

# 脂肪酸の結晶成長

## I. ステアリン酸

佐藤清隆・岡田正和

広島大学水畜産学部食品工業化学科

1977年4月30日 受理

## Crystal Growth of Fatty Acids

### I. Stearic Acid

Kiyotaka SATO and Masakazu OKUDA

*Department of Food Chemistry and Technology,  
Faculty of Fisheries and Animal Husbandry,  
Hiroshima University, Fukuyama  
(Figs. 1 - 7)*

### 1. 緒 論

Müller が 1927 年に、ステアリン酸の粉末結晶の X 線回折実験から、格子定数の C 軸が、2 分子の長さにはほぼ対応することと、結晶型が対称性の低い単斜晶系に属することを明らかにして以来、<sup>1)</sup> 脂肪酸の多形・結晶成長・薄膜の構造。<sup>2)</sup> 相転移など、多岐にわたる研究が行われてきている。しかしながら、それらは殆ど粉末結晶を用いてのものであり、得られる結果も限られたものであった。

近年、脂肪酸、脂質などの有機結晶の物性研究の必要性が高まってきている。たとえば、脂肪酸の分子形態に着目すれば、炭化水素基の運動が脂肪酸の秩序相の結晶構造にどのような影響を与えるかという問題は、同種の分子形態をもつ、レシチンなどの複合脂質系の物性と関連があるが、その後者は一方で生体膜の構造と物性に深く関わっている。<sup>3,4)</sup> また、食品中の油脂の挙動と油脂構成物質の結晶学的性質とが関係していることが最近明らかにされている。たとえて、ショートニングのクリーミング性とその結晶型の関係でいえば、変態の種類によってクリーミングの際にだきこまれる気泡の数や大きさが異なるのは、各変態の結晶粒の大きさをなわち結晶成長の難易さに依存することが、X 線回折データより知られている。<sup>5)</sup> さらに、脂肪酸のような長鎖炭化水素基をもつ分子が秩序正しく並んだ結晶がどのような物理化学的变化を示すか（巨視的・微視的）は、全く未解決の問題であって、その意味で物性論的にも大いに興味もたれてきている。

しかしながら、上記の課題が首尾よく遂行されるためには、少なくとも 2  $\mu\text{m}$  以上の大きな単結晶の育成が必要であるが、そのような報告は全くない。

溶液法がそのための最も容易な方法であるが、今までの文献では、たかだか数百ミクロン程度であった。<sup>6)</sup>

これは、脂肪酸の分子自体が非対称で、細長く、有機溶媒に対する溶解度が著しく非線形を示している事情にもよるが、成長条件によって脂肪酸の結晶形が複雑に変化する特殊な変態を示すことにも帰因していると考えられる。<sup>7)</sup>

我々は最近、比較的低温で成長速度を極めて抑判することによって、有機溶媒から大きさが  $20 \text{ mm}^2$  以上、厚さが  $1 \text{ mm}$  程度のステアリン酸単結晶の育成に成功した。<sup>8)</sup> 溶媒はベンゼン、 $\eta$ -ヘキサンである。また、今までX線回折データから徹視的にしか知られていなかった、ステアリン酸結晶の orthorhombic form (A-form) の晶癖を光学顕微鏡で撮影することができた。<sup>9)</sup> すなわち、流動パラフィンの中に  $0.1$  重量% だけごく微量にステアリン酸を混入し、温度降下を抑えて融液成長させた場合細長いたんざく状のA型結晶が現れた。このように、成長速度を抑えて、溶媒を選択すれば、複雑な脂肪酸の変態が結晶成長に及ぼす trivial な影響をとりのぞくことができることが明らかとなったわけである。

X線回折データによれば、<sup>10)</sup> 得られたB型(monoclinic)の単結晶の完全性が高いことが推定され、そのため今まで測定者によって値が  $5\%$  程度異っていた、格子定数を厳密に決定するだけでなく、炭素鎖やカルボキシル基の配置を決定することも可能となりつつある。単結晶を未飽和の有機溶媒に浸して表面をわずかに溶解させると、表面に顔を出している格子欠陥に集中的に溶解(腐蝕)像(エッチピット)が現われることを利用して、単結晶の完全性を知ることができる。ステアリン酸の場合、我々によって確かめられたへき開面も利用しながら、エッチピットを観察すると、格子欠陥が少い良質の結晶であることも裏付けられた。<sup>11)</sup>

