである。湿度 23%の場合の生成過程を図 10 に示す。

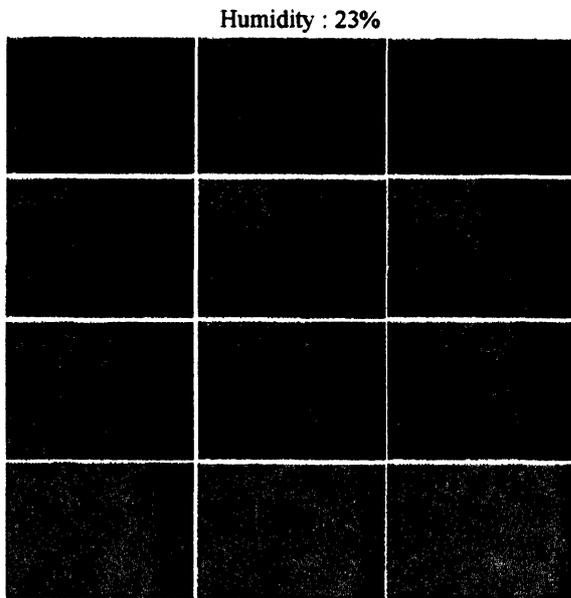


図 10: 均一成長パターンの生成過程. 12.10 秒おきにコマ撮りしている。スケールは 1.0mm × 1.3mm

4.2.1 粒界の形成

図 11 は、均一成長の成長界面の速度をプロットしたグラフである。グラフから分かるようにやや減少傾向にあるものの成長速度はほぼ一定である。

シャーレ内では核生成がランダム起こり、彼方此方で結晶析出の様子を見ることができる。成長が進むと結晶同士がぶつかり合い、粒界が生じる。この粒界はほぼ双曲線である [4]。

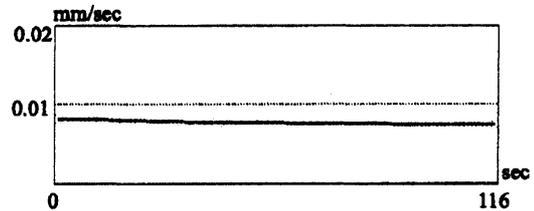


図 11: 成長界面の速度はほぼ一定である。

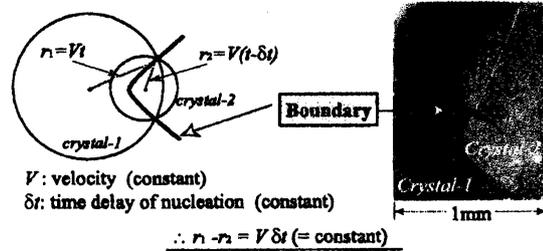


図 12: 粒界は双曲線になる。

### 4.3 振動成長

同心円パターンは、湿度が40%-75%の範囲のときに観察することができる結晶パターンである。湿度72%の場合の生成過程を図13に示す。

#### 4.3.1 流動化バンドの形成

図14は、アモルファス-結晶界面の成長速度をプロットしたグラフである。ほぼ一定の速度で成長して停止するというプロセスが繰り返され、振動的な動きをしているのがわかる。

結晶の断面は図15のようになっており、周期的な構造が見られる。図5、図6でも説明したが、再び成長する時の開始点は結晶相とつながっており、完全に離れてはいない。

また、最も厚いところでのシャーレ底面からの高さ $h$ は、均一成長時に比べ倍以上の高さになっている\*1。それ故、振動成長時の針状結晶間の空隙量は、均一成長時の空隙量に比べて多いと推測される。

なぜならば、シャーレ内に存在するアスコルビン酸の量は不変であるから、高さが倍以上になるためには、均一成長パターン時のように針状結晶が密に詰まっているのではなく、ある程度疎でなければならないからである。

