

結晶成長

KENZOU

2022.05.16

昔、たしか中学校での理科の時間だったと記憶しますが．．『ミョウバンをたっぷりと溶かした温水溶液にミョウバンの種結晶をぶら下げておきます。ビーカーのまわりを乾いた雑巾などでくるんでゆっくりと時間をかけて温度を下げていくと、このような綺麗な正八面体の透明な結晶ができます。』と先生が誇らしげに見せてくれました。オッ！そんなやと感動し、家に帰って早速やってみましたが、1日経っても2日経ってもコップの中はなんの変化もないただ透明な水溶液のまま。。という苦い経験があり、結晶成長といえはすぐにこのことが思い浮かびます。そのリベンジというわけではないですが、結晶成長はどのようにして起こるのかを以下に見ていこうと思います。

§ 1.

結晶の育成法

単結晶生成法には、液相、気相、固相法の3種類あり、液相法はさらに融液法と溶液法に分かれます。

結晶成長法	{	液相法	{	融液法：多結晶などを融点以上に溶かしてから単結晶を析出。
				溶液法：温度降下や溶媒の蒸発などで単結晶を析出。
		気相法		気相からの単結晶成長。
		固相法		高圧加熱等により結晶粒を融合調和させ、安定な相である単結晶を析出。

- ・融液法：例えば多結晶を融点以上に加熱して溶かし、そこから単結晶を育成していく方法で、過冷却度が結晶化の駆動力となります。ここで過冷却度というのは $\Delta T = T_m - T$ (T_m : 融点, T : 実際の温度) で定義されます。
- ・溶液法：溶液法は固体を溶媒に十分に溶かして飽和濃度にしてから単結晶を育成していく方法で、結晶化の駆動力は溶液の徐冷や溶媒の蒸発による過飽和度が結晶化の駆動力になります。過飽和度は $\alpha = (C - C_{eq}) / C_{eq}$ (C : 実際の濃度, C_{eq} : 飽和濃度) で定義されます。
この両者の違いは、融液成長は結晶を取り囲む環境が結晶と同程度の密度をもった濃厚環境相であるのに対して、溶液法は各分子¹が溶媒に取り囲まれているので希薄環境相からの成長とみなせる点にあり、その意味で溶液法の結晶成長プロセス(素過程)は次の気相成長法に極めて近いという特長をもちます。
- ・気相法：気相(蒸気相)からの結晶成長で、結晶を取り巻く環境が溶液法とよく似た希薄環境相という特長を持ち、過飽和度 $\sigma = (P - P_{eq}) / P_{eq}$ (P_{eq} : 平衡蒸気圧, P : 実際の蒸気圧) が結晶成長の駆動力となります。
- ・固相法：高圧加熱により結晶粒内の歪エネルギーや粒界のエネルギーを解放する方向に結晶粒の整理統合を促進させて単結晶を生成していく方法で、結晶成長の駆動力は歪エネルギーや粒界エネルギーで表されます。

¹ 注：このレポートでは原子、分子、イオン等を特に区別することなく、誤解を招かない範囲で「分子」と総称しました。

2 - 1 . 結晶成長と熱力学

物質が一つの相と呼ばれる均質な状態から他の相に移り変わる現象は相転移と呼ばれますが、塩水から塩の結晶が析出する現象は液相から固相（結晶相）への相転移です。問題はそのような相転移がなぜ起こるのか、それを熱力学的立場から究明していこうというわけです。ということで、しばらく熱力学の復習をしておくことにします。

熱力学にはご承知のように第 1, 第 2, 第 3 法則があり、次のようなものでした。

- | | |
|---|--|
| { | 第 1 法則：熱エネルギーと力学的エネルギーの総量は保存される（エネルギー保存則）。 |
| | 第 2 法則：外部から吸収した熱量 Q を全部力学的な仕事 W に変えることは不可能。
孤立系での非可逆変化はエントロピー S が増大する（エントロピー増大の法則）。
系は自由エネルギーが減少する方向に進行する。 |
| | 第 3 法則：固体の純物質の絶対 0 度におけるエントロピーは 0 である。 |