このステアリン酸単結晶は今のところ物理的に、2つの点で興味ある材料であることが確実となった。一つは、ステアリン酸結晶が、結晶成長メカニズムを溶液成長の立場で解明するためのモデルとして有効であることと、次にステアリン酸に相転移点が存在し、そこでいくつかの物理量(たとえば、結晶構造)に異常な変化が認められる<sup>12)</sup> ことである。後者についての詳しい記述は、別の機会に譲るとして、本稿ではいわば結晶の成長パターンの観察結果に焦点を絞り、ステアリン酸のベンゼンからの溶液成長の挙動を具体的に述べることにする。ところで、溶液からの結晶成長メカニズムに関する理論的関心は、古くからのらせん成長理論に加えて、最近2次元核成長理論が再び注目されてきているので、我々の観察も総合的にこの2つの理論に基づいて解釈されている。このうち、2次元核成長パターンは別稿に<sup>13)</sup> 譲り、らせん成長メカニズムのいくつかの典型的なパターンを示すことにする。

## 2. 実験方法

### 2.1) 結晶育成

用いたステアリン酸試料は、日本油脂製特級で、特級ベンゼン中に溶解させ、 $20^\circ\text{C}$  飽和溶液を、約12時間で $10^\circ\text{C}$  に冷却して結晶を析出させた。このようにして得られた単結晶は一辺が約  $10 \text{ mm}$  厚さが約  $0.1 \text{ mm}$  の菱形で透明な薄片である。物性測定用にもっと厚くするには、 $20^\circ\text{C}$  で静置して、1日約  $80 \text{ mg}$  以下の割合で結晶が析出するようにしなければいけない。ベンゼンから得られる大きな単結晶は、上記のいずれの成長速度の場合にも、B型変態で、晶癖の角度は鋭角が  $75^\circ$  鈍角が  $105^\circ$  である。

溶液から結晶をとり出す際に、溶液が未飽和状態となったり、過飽和溶液が表面に付着したりして、成長中の挙動を成長面が正しく反映することを妨げることがないように、結晶は成長温度より約  $1^\circ\text{C}$  低い部屋でとり出し、付着液はすばやく吸湿紙でとりのぞいた。

### 2.2) 観察方法

観察は、光学顕微鏡と電子顕微鏡を用いて行った。電子顕微鏡では一段レプリカ法を用い、成長表面の微細構造を観察した。

### 3. 結果ならびに考察

#### 3. 1) 成長らせん

らせん成長が最もひんばんに観察されるのは、20℃飽和溶液を約12時間で10℃冷却し、過飽和度を即かに大きくして成長された薄片状結晶表面においてであった。いわゆる「2次元核状成長」に対応するパターンは、この場合殆ど現われなかった。

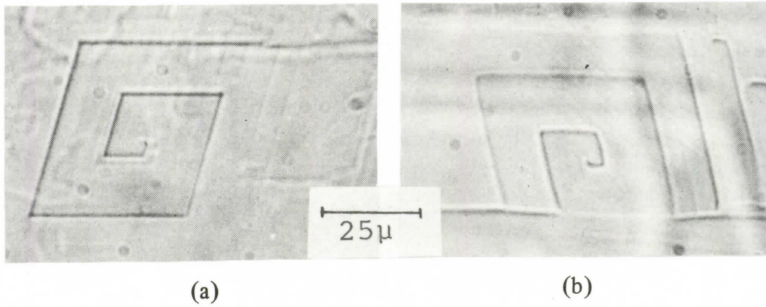


Fig. 1. Growth spiral steps observed on the as-grown surfaces of stearic acid single crystal.

