沈殿過程での形態形成 (オストワルドライプニングの重要性)

正員 甲斐昌一 (九州工大)
 非会員 檜垣清志 (九州工大)
 非会員 山崎秀樹 (福岡工大)
 非会員 山田知司 (九州工大)

1. はじめに

結晶成長が反応と物質拡散・熱拡散の間の非線形性によって、雪の結晶に見られるような美しい模様を作ることにはよく知られている⁽¹⁾。これは過飽和状態から一つの結晶が成長する過程に見られるものであるが、一方で多分散の結晶成長過程に見られる特有な形態形成も観測される⁽²⁾。それは結晶が成長した後沈殿する場合に見られる沈殿系全体が形づく特有な形態形成である⁽³⁾。これはオストワルドライプニングと呼ばれる自己触媒的な不安定性によって形成されるものであるが、その詳細や正当性はあまりよく分かっていない⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この場合に物質濃度こう配があれば、しばしば周期的な沈殿構造を作る。これに反してこう配がなければ、スペックルやモザイク状などの非周期的なパターンが観測される⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

本論文では、これらの実験的な結果とそれを考慮した理論による数値計算および推測される結論を述べる。

2. 理論的背景

〈2・1〉 準備とリーゼガングリング 一例として図1に PbI_2 に見られる周期沈殿を示す。これは試験

図1 典型的なリーゼガングリング

Fig. 1. Typical Liesegang ring formed in the capillary.

管中の上半分にヨウ化カリウム KI ($\sim 1 \text{ M}$), 下半分に寒天溶液中に硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.1 M) を溶解した溶液である。双方を接触させると

の反応を起こし、不溶生成物、ヨウ化鉛 PbI_2 が形成される。この PbI_2 の周期沈殿には、スペース則 ($X_{n+1} = P_1 X_n$), 時間則 ($X_n^2/t_n = P_2$) などの法則が観測される⁽³⁾。ここで X_n は n 番目のリングの位置で t_n は n 番目のリングの形成される時間であり、 P_1, P_2 は定数である。このリーゼガングリング形成には明かに大きな濃度こう配という方向性の外場が存在する。反応拡散方程式によれば、これが周期沈殿の主因になっていると考えられる。しかし、この沈殿系に見られるサブバンドと呼ばれる周期則から偏れた沈殿バンドや沈殿バンド内に見られる非周期的構造(図2)は、この外場のこう配効果としては理解されない。すなわち、前者は外場こう配が存在する方向に生じる規則沈殿であり、後者は外場こう配のない系あるいは沈殿バンド平面内に見られるパターンで、これには本質的に巨視的な濃度こう配は存在しない(図3)。従って両者の形成機構は多少異なっている。ここでは、このようなサブバンドを理解するために、実験と数値シミュレーションを行った。

Morphogenesis in precipitation processes (Importance of Ostwald ripening). By Shoichi Kai, Member, Seiji Higaki, Non-member, Hideki Yamazaki*, Non-member, & Tomoji Yamada**, Non-member (Department of Electrical Engineering, **Department of Applied Physics, Kyushu Institute of Technology, * Department of Electronics, Fukuoka Institute of Technology).

甲斐昌一: 正員, 九州工業大学工学部電気工学科
 檜垣清志: 非会員, 九州工業大学工学部電気工学科
 山崎秀樹: 非会員, 福岡工業大学電子工学科
 山田知司: 非会員, 九州工業大学共通講座応用物理

A : 2次構造 B : スパイラル
($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2=9\text{ mM}$, $\text{KI}=240\text{ mM}$, 寒天 1%, 管径 1.5 cm)⁽⁴⁾

図 2 リーゼガングリングのモルフォロジー
Fig. 2. Morphology of Liesegang ring.

(A: $\text{PbI}_2=5.4\text{ mM}$, 寒天 0.5%, B: 5.2 mM, 1.0%)⁽¹¹⁾

図 3 無こう配下のモルフォロジー
Fig. 3. Morphology in gradient-free systems.