A. 状態量

温度 T , 圧力 P , 体積 V , エントロピー S などのように 物質系の状態を表す物理量 を状態量と呼んでいます。これらの状態量を独立変数として取り扱う場合は状態変数, 関数として取り扱う場合は状態関数と呼ばれることもあります。いずれにしても「状態量」は系の現在の状態だけによって決まる量で、過去の道筋には関係しません。系が変化する途中で吸収する熱量 Q や外部に対してする仕事 W は変化の経路によって異なるので状態量ではありません。

状態量のうち、下記に示す内部エネルギー E , エンタルピー H , ギブスの自由エネルギー G , ヘルムホルツの自由エネルギー F は、一般に P, V, T, S の関数として表されることが多いので、これらはとくに熱力学関数とかエネルギー関数、また、熱力学ポテンシャルなどと呼ばれます。

- 内部エネルギー E : 原子・分子の並進運動や回転・振動のエネルギー, 分子間力によるポテンシャルエネルギー等の総和。系全体としてもつ運動エネルギーや重力などの外からの力場に対するポテンシャルエネルギーは含まれない。
- エンタルピー H : 内部エネルギー E と体積変化にもとづく仕事量 PV との和で $H = E + PV$ で定義されます。
- エントロピー S : $dS \geq dQ/T$ (等号は可逆変化の場合) で定義される状態量で、内部エネルギーのうち力学的仕事に変えることのできない部分の尺度にあたります。つまり、エントロピー増加に伴い内部エネルギーの内仕事に利用できるエネルギーは少なくなるわけです。統計力学では $S = k_B T \ln \Omega$ で定義され、 Ω は一つの巨視的な状態を構成するのに可能な微視的状态数²で、系の無秩序・乱雑さの程度を表す量となります。尚、 k_B : ボルツマン定数 (1.38×10^{-16} erg/deg), T : 絶対温度。

²微視的状态の数とは、例えば懐中電灯を持っている 10 人のグループ M がおり、それを観測者 A が遠くから眺めていたとします。 M の中の 1 人が懐中電灯を点灯したとすると A は一つの明かりを確認しますが、誰が点灯したかは 10 通りあります。メンバーが元気になって 2 人が点灯したとすると、遠方の A は 2 つの明かりを確認しますが、同様に誰が点灯したかはわかりません。10 人中の 2 人が点灯する場合の数は ${}_{10}C_2 = \frac{10!}{2! \cdot 8!} = 45$ 通りあります。さらに元気になって、3 人が点灯する場合の数は ${}_{10}C_3 = \frac{10!}{3! \cdot 7!} = 120$ 通りとなります。。遠方にいる A が観測した明かりの数を内部エネルギーとみなすと、誰が点灯したかの数が微視的状态数にあたります。つまり、熱運動が活発化し内部エネルギーは上昇しますが、それ以上にエントロピー増大の方が圧倒的に大きいということです。

- 自由エネルギー F, G : 自由に仕事に変えることのできるエネルギー。

- ヘルムホルツの自由エネルギー : $F = E - TS$
- ギブスの自由エネルギー : $G = E + PV - TS = F + PV = H - TS$ (2.1)

通常、条件設定がしやすい定温・定圧化での系の変化を扱うことから、ヘルムホルツよりギブスの自由エネルギーが採用されることが多いです。本レポートも特にことわらない限り G を採用しています。//

なお、参考までにエネルギー関数とその微分式、マクスウェルの関係式を以下に載せておきます。尚、マクスウェルの関係式で左辺は測定できますが右辺は測定できません。つまり、この関係式によって、測定が困難なエントロピーの変化量を圧力、温度、体積の変化という測定がより簡単な量で置き換えることができるというわけです。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{内部エネルギー : } E = Q - W \quad , dE = TdS - PdV \quad , \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \\ \text{エンタルピー : } H = E + PV \quad , dH = TdS + VdP \quad , \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \text{H.自由エネルギー : } F = E - TS \quad , dF = -SdT - PdV \quad , \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \text{G.自由エネルギー : } G = H - TS \quad , dG = -SdT + VdP \quad , \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{array} \right. \quad (2.2)$$