さて、アモルファス相は元来、流動性を持たないはずである。なぜならば、アスコルビン酸1分子にメタノール5分子が水素結合し、粘性が非常に高い状態になっているからである(4.1 アモルファス-結晶転移)。実際均一成長の場合、アモルファス相は全ての場所で流動性を持たない。しかし、振動成長の領域では、結晶の成長界面前方の帯状領域においてアモルファス相の流動化がおきているのが観察される(図16)。これは、振動成長の領域においては、アスコルビン酸が析出する時に放した液体メタノールが、アモルファス相側に浸潤し、その粘性度を下げたために流動化がおきると考えている。

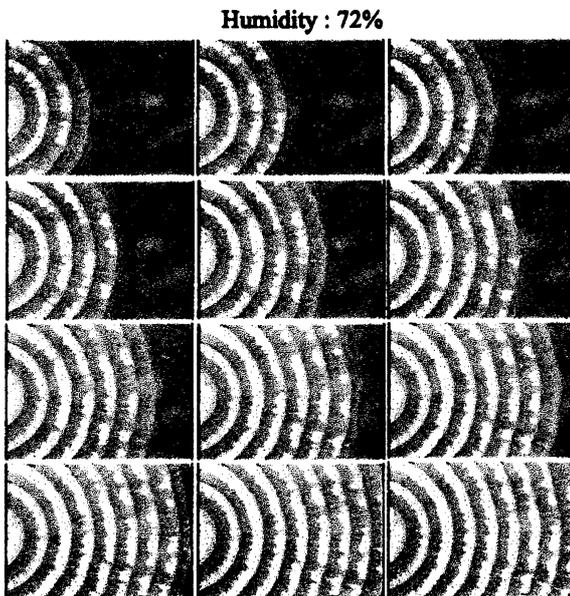


図13: 同心円パターンの生成過程。  
11.00秒おきにコマ撮りしている。スケールは1.0mm × 1.3mm

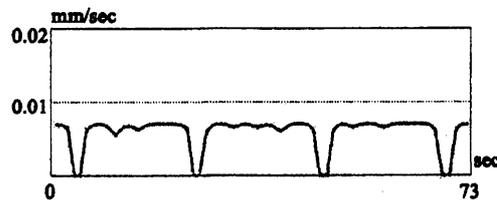


図14: 成長界面の速度は振動的である。

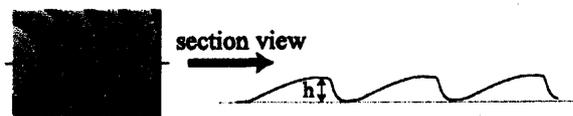


図15: 振動結晶の断面図

\*1 今後、高さの平均を定量的にはかる予定である

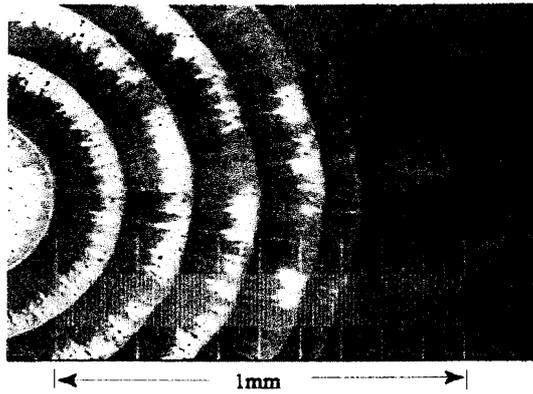


図 16: 結晶の成長界面前方に流動化された領域が観察される

この帯状領域を、以下では流動化バンドとよぶことにする。実験による観察から、この流動化バンドは成長界面の前方に現れて、その後、結晶相側に吸収されるという周期的運動を繰り返していることは確認された。ここで、アスコルビン酸の結晶が針状結晶であるという事実が非常に重要である。すなわち、針状結晶であるがゆえに結晶間に空隙が存在し、毛管現象\*2による液体の吸収がocこりうるといことである。