〈2・2〉 定式化 いま、次のような反応で沈殿が生じると考える。

ここで、 ν_A, ν_B, ν_C は各々 A, B イオン、反応物 C の化学量数である。また、 C は反応生成物モノマーで、 D は沈殿物である。(1)の意味するところは、反応過程を生成物モノマー（固化）と沈殿過程とは別々に進行するとしたことにある。また、イオンの拡散過程、モ

ノマーの拡散過程が存在し、その各々の係数を D_A, D_B, D_C とすると、(1)式は次のような微分方程式で記述される⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

$$r = k_1 a^{\nu_A} b^{\nu_B} - k_2 c^{\nu_C} \dots\dots\dots(2a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} a = -\nu_A r + D_A \nabla^2 a \dots\dots\dots(2b)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} b = -\nu_B r + D_B \nabla^2 b \dots\dots\dots(2c)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c = \nu_C r - P + D_C \nabla^2 c \dots\dots\dots(2d)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} d = P \dots\dots\dots(2e)$$

ここで、 a, b, c, d は各々 A, B, C, D の物質濃度である。また、 r は反応率、 P は沈殿率である。(1b)式の重要な点は反応しても、ただちに沈殿に到らないとした点にあり、拡散速度と沈殿率を適当に選ぶことによって、沈殿の絶対間隔を得ることができる。ここでは結晶の熟成期間を導入したことに相当するために、より現実問題に近いが熟成機構に任意性が残る。そこで我々はこの熟成機構にオストワルドライプニング(付録)⁽¹⁰⁾を導入し、(2e)式を次のように書き換えた。

$$P = \frac{n}{V} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right) \dots\dots\dots(3a)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{M}{R^\mu} (\bar{c} - c_{eq}(R)) \dots\dots\dots(3b)$$

$$c_{eq}(R) = c_{eq}(\infty) \left(1 + \frac{\tilde{\alpha}}{R} \right) \dots\dots\dots(3c)$$

ここで、 V は沈殿物中の c のモル体積、 n は沈殿物中のコロイド粒子数、 R はコロイド粒子の径、 $\bar{c}$ は溶液の平均濃度、 $c_{eq}(R)$ は径 R の粒子の飽和(平衡)濃度であり、 $\tilde{\alpha}$ は毛管定数で

$$\tilde{\alpha} = \left(\frac{2\sigma}{kT} \right) V \dots\dots\dots(4)$$

で与えられる。ここで、 σ は表面張力、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 μ は律速過程に依存する数で拡散律速過程のとき1、界面律速過程のときに0をとる。また、定数 M は拡散律速過程において $M = D_c \times V$ となる⁽¹¹⁾。また(3c)式は溶解度のサイズ依存性を記述したものでギブストムソンの関係式である。

3. 結果と議論

〈3・1〉 実験結果 実験は、 $\text{PbI}_2(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ 系})$ と KI の反応系)と水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系(水酸化アンモニウム NH_4OH と金属塩 ($\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Ni}$) の反応系)を使用して行った。その詳細な手続きは既に報告したので省略する⁽¹²⁾。

($KI=0.3\text{ M}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2=3\times 10^{-3}\text{ M}$)

図 4 スペース則の例

Fig. 4. Example of spacing law.

図 5 同一濃度における各種の塩のスペース則

Fig. 5. Spacing law for various salts at the identical concentration.

図 6 図 5 における傾きと溶解積との関係

Fig. 6. Slope of spacing law as a function of solubility products shown in Fig. 5.

図 4 に、 PbI_2 系におけるスペース則 ($X_n - X_{n+1}$) を示す⁽³⁾。同一濃度での 10 本の試験管に見られる規則は同じ直線上に載り、普遍則が成り立っていることが分かる。次に反応速度定数 (あるいは平衡定数 K) との関係を知るために、金属-(OH)₂ 系でスペース則を調べてみた(図 5)。この結果 Zn, Mn, Mg, Ni の順に沈殿バンドの間隔が開いていくことが分かった。これと反応速度 (平衡定数) との間の関係は大変系統だっていて、明らかに K は沈殿バンドの間隔を決める重要な要素であることが分かる(図 6)。 PbI_2 系との違いは PbI_2 系ではバンド面内 (例: 図 2 のスパイラル内やバンド内) や無こう配下で図 3 に見られるようなパターンや構造が見られるが、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系ではそのような構造やサブリングは観測されずバンド内は均一沈殿となる。これは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系では、後に述べるオストワルドライブニングの強さなどが異なり不安定を起こさないためと考えられる。