すでに述べたように結晶化というのは熱力学的には液相から固相への相転移で、第2法則によれば系は自由エネルギーの極小化を目指していることになります(熱力学ポテンシャルの極小化)。

ザックリ説明すると、 G の中で低温では TS の項の寄与が小さいのでエンタルピー H が低い状態(結晶相)が安定状態となり、温度が上昇するに伴い分子の熱運動が活発化により無秩序状態に向かってエントロピーの項が大きくなっていくので、乱雑度の高い液相が安定状態となります。途中の結晶相と液相の自由エネルギーが等しくなる温度 T_m では2相が安定に共存することになります。 T_m を融点あるいは平衡温度と呼んでいます。

$$\left\{ \begin{array}{l} G_C < G_L : \text{結晶相が安定} \\ G_C = G_L : \text{結晶相と液相共存} \\ G_C > G_L : \text{液相が安定} \end{array} \right.$$

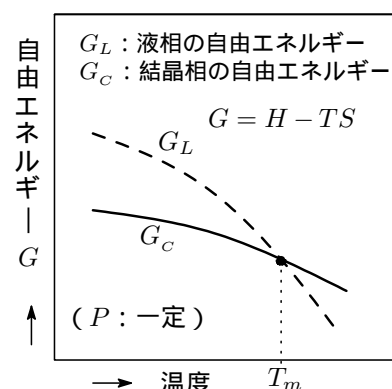


図 1: G vs T の模式的関係

B. 示量変数・示強変数

「状態変数」には示量変数(extensive variable)と示強変数(intensive variable)の2種類あり、体積などのように系の大きさに比例して変化する量を示量変数、圧力や温度、密度のように系の大きさに無関係な量を示強変数といい、次のようなものがあります。

$$\text{状態変数} \left\{ \begin{array}{l} \text{示量変数 : } V, S, H, E, F, G \\ \text{示強変数 : } P, T, \mu, \rho \end{array} \right.$$

なお、状態変数の内で、示強変数と示量変数の積がエネルギーの次元をもつものは互いに共役関係にあるといえます。

エントロピー S は示量変数?と疑問に思われるかも知れませんが、これは次のことから明らかです。微視的状态数 W に微視的な状態 W' を付け加えた全体の状態数は $W \times W'$ で、したがって系全体のエントロピーはこれら微視的状态のエントロピーの和 $S = k \ln(W \times W') = k \ln W + k \ln W' = S + S'$ で表されます。

エネルギー	示強変数	示量変数
仕事： PV	P	V
熱量： Q	T	S
化学エネルギー： $N\mu$	μ	N (N : 物質量)

表 1: 共役な示強・示量変数

C. 化学ポテンシャル

示強変数の中で化学ポテンシャル μ はこれから大活躍しますので詳しく説明しておきます。

μ は次式で定義され、定温，定圧下での分子 1 個あたりの自由エネルギーを表します。

$$\mu(P, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} \quad (2.3)$$

自由エネルギー G は示量変数なので分子数 N が λ 倍になると G も λ 倍になるので

$$G(\lambda N, P, T) = \lambda G(N, P, T) \quad (2.4)$$

と表せます。 P, T は示強変数なので $G(\lambda P, \lambda T) = G(P, T)$ であることに留意すると，(2.4) は

$$G(\lambda N, \lambda P, \lambda T) = \lambda G(N, P, T) \quad (2.5)$$

と表わせますね。 $\lambda N \equiv x, \lambda P \equiv y, \lambda T \equiv z$ とおき (2.5) の左辺を λ で微分して

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \frac{\partial G}{\partial x} N + \frac{\partial G}{\partial y} P + \frac{\partial G}{\partial z} T \quad (2.6)$$

一方，右辺の λ 微分は $G(N, P, T)$ で，これらは等しいので

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \frac{\partial G}{\partial x} N + \frac{\partial G}{\partial y} P + \frac{\partial G}{\partial z} T = G(N, P, T) \quad (2.7)$$