Fig. 1に、ステアリン酸単結晶表面に観察された一本の成長らせんを示す。らせんは、異方性を示しているが、これはステアリン酸の単結晶がB型の単斜晶系であって、成長階段(ステップ)の成長速度が異方的であるため

である。ステップのなす角度は、鋭角75°鈍角が105°で、結晶の外形のそれと完全に一致している。

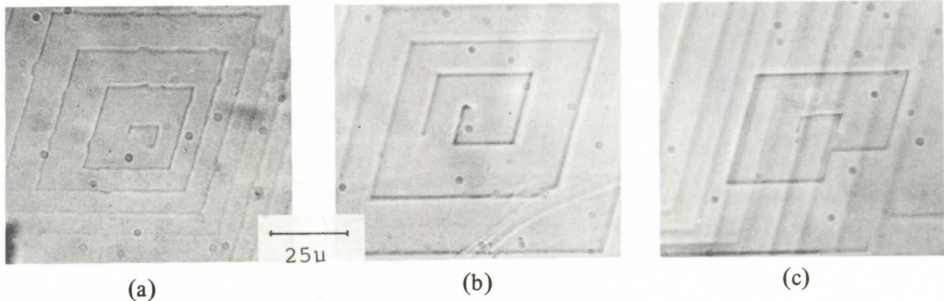


Fig. 2. Growth spiral loops originating from two dislocations of opposite sense.

Fig. 2には、成長らせんが閉じたループを形づくっている例をいくつか示す。この2つの成長パターンは、よく知られた、らせん成長理論によって説明できる。Fig. 3(a)には、1本の成長らせんがつくられる過程

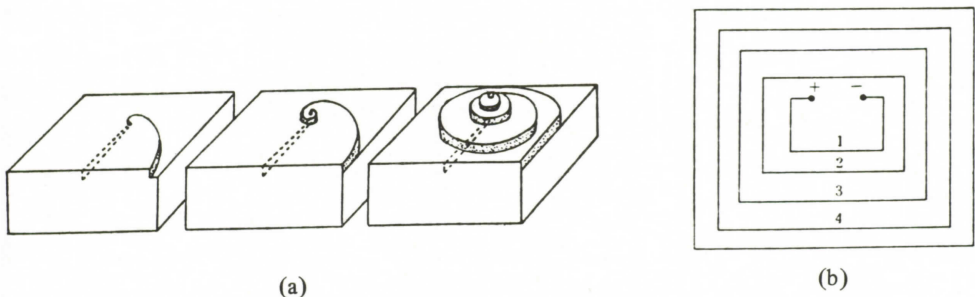


Fig. 3. Formation process of the growth spirals from screw dislocations.

(a) a growth spiral from single dislocation.

(b) a spiral loop from two dislocations of opposite sense.

が示されている。微小結晶核に何らかの原因でらせん転位が導入され、それが結晶核表面に顔を出している

と、表面上にその点を出発点として線上の分子階段が生じることになる。溶液中の溶質分子が凝集して結晶格子を形づくるとき、この分子階段に付着して結晶中にとりこまれる方が、分子階段以外の平らな平面上に新しい凝集核をつくるより、エネルギー的により安定であるため、結晶はFig. 3(a)のように、成長らせんを描きながら図の上方に成長をつづける。この図は、らせんのステップの進行速度が等方的であるとしているので、形成されるらせんは丸くなっているが、結晶に異方性があり、成長温度が低い場合は、成長らせんもその異方性を反映することになる。それが、ステアリン酸の場合である。もし近接した位置に、異なる符号のらせん転位があれば、そこから出発するらせんステップは、途中で相互作用を及ぼし合い、ステップが合体して閉じたループをつくる。2つのらせん転位間の距離の値によって、形成されるループの形も変化するが、いずれにしても中心以外のステップは閉じている。それが、Fig. 3(b)に示されている。このようにして、Fig. 1, 2が説明されるが、各々をもう少し詳しくみて、成長パターンの挙動を観察してみる。Fig. (b)は、一本の転位から成長した成長らせんが、他のらせんステップに吸収されている。Fig. 2(b)では、異なる符号のらせん転位からのステップの進行速度が互いにずれているので、中心ステップでは2つのらせんが非対称となっている。Fig. 2(c)では、中心のステップは2回対称的であるが、中心から2番目以上のステップは、図の右下方向で何らかの原因で成長が妨げられ、ステップが凹んでいる。これは、後にみる不純物などの影響と考えられる。