図 7 は PbI_2 で、沈殿バンドが形成されていく様子を光強度として把えて計測した。この透過光強度はコロイド粒子 (沈殿粒子) の密度の関数である⁽¹²⁾。図に示すように、比較的にブロードな分布から鋭いピークが成長する。また初期にはコロイドの分布のピークではなかった部分 (通常、肩の部分) に鋭いピークがみられ、周りのコロイドが減少する様子が観測される。特に分布は各沈殿バンドで両端にピークを持つ傾向を示す。これは前述したオストワルドライブニングのために、ブロードな沈殿の周りの、径が小さい粒子は溶かされ、このピークの周りに周囲からモノマーの拡散流が流れる。これはピークの両端の部分に最初に達し、その粒子上に再結晶し成長を促進させる。このために両端に鋭いピークが形成されやすい。このような

矢印の部分でサブリングが見られる (KI=0.3 M, Pb(NO₃)₂=1.5×10⁻³M)

図 7 リング形成の様子 (PbI₂)

Fig. 7. Experimental results for ring formation process (PbI₂).

x=0 近傍の黒い部分は界面近傍での沈殿

図 8 Mg (OH)₂系における核生成 (TF) とリング形成の時間的關係

Fig. 8. Temporal evolution of ring formation and nucleation front (TF) in Mg(OH)₂-system.

るとブロードピークの中心部はむしろ溶かさせられるようになるが、この溶解の時間スケールは粒子が既に十分大きいために極めてゆっくりとしており、完全に溶けることなく定常に達する。このようにして、沈殿の集中化が、サブリングや沈殿部、無沈殿部とを形成し、いわゆるパターンの形成を導く⁽¹²⁾。

図 8 は Mg (OH)₂ 沈殿バンドのコロイド発生時

とバンド形成時との時間関係を示す⁽¹²⁾。この系では OH⁻ イオンが反応イオンのため、pH の変化として、OH⁻ イオンの存在量・拡散量が計測できる。これを利用すると、拡散槽の方に適当な pH 指示薬を前もって混合させておくことにより、濃度積の時間進行が直接測定可能である。

この結果、例えば、3 番目のバンドに対して言えば濃度積が過飽和度 3 を越えて約 20 分後に、コロイドの核生成を示す大きな屈折率変化 (TF) を生じ、約 150 分後にリングの形成が始まったことが分かる。このようにパターン形成は反応が始まって十分時間が経たのちに始まる。

〈3・2〉 シミュレーション (2) 式は二つの大きく偏った時間スケールを含んでいる。一つは化学反応の時間スケールでもう一つは拡散の時間スケールである。前者は後者に比べて非常に小さいので、拡散による時間スケールに着目すると、局所平衡 ($r=0$) を仮定してよい。更に、ここでは (3b) 式において界面律速過程を考え、 $\mu=0$ とする。この律速過程の違い、反応の次数の違いは、実際に数値計算した結果によると、定性的な結果に大きな影響を与えない。いま、空間的に一次元とし、かつ二次の反応を考え、 $\nu_A=1, \nu_B=1, \nu_C=1$ とする。(2b) 式と (2c) 式から r を消去すると、

$$\frac{\partial}{\partial t}(a-b) = \frac{\partial^2}{\partial x^2}(D_A a - D_B b) \dots\dots\dots (5a)$$

となるが、 a の濃度が b の濃度に比べて非常に大きいと仮定すると (これは、実際の実験条件でも妥当な仮定である) この式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} a = D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \dots\dots\dots (5b)$$

となる。また (2c) 式と (2d) 式より r を消去すると次の式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial t} e = -P + \frac{\partial^2}{\partial x^2}(D_A b + D_C c), \dots\dots\dots (6)$$