ここで $\lambda \rightarrow 1$ とすると， $x \rightarrow N, y \rightarrow P, z \rightarrow T$ となるので上式は³

$$G(N, P, T) = \frac{\partial G}{\partial N} N + \frac{\partial G}{\partial P} P + \frac{\partial G}{\partial T} T \quad (2.8)$$

いま温度 T ，圧力 P を一定としているので右辺の第 2，第 3 項は消え

$$G(N, P, T) = \mu(T, P) \cdot N \quad (2.9)$$

となるので，化学ポテンシャルは 1 分子あたりの自由エネルギー であることがわかります。化学ポテンシャルは圧力 P と温度 T の 2 つを独立変数とする熱力学関数なので，そのグラフは図 2 に示すような曲面になります。

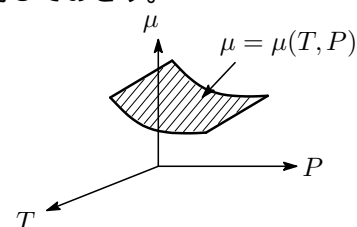


図 2: 化学ポテンシャル曲面

D. 相図 (状態図)

物質がある圧力と温度の条件のもとで，気相，液相，固相のどの状態にあるかを示した図を相図 (状態図) といい，物質がある相から他の相に変わることを (1 次の) 相転移といいました。図 3 に示されている各曲線は各相が平衡状態で共存する共存曲線を表します。

図 3 の右図をご覧ください。一定の圧力 P の下で結晶をゆっくり加熱すると結晶の温度が次第に上昇し，さらに加熱を続けると温度が変わらなくなる状態が暫く続きます。この温度を融点 T_m といいま

³ オイラーの定理： n 次同次関数： $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z) \xrightarrow{\text{Euler}} \lambda f(x, y, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) y + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) z$

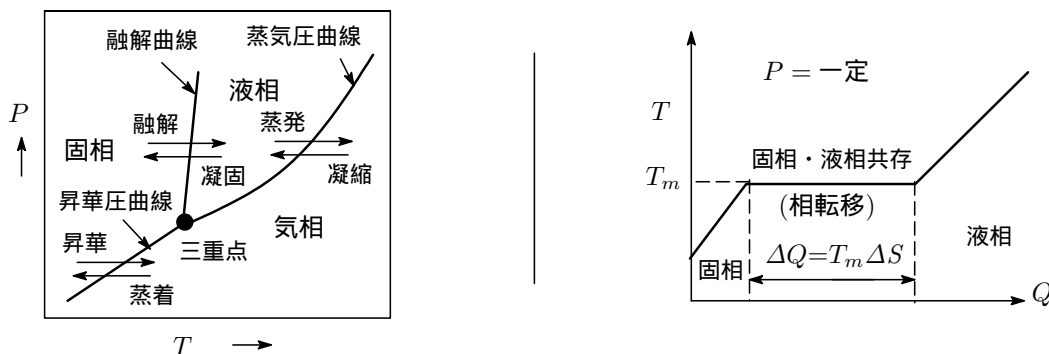


図 3: 相図と固液相転移

す。融点 T_m では固相と液相が共存し、この状態においては、外から加えた熱は結晶を溶解するのに使われるだけで系の温度上昇という形で外には現れないので「潜熱」と呼ばれます。結晶がすべて溶けてから液相の温度が再び上昇しはじめます。結晶の溶け始めから溶け終わりまでに加えた熱量 ΔQ は、第2法則より $\Delta Q = T_m \Delta S$ (可逆過程) で与えられるので、全分子数を N とすると1個あたりの熱量(潜熱)は

$$\frac{\Delta Q}{N} = T_m \frac{S_L - S_C}{N} = T_m \frac{\Delta S}{N} = T_m \Delta s \quad (2.10)$$

で与えられます。 Δs は液相・固相間での分子1個あたりのエントロピーの差です。第1法則

$$dQ = dE + PdV \quad (2.11)$$

を使えば(2.10)は

$$\frac{\Delta Q}{N} = \frac{\Delta E + P\Delta V}{N} = \frac{H_L - H_C}{N} = \frac{\Delta H}{N} = \Delta h, \quad \Delta h = T_m \Delta s \quad (2.12)$$