### 4.3 周期的パターン形成の仕組み

#### 4.3.1 流動化バンドと空隙の相互作用

アモルファス-結晶転移により、針状結晶が成長するのと同時に

- 結晶先端で液体メタノールがリリースされる
- 針状結晶間に空隙が生じる

という2つの現象が起きている。すると、毛管現象により空隙を埋めようと液体メタノールの吸い込みが生じるのであるが、結晶の成長開始

時の空隙量は少ないため、隙間に入り込めない液体メタノールが存在することになる。この余分な液体メタノールは、一体どこにいくのだろうか？ 蒸発により消えてしまう分もあるが、結晶相側に行き場のなくなった液体メタノールは界面前方、すなわちアモルファス相側にいくしかないであろう。こうして液体メタノールがアモルファス側に浸潤し、アモルファス相を流動化させ流動化バンドを形成するものと考えている。

ここで注意したいのが空隙量である。成長開始時における空隙量は少量であるが、その後増加していく。一方、リリースされる液体メタノールの増加率は、空隙量の増加率に比べて小さいため、ある時点で、単位長あたりの結晶成長に伴ってリリースされるメタノール量は、単位長あたりの結晶成長によって生じる空隙量に追い抜かれてしまう。そうなると結晶間の隙間は、リリースされた液体メタノールだけでは満たされなくなり、成長界面近傍の液体、すなわち、流動化バンドを吸い込みはじめると考えられる。

\*2 毛管現象ともいう。液体中に細管を立てたとき、表面張力によって、液体が管を上昇したり、繊維などに水が吸い込まれる現象。例えば、ガラスの毛細管を水面に静かに立てると、水は管内を上昇し、次第にゆっくりにはなるが、いずれある高さに達する。なぜ水が上昇するかというと、水はガラスの壁面をどんどん濡らそうとするが、同時に水の表面積をできるだけ小さくしようとする力、すなわち表面張力が働き、その結果ガラスの壁面を下に押し下げようとして、その反作用で水全体が上昇していくからである。

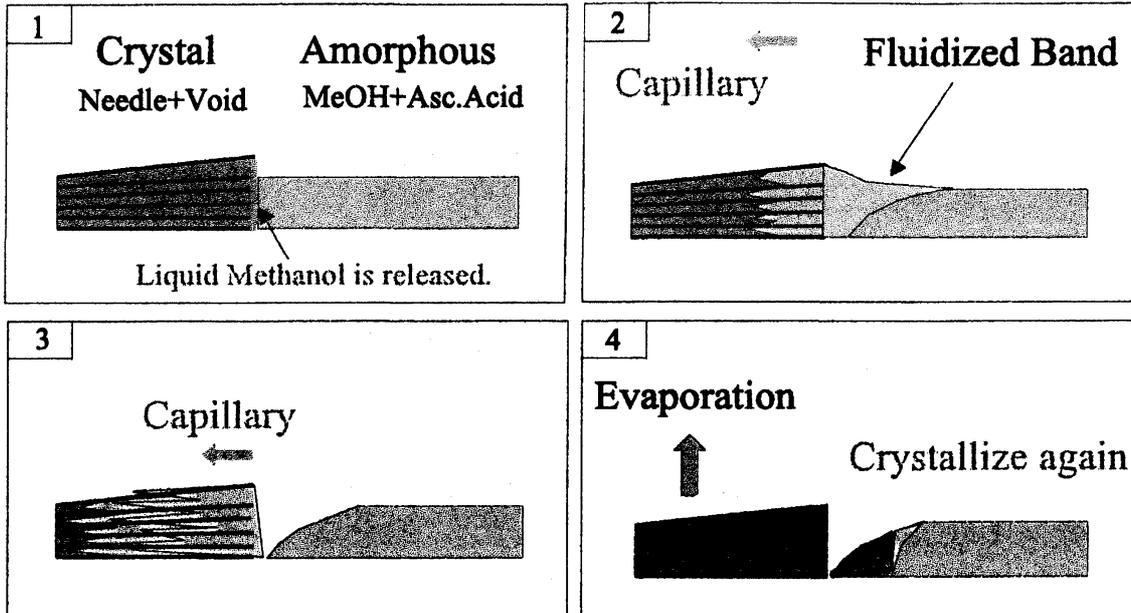


図 17: 流動化バンドと結晶間空隙の相互作用

流体化バンドが完全に吸い込まれ、界面前方が干上がり結晶化は一旦停止するが、成長界面に近いアモルファス相のエッジの部分から再び結晶化がおり、いちから成長を開始するのである。