ここで $e=b+c$ である。ところで (5) 式において時間 $t=0$ において $a=0$ とし、 $t>0$ に対しては境界条件として $x=0$ において $a=a_0$ とすると、(5) 式より次の解が出てくる：

$$a = a_0 \operatorname{erfc}(x/2(D_A t)^{1/2}) \dots\dots\dots (7)$$

$r=0$ より、 $b=e/(1+k_1 \cdot a/k_2)$ 、 $c=k_1 \cdot ab/k_2$ となるので (6) 式を実際に時間積分するときには、 e を一つの変数とみて時間積分し、それから b, c を求めればよい。以下では、実際に時間積分を実行するがそのために次のような変数の置き換えを行う。

$$\begin{aligned} a &= a_0 a' \dots\dots\dots (8a) \\ b &= c_0 b' \dots\dots\dots (8b) \\ c &= c_0 c' \dots\dots\dots (8c) \\ R &= R_0 R' \dots\dots\dots (8d) \\ t &= q t' \dots\dots\dots (8e) \\ x &= (D_A q)^{1/2} x' \dots\dots\dots (8f) \end{aligned}$$

ただし、 $c_0 \equiv c_{eq}(\infty)$, $R_0 = \bar{\alpha}$, $q = R_0 / M c_0$ である。このとき(8), (2a), (7), (3b)式は各々次のようになる(ここでは、繁雑さを避けるためにダッシュを除いて書いてある)。

$$\begin{aligned} a &= \text{erfc}[x \cdot 2 \cdot t^{1/2}] \dots\dots\dots (10a) \\ k a b - c &= 0, \quad (k = k_1 a_0 / k_2) \dots\dots\dots (10b) \\ \frac{\partial}{\partial t} e &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\beta^2 b + \gamma^2 c) - \alpha R^2 \frac{\partial R}{\partial t} \dots\dots (10c) \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= c - 1 - \frac{1}{R} \dots\dots\dots (10d) \end{aligned}$$

ここで $\beta^2 = D_B / D_A$, $\gamma^2 = D_C / D_A$, $\alpha = 4 \pi (n/V) R_0^3 / c_0$ 。これらの方程式から、物理量 b, R の時間変化を見るために、更に、次のような初期値を設定する。

斜線部分は $R > 5.0$ の場所を示している。また、上側の曲線は各場所 x において飽和濃度 $c = 1.0$ になった時間を示している。その他のパラメータは $b_0 = 5.000$, $R_0 = 0.5000$, $\gamma^2 = 0.000$, $\beta^2 = 1.000$, $k = 20.00$, そして $\alpha = 0.000$ (a), 0.0001 (b)。

図9 コロイド生成の数値計算の結果

Fig. 9. Computer simulation for colloid formation.

$$\begin{aligned} b(x, t=0) &= b_0 \dots\dots\dots (11a) \\ R(x, t=0) &= R_0 \dots\dots\dots (11b) \end{aligned}$$

コロイド粒子の初期生成は不純物などを核として、そ

○: $\alpha=1$, ×: 0.01 , △: 0.05 , 他のパラメータは $b_0 = 5.000$, $R_0 = 0.5000$, $\gamma^2 = 0.000$, $\beta^2 = 1.000$, $k = 20.000$

図10 スペース則 (理論)

Fig. 10. Spacing law (theory).

a, b, c と印された曲線は各々 $a, b/b_0, c/4b_0$ を描いている。また R (黒い部分) は $R(x, t)/2R(x=0, t)$ である。このシミュレーションを実行している間、ほとんど $R(x=0, t)$ は変化せず約 28 の値をとる。このときのパラメータは $b_0 = 5.000$, $R_0 = 0.500$, $\gamma^2 = 0.200$, $\beta^2 = 1.000$, $k = 20.00$, $\alpha = 0.02$ である。右の数字は時間を示す。

図11 サブバンド形成の数値計算の結果

Fig. 11. Temporal evolution of subband (simulation).

図 12 三次反応におけるスペース則の Pb^{2+} イオン濃度依存性

Fig. 12. Spacing coefficient X_n/X_{n+1} as a function of Pb^{2+} ion-concentration.