と表され、分子1個あたりのエンタルピーの差としても表せます。

2 - 2 . 結晶成長の駆動力は化学ポテンシャル

ここでは融液からの結晶成長を見ていきます。 N 個の分子からなる系が結晶相と液相の2つの相に分かれて存在しているとします。各相にある分子の数をそれぞれ N_L, N_C 個とし、分子の総量 $N = N_L + N_C = \text{一定}$ とすると、2相が共存する平衡状態での系全体の自由エネルギーは

$$G(N, P, T) = G_C(N_C, P, T) + G_L(N_L, P, T) = \mu_C N_C + \mu_L N_L, \quad N = N_C + N_L \quad (2.13)$$

で表され、定温・定圧下での平衡状態では G は極小値 ($\delta G = 0$) をとるので

$$\delta G = \left(\frac{\partial G_C}{\partial N_C} \right)_{P,T} \delta N_C + \left(\frac{\partial G_L}{\partial N_L} \right)_{P,T} \delta N_L = \mu_C \delta N_C + \mu_L \delta N_L = 0 \quad (2.14)$$

$$\delta N = \delta N_C + \delta N_L = 0, \quad \therefore \delta N_C = -\delta N_L$$

と表せます。なお、このときの T は2相が共存する融点 T_m です。この2式から

$$\delta G = \delta N_C (\mu_C - \mu_L) = 0, \quad \therefore \mu_C = \mu_L \quad (2.15)$$

つまり、分子レベルで見れば、液相の分子が1個増加したときの自由エネルギー G_L の変化高は $\mu_L = (\partial G_L / \partial N)_{P,T}$ 、結晶に分子1個が組み込まれたときの自由エネルギーの変化高は $\mu_C = (\partial G_C / \partial N)_{P,T}$ で、両相の化学ポテンシャルが等しい状態にあるわけです。相図の共存曲線は $\mu_L = \mu_C$ の曲線を TP 平面に射影したものです(図4)。

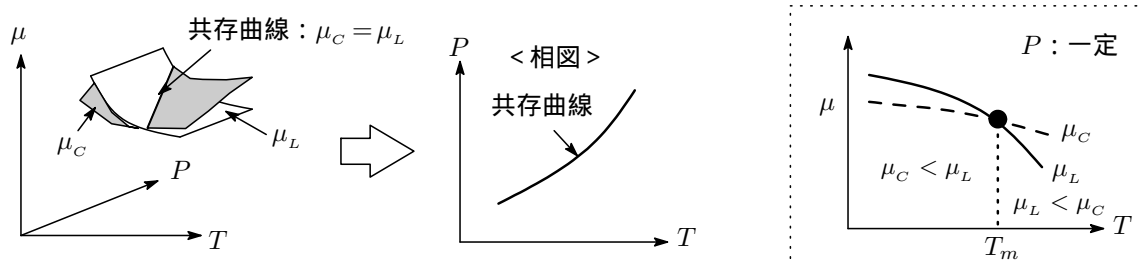


図 4: 相図の共存曲線

いま、仮に結晶化が進んで δN 個の分子が液相から結晶に組み込まれたとすると各相の分子の個数は

$$\begin{cases} N_c \rightarrow N_c + \delta N \\ N_L \rightarrow N_L - \delta N \end{cases} \quad (2.16)$$

となります。したがって、系全体の自由エネルギーの変化分 δG は

$$\delta G = (\mu_c - \mu_L)\delta N = -\Delta\mu\delta N \quad (\Delta\mu = \mu_L - \mu_c) \quad (2.17)$$

となります。これから、化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ で次のような状態変化が起こることになります。

$$\begin{cases} \Delta\mu > 0 (\mu_c < \mu_L) \rightarrow \delta G < 0 : \text{結晶が成長していく} \\ \Delta\mu = 0 (\mu_c = \mu_L) \rightarrow \delta G = 0 : \text{2相共存} \\ \Delta\mu < 0 (\mu_L < \mu_c) \rightarrow \delta G > 0 : \text{結晶が融解していく} \end{cases} \quad (2.18)$$