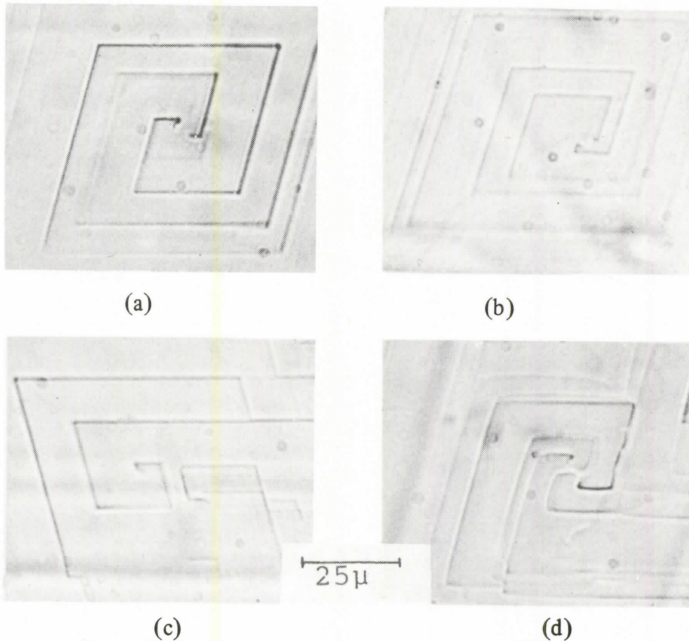


Fig. 4. Growth spiral steps originating from (a), (b) and (c) two dislocations and (d) at least four dislocations.

プロセスを表面上の分子の挙動で考えると、ステップ上のある一点に付着した不純物分子は、その周りの局所的な環境の範囲でステップの進行を妨げる、結果、不純物によって modulate されると考えられる。Fig. 5に、そのようにして、直線から曲った部分をもつ成長らせんステップを示す。Fig. 2(a)のステップも、不純物の影響を受けて部分的に曲っている。不純物がこのようにして結晶中にとりこまれた場合、除去できにくくなる。

Fig. 4に、複数の同符号のらせん転位から成長を始めた複数の成長らせんを示す。(a), (b), (c)は、それぞれ2本の成長らせんであるが、転位間の距りと、成長を始める向きによってそれぞれ異ったステップ形態を見せている。(d)は、図でみる限り少くとも4本の成長らせんによって形成されている。

### 3. 2) 不純物の影響

不純物が溶液に含まれていると、それによって結晶の外形ならびにステップの形態が著しく変化を受ける。<sup>14)</sup>

もし、不純物が、結晶中にとりこまれるとして、そのプロ

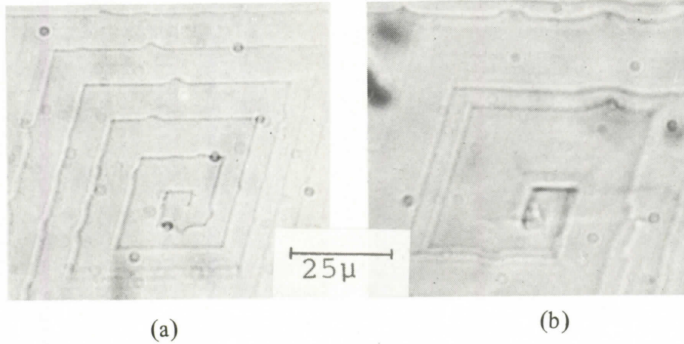


Fig. 5. Modulation of growth steps by impurities.