の周りで行われると考えられるが、ここではこの効果を (11b) において R の初期値という形で取り入れた。実際の数値計算は (10c), (10d) を (11a), (11b) の初期条件のもとに、時間きざみ $\Delta t = 0.01$, 空間きざみ $\Delta X = 0.25$ としてローレンツの方法⁽¹³⁾によって時間積分した。結果は図 9 ~ 図 11 に示されている。図 9 はオストワルドライプニングの程度を示す量 α を $\alpha = 0$ と $\alpha = 0.0001$ とした場合のバンド形成の様子を示したもので、 $\alpha = 0$ では連続的沈殿を示すが、わずかに α が存在すると、パターンが形成される。これは図 8 と比較すると分かるように、実験を大変良く再現している。また、スペース則 (図 10) も実験結果 (図 4) とよく一致する。また、反応速度が上昇するとバンド間隔が狭くなり、これも実験事実 (図 5) とよく一致する。計算機シミュレーションの最も興味深い点は図 11 に示すように、一度連続的に生じた沈殿バンドが二つに分かれていき、両端に鋭いピークを持ったり、あるいはサブリングを作る様子が観測されることである。これはオストワルドライプニングを導入することによって、多かれ少なかれ理論的に常に現れるもので、実験事実 (図 7 の矢印) と大変よく一致する。また、図 12 に Pb^{2+} の濃度を変えた場合のスペース則 X_{n+1}/X_n を示す。実線は三次反応 ($Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$) として計算した結果で、濃度の薄いところで X_n/X_{n+1} が小さくなる傾向などはよく一致している。

〈3.3〉 議 論 以上述べたような分岐傾向は PbI_2 系には頻繁に見られるが、 $Mg(OH)_2$ 系にはほとんど見られない。これと同様に $Mg(OH)_2$ 系では濃度こう配のない系にも均一な沈殿が見られ、 PbI_2 のように非周期沈殿は観測されない。これは、 $Mg(OH)_2$ 系の無こう配を記述する運動方程式は本来振動に対して安定であるが、 PbI_2 系に対する方程式は振動に対して不安定であることを意味している。これはオスト

ワルドライプニングの寄与がこの両者では大きく違うものと考えられる。すなわち、不安定理論では、既にイオンの反応に対しては定常になっていて、注目する方程式は (2d) 式と (2e) 式のみで、この関係が振動に対して不安定な場合には構造が生じる^{(14)~(16)}。この場合には C の拡散係数や、コロイド粒子の分散分布、粒子の成長ダイナミクスが安定、不安定の決め手となる。 A, B イオンのこの配によって記述された (2) 式では、モノマ濃度 c は局在化するために、振動に無関係である。従って、巨視的この配によって形成されるリーゼガングバンドの基本形は、これらの振動に左右されない。そのためこの振動が重要になるのは巨視的この配のないバンド面内の構造である。これは前述したように PbI_2 系では観測されるが、 $Mg(OH)_2$ 系では観測されない。

〈3.4〉 不安定性理論との関連 イオン濃度こう配を減少させていくと最終的に無こう配の沈殿構造が形成される。これは (2) 式の $\nabla a_x^2 = \nabla x_a^2 b = 0$, またイオン反応は定常に達しているので反応率 $r = 0$ とすると次の 2 式のみが残る。

$$\frac{\partial}{\partial t} c = D_c \nabla^2 c - P \quad \dots\dots\dots (12a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} d = P \quad \dots\dots\dots (12b)$$

コロイド粒子は多分散となっており従って、粒子分布関数 $f(R, x, c, t)$ で定義せねばならない。このとき (2e) 式的全粒子数 $n(x, t)$ は

$$n = \int_0^\infty f(x, R, t) dR \quad \dots\dots\dots (13)$$

で与えられ、従って、 P は

$$P = \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty dR R^2 \dot{R} f(x, R, t) \quad \dots\dots\dots (14)$$

で表される。また、分布関数の時間変化は連続的式

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, R, t) + \frac{\partial}{\partial R} \frac{dR}{dt} f(x, R, t) = 0 \quad \dots\dots (15)$$

で与えられることになる。従って、無こう配下の運動方程式は (12) 式と (15) 式で与えられる^{(14)~(16)}。この結果、系の安定性は、この二つの方程式の安定性によって決まり、(i) コロイド粒子の成長則 (表面張力の大きさなど)、(ii) 分布関数の形、(iii) モノマーの拡散係数がその決定要因となる。