つまり、化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ が結晶化の駆動力 となるということです（系は μ の小さい方向に向かう）。

過冷却度の定義は

$$\Delta T = T_m(P) - T \quad (2.19)$$

でした。過冷却状態での両相の化学ポテンシャルの差を

$$\Delta\mu(T, P) = \mu_L(T, P) - \mu_c(T, P) \quad (2.20)$$

とおき、融点 T_m の近傍でテイラー展開してその1次の項をとると

$$\Delta\mu \doteq \left(\frac{\partial\mu}{\partial T} \right)_P (T - T_m) = \left[\left(\frac{\partial\mu_L}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial\mu_c}{\partial T} \right)_P \right] (T - T_m) \quad (2.21)$$

と表せます。 $P = \text{一定}$ の定圧下では $S = -(\partial G / \partial T)_P \rightarrow s = -(\partial\mu / \partial T)_P$ とおけるので、(2.21) は

$$\Delta\mu \doteq (s_L - s_c)(T_m - T) = \Delta s \Delta T = \frac{\Delta h}{T_m} \Delta T \quad (2.22)$$

となり、結晶化の駆動力 $\Delta\mu$ は過冷却度 ΔT と比例関係にあることがわかります。

以上のことから、液相が融点以下の温度 $T (< T_m)$ に過冷却されている場合、 $\Delta T > 0$ 、 $\Delta\mu > 0$ なので液相の中の δN 個の分子が結晶化すると系全体の自由エネルギーは $\delta G = -\Delta\mu\delta N$ だけ下がるので結晶化が自発的に進行すると予想されます。

2 - 3 . 核の生成

化学ポテンシャルの観点（自由エネルギー低減）からすれば、過冷却状態から直ちに結晶が析出し、どんどん結晶が大きく成長すると予想されますが、現実には必ずしもそうとはいかず、いくら待っても

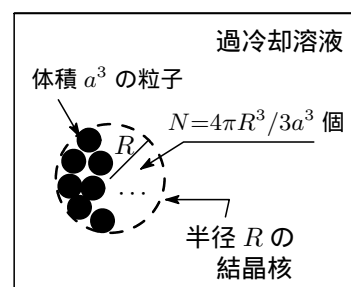
結晶が析出しないことを経験された方も多いと思います。これはなぜか。。。!?

結晶化が起きるには“結晶の芽”となるある程度以上(といってもナノオーダーですが)の大きさの「結晶核(臨界核)」が必要で、まず「核」が生成され、その周りに融液中の分子が次々と組み込まれて次第に結晶が大きく成長していきます。それではその辺りのメカニズムを見ていきましょう。

A. 界面自由エネルギー

δN 個の分子からなる小さな微結晶を作ると(2.17)により自由エネルギーは $\Delta\mu\delta N$ だけ減少します。しかし、同時に固相/液相の界面が生まれることによる表面積に比例した界面自由エネルギーの上昇を伴い、これが結晶核生成を抑止するブレーキの作用をします。

具体的に見ていきましょう。体積 a^3 、半径 R の球状の結晶核を考え、結晶は球状に成長していくというシンプルなモデルで考えます。結晶核に含まれる分子の数を N とします。



$$\text{結晶核} \begin{cases} \text{体積} & V = 4\pi R^3/3 \\ \text{表面積} & A = 4\pi R^2 \\ \text{分子の数} & N = V/a^3 = 4\pi R^3/3a^3 \end{cases} \quad (2.23)$$

半径 R の結晶核ができたことで界面が形成され、界面の変化分を dA 、表面張力(界面張力)⁴を γ とすると、界面自由エネルギーは γdA だけ増加します。したがって、自由エネルギーの変化分は、 N 個の分子が核に取り込まれたことによる低減分と界面自由エネルギーの増分を加え

$$\Delta G = -\frac{4\pi R^3}{3a^3}\Delta\mu + 4\pi R^2\gamma \quad (2.24)$$

となります。

エネルギー障壁 分子1個あたりの自由エネルギーの変化分を求めます。結晶核の半径が δR だけ大きくなったときの自由エネルギーの変