以上が、流動化バンドと空隙の相互作用によって引き起こされるという解釈である。もう一度、結晶化過程における周期的パターン形成の仕組みについてまとめてみよう。

#### 4.3.2 形成プロセスの提唱

1. アモルファス-結晶転移によって針状結晶が成長する。結晶先端では、アスコルビン酸と水素結合していたメタノールが放される。
2. 解放された液体メタノールは毛管現象により針状結晶内の隙間を充たす。一方、隙間に入り込めない余分な液体メタノールはアモルファス側に浸潤しアモルファス相を流

動化させる。

3. 単位長さの成長当りに生成される空隙量は、針状結晶が放射状に成長するにつれて増加していく。
  4. 3. の空隙量が単位長さの成長当りに解放される液体メタノールの量を上回るようになると、毛管現象により成長界面近傍の液体が結晶側に吸収され始める。
  5. 吸収は成長界面前方の液体が完全に吸収されるまで続き、界面前方が完全に干上がった時点で、結晶化は一旦停止する。
  6. 成長界面に近いアモルファス相のエッジの部分から再び結晶化が起り、一から成長を開始する。
- 以上のプロセスを繰り返し周期的な構造を形成するのである。

## 5 おわりに

我々は、均一成長パターンと同心円パターンについて実験及び理論的考察を行った。また、同心円パターンの形成が、流動化バンドと空隙の相互作用によって引き起こされるという解釈を提唱した。一方、パターン全体をみると、湿度を高くするにつれて、均一成長・同心円・樹枝状結晶パターンと観察されるパターンは変化する。このようなパターン変化は、湿度に依存してアモルファス相の流動化の様相、および針状結晶 1 本 1 本の太さが変化することによって引き起こされると考えられる。しかし、そもそも流動化と針状結晶の太さの変化がなぜ起こるのかに関しては現段階では何も分かっておらず、これからの研究に残された課題のひとつである。

## 参考ビデオ

- unif.avi  
均一成長パターンが出来上がる様子.
- osc.avi  
同心円パターンが出来上がる様子.
- dend.avi  
樹枝状パターンが出来上がる様子.
- cover.avi  
シャーレ全体がアモルファス相に至った後、核生成した個所に直接カバーガラスを

かけたときの様子.

- alm.avi  
湿度を、低い状態から急激に上げ、再び急激に下げたときの様子. トレーサーであるアルミニウム粉末の動きに注目していただきたい. 同時に、その粉末が結晶相側に吸い込まれていく様子、湿度の上昇に伴い針状結晶が太くなっていく様子を見て欲しい.

スケールは  $1.0\text{mm} \times 1.3\text{mm}$  である.

## 参考文献

- [1] K.Iwamoto, S.Mitomo and M.Seno, *J.Colloid and Interface Science*, vol.102 (1984), 477-482
- [2] 三友 俊一, 岩元 和敏, *化学と教育*, 第 33 巻 第 5 号 (1985), 434-435
- [3] 福永 勝則, *化学と教育*, 第 44 巻 第 8 号 (1996), 548-549
- [4] 上坂 美花, 北海道大学大学院理学研究科 修士論文 "アスコルビン酸の結晶化におけるパターン形成" (2002)
- [5] H.Uesaka and R.Kobayashi, to be published in *J.Crystal Growth* (2002)
- [6] 吉川 研一監修, 中田 聡, 福永 勝則, 金田 義亮 共著, *ダイナミックな現象を科学する*, 産業図書 (1996), 45-50