本研究で使用された系で言えば、そのパターン形成の様相から判断して PbI_2 は不安定系であり、 $Mg(OH)_2$ は安定系と考えられる。従って、不安定性理論が有効な系は PbI_2 のような不安定系で、かつ無こう配となった場合である。この場合には揺動によって

方は、他の自然現象⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾や社会現象、生態現象⁽²⁰⁾などに広く応用できるものと考えられる。

この研究は文部省科学研究費特定研究「地球内部」および山田科学振興財団の援助のもとでなされたことを付記して謝意を表す。(昭和62年4月6日受付)非常に多彩なパターンが観測される⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

4. まとめと結論

得られた結果は、次のようにまとめられる。オストワルドライプニングは明らかにサブバンド、バンド内構造や不連続なバンドを形成させるのに重要な役割を示し、これを含んだ過飽和理論による計算機シミュレーションは大変良く実験結果を説明した。バンド面内の構造やこう配での構造は、本研究における極限としての不安定性理論で記述される。すなわち、巨視的なこう配がある場合には、他の機構の存在によって不安定性を内在した方程式の役割は一部に限定され、規則的な構造が現れる。しかし、巨視的こう配がないとそれに関連した方程式が無視され、潜在的に不安定性を含んでいた方程式が重要となり、揺ぎによって非周期的な構造が形成される。

このように一連の方程式群がオストワルドライプニングを導入するとこう配のある方向では安定であるが、ない方向に対しては不安定となり、同時に異なったスケールの構造を記述することが可能となることが示された。ここで観測されるパターンから PbI_2 系はこの理論による不安定系であるが、 $Mg(OH)_2$ 系は安定系といえる。結論としてバンドの形成の基本形は(1)式の過飽和理論で説明可能であるが、詳細なバンドのピークの成長過程にはオストワルドライプニングの効果を入れなければならず、不安定性がバンドの分岐に対して重要な役割を演ずる。以上の結果として不安定パターンの出現が物質に依存することになる。

5. おわりに

本論文では、現象的に理解しやすい濃度こう配下の周期沈殿に関して主に述べた。濃度こう配のない体系に見られる非周期沈殿は直接不安定性が関与した現象で、パーコレーションや分岐現象そして自己組織化に伴う重要な概念を多く含んでいて、まだ多くの未解明な点がある。ここで主点としたオストワルドライプニングに類似した性質は自然や社会現象にも多く見られる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

例えば、星の集団や星の性質のような巨視的構造あるいは会社などの社会組織も同じような動的性質を持ち、集団規模が大きいくほど安定となる(もちろん極端

に大きな場合には重力崩壊のような不安定性が生じる)。また、会社組織で母液に相当する社会全体の経済状況によって安定な最小サイズが左右される性質などはまさしく、ここで述べたギブス・トムソンの関係に近い。このように多分散結晶の熟成機構という考え