残る。我々は、レプリカ法を用いて、分解能が $\pm 5 \text{ \AA}$ の精度で電子顕微鏡における表面観察を行った。ステアリン酸は低融点 ( $69^\circ\text{C}$ ) で、わずかに昇華を起こすので、この精度の表面観察の場合には、表面処理に充分注意を払う必要がある。我々は、結晶を溶液から取り出す際の前記の配慮に加えて、昇華を除ぐため室温で放置する期間を1日以内とし、shadowingの際にスリットを用いて蒸着源から直進する蒸発物以下のはさえぎって、蒸着のさいの輻射熱による表面温度の上昇を抑えた。

Fig. 6, Fig. 7に、成長らせんの電子顕微鏡写真を示す。ともに、成長らせん中心のステップの挙動を示している。Fig. 6では、図の中央左から出発して、上方に伸びてゆく約10本以上のステップが束となった成長らせん (macro-spiral) があって、そのcenterの回りに、散在した10本以上の転位からの成長らせんが見えている。Fig. 7では、macro-spiralは見えず、単一の成長らせんのみが現われている。前節で、光学的に識別された成長らせんは、このmacro-spiralに対応しているものと思われる。従って、Fig. 7のらせんステップは、光学的には識別されない場所に生じているものである。成長らせんの中心の転位が、一ヶ所に集中していたり、一列に並んで分布したりするが、これは結晶成長中に生じた歪みの集中によって生じたものであろう。

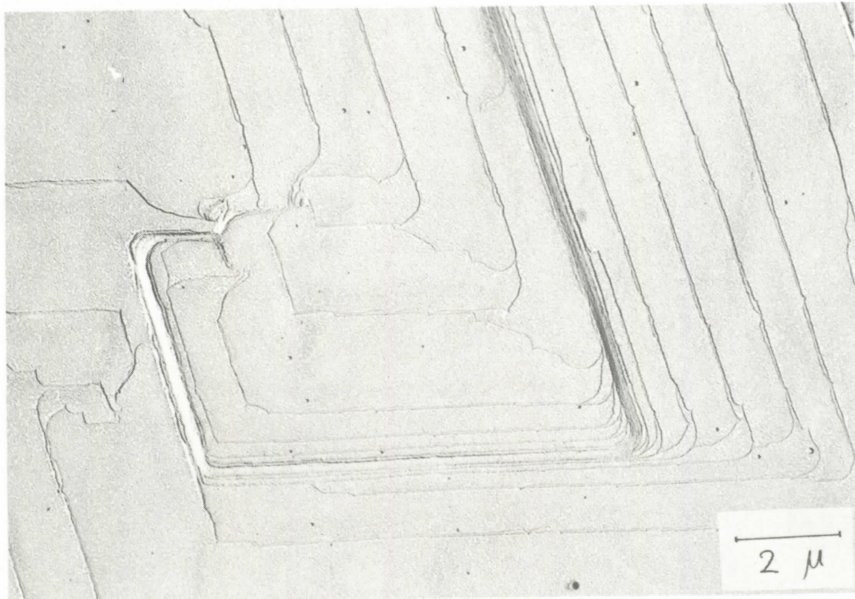


Fig. 6. Electron micrograph of growth steps around the center of a macrospiral

#### 4. 電子顕微鏡による観察

今まで光学的に確認されたステアリン酸結晶の成長パターンが、らせん成長理論を証明することが明らかになっているが、果してそれらのステップが1つ1つの成長単位 (2分子のステアリン酸) というマイクロなレベルでの現象については疑問が