文 献

- (1) J.S. Langer: "Instabilities and pattern formation in crystal growth", *Rev. Mod. Phys.* **52**, No. 1, 1 (1980-1)
- (2) 解説として、甲斐:「化学反応系に生じる巨視構造とカオス」日本流体力学会誌「ながれ」, **3**, 3, 215 (昭 59-9)
- (3) 解説として、甲斐:「沈殿過程に見られる巨視的パターン形成」応用物理学誌 **54**, 1, 19 (昭 60-1)
- (4) 解説として、S. Kai & S.C. Müller: "Spatial and Temporal Macroscopic Structures in Chemical Reaction Systems" *Sci. Form* **1**, No. 1, 9 (1985-12)
- (5) 甲斐:「沈殿とパターン形成」地球 **9**, 1, 6 (昭 62-1)
- (6) S.C. Müller, S. Kai & J. Ross: "Mesoscopic structure of pattern formation in initially uniform colloids", *J. Phys. Chem.* **86**, No. 22, 4294 (1982-11)
- (7) S. Kai, S.C. Müller & J. Ross: "Periodic precipitation patterns in the presence of concentration gradients" *ibid.*, **87**, No. 5, 806 (1983-3)
- (8) J.B. Keller & S.I. Rubinow: "Recurrent precipitation and Liesegang rings" *J. Chem. Phys.* **74**, No. 9, 5000 (1981-5)
- (9) D.A. Smith: "On Ostwald's supersaturation theory of rhythmic precipitation" *ibid.*, **81**, No. 7, 3102 (1982-10)
- (10) M. Kahlweit: "Ostwald ripening precipitates" *Ad. Colloid Inter. Sci.* **5**, 1 (1975)
- (11) G. Venzl & J. Ross: "Comments on pattern formation in precipitation processes" *J. Chem. Phys.* **77**, No. 4, 1308 (1982-8)
- (12) S. Kai, S.C. Müller & J. Ross: "Measurements of temporal and spatial sequences of events in periodic precipitation processes", *ibid.*, **76**, No. 3, 1392 (1982-2)
- (13) E. N. Lorenz: "Deterministic Nonperiodic Flow" *J. Atmos. Sci.* **20**, 130 (1963-3)
- (14) S.C. Müller & G. Venzl: "Modeling of Patterns in Space and Time", ed. by W. Jager and J.D. Murray *Lecture Note in Biomathematics*, **55**, (1984) Springer
- (15) G. Venzl: "Pattern formation in precipitation processes I" *J. Chem. Phys.* **85**, No. 4, 1996 (1986-8)
- (16) G. Venzl: "Pattern formation in precipitation processes II" *ibid.*, **85**, No. 4, 2006 (1986-8)
- (17) P. Ortoleva, E. Merino & P. Strickholm: "Kinetics of metamorphic layering in anisotropically stressed rocks" *Am. J. Sci.* **282**, 617 (1982-5)
- (18) K.H. Stern: "The Liesegang phenomenon" *Chem. Rev.* **54**, 79 (1954)
- (19) A.R. McBirney & R.M. Noyes: "Crystallization and Layering of the Skaergaard Intrusion" *J. Petrology* **20**, No. 3, 487 (1979)
- (20) J.W.T. Wimpenny: "Spatial order in microbial ecosystems", *Biol. Rev.* **56**, 295 (1981)

付 録

オストワルドライプニングについて

過飽和状態になった溶液におけるサイズ R の結晶粒子の平衡濃度はギブス・トムソンの関係より、

$$c_{eq}(R) = c(\infty) \exp\left(\frac{2\sigma V}{kTR}\right) \sim c(\infty) \left(1 + \frac{\tilde{\alpha}}{R}\right) \quad R \gg \tilde{\alpha} \dots (\text{付 1})$$

であたえられる。ここに $S=c(R)/c(\infty)$ で $c(\infty)$ はサイズ無限大の結晶の平衡濃度である。この拡散層よりも外側でのいわゆるバルクの濃度を $\bar{c}$ とすると、結晶粒子へ向かう物質の定常拡散は、 $Dc\nabla^2 c=0$ であたえられる。これは球面座標系で記述すると距離 r 方向のみの関数となる。その解は、

$$c(r)=c+\left[\frac{c_{eq}(R)}{c}-1\right]\frac{R}{r}=\bar{c}+\Delta c(r) \quad \dots\dots\dots(\text{付 2})$$

であたえられる。従って、粒子の表面での物質の定常流 J は、拡散に成長が支配される場合(拡散律速)には

$$J=D_c\left.\frac{\partial c(r)}{\partial r}\right|_{r=R}=\frac{D_c}{R}[\bar{c}-c_{eq}(R)]$$

.....(付 3)

とあたえられ、結晶表面の反応に依存する場合(界面律速)には J は反応速度定数 δ と $\Delta c(R)$ の積であたえられる。こうして結晶の成長速度 $\dot{R}$ として本文中の(3b)式、

$$\dot{R}=V\cdot J=\frac{M}{R^\mu}[\bar{c}-c_{eq}(R)] \quad \dots\dots\dots(\text{付 4})$$

を得る。いずれの場合もその定性的な意味は、同一過飽和溶液中では、ギブス・トムソンの関係より大きなサイズの結晶ほど平衡濃度は小さく、このため、濃度の濃い小さな結晶の周囲の物質を拡散によってはぎとり、成長することを示す。すなわち、小さな粒子を溶かして大きな粒子が成長することを意味する。これをオストワルドライピングと呼ぶ。