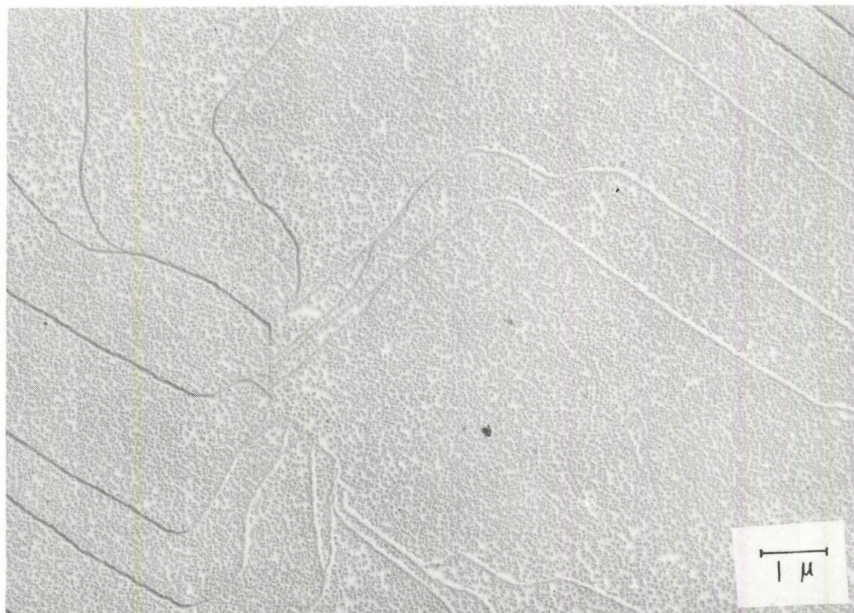


Fig. 7. Single growth steps originating from a row of dislocations by electron microscope.

## 5. 要 約

ステアリン酸単結晶をベンゼン溶液中から育成し、結晶成長表面を光学顕微鏡と電子顕微鏡で観察し、らせん成長理論を裏付ける成長らせんを確認した。

結晶成長らせんステップはいずれも異方性を示し、単結晶外形と一致する角度をもっている。光学的に観察された成長らせんには、単一らせん、複数のらせん、反対の符号を持つ2つの転位から出発した成長らせんのつくるループなどが識別されたが、これらはいずれも、らせん成長理論の予測と一致するものであった。不純物によると思われるらせんステップの局所的な曲りが観察されたが、これは不純物効果として説明されるだろう。レプリカ法による、電子顕微鏡を用いて、成長らせん中心付近の微視的な観察を行ったが、その結果、光学的に確認された成長らせんは、10本以上の単一らせんが束になってできた macro-spiral に対応することがわかった。

この論文の一部は、国際結晶成長学会議 (ICCG-5, Boston, 1977.7) にて行われる2つの講演 (Growth of Large Single Crystals of Stearic Acid from Solution と Growth Mechanism of Stearic Acid Single Crystals) に含まれていることを付記する。

## 参 考 文 献

- 1) MULLER A., *Proc. Roy Soc. (London)*: **114**, 542 (1927).
- 2) AGARWAL V. K., IGASAKI Y. and MITSUHASHI H.: *Thin Solid Films*, **33**, L31 (1976).
- 3) たとえば、大西俊一、日本物理学会誌； **30**, 613 (1975).
- 4) 三井利夫、古家喜四夫、応用物理； **46**, 289 (1976).
- 5) 松井宣也：調理科学； **6**, 68 (1973).

- 6) VERMA A. R. and KRISHNA P.: *Polymorphism and Poly-typism in Crystals*, (John Wiley and sons, Inc., New York, 1966).
- 7) O'CONNOR R. T., *Fatty Acids*, Part I, Ed. Markley K. S. (Interscience Publishers, New York, 1960).
- 8) 佐藤清隆, 岡田正和, 佐々木恵子, 日本物理学会春の分科会 (1977, 山口) 7 P N 7, 予稿集物性A, P 316.
- 9) 佐々木恵子, 佐藤清隆, 岡田正和, 同上, 7 P N 6.
- 10) M. GOTO: private communication.
- 11) 佐藤清隆, 岡田正和, 文献 8), P 317.
- 12) SATO K. and OKADA M.: *J. Phys. Soc. Japan*, in preparation.
- 13) SATO K. and OKADA M.: *J. Crystal Growth*, to be published.
- 14) DAVEY R. J.: *J. Crystal Growth*, **34**, 109 (1976).

### SUMMARY

The growth patterns on the as-grown surfaces of stearic acid single crystals obtained from benzene solution were observed by optical and electron microscope.

Optically, many kinds of growth spiral steps were detected, providing the validity of the spiral growth theory in the case of this solution growth of stearic acid. The modulation of growth steps were observed and explained by the effect of the impurities, which had been included in the solution. Further observations by an electron microscope of replica method have clarified that the growth spirals detected by an optical microscope are the macrospiral consisted of more than ten single steps and that there are many single spirals around the center of the macrospiral.

(Received April 30, 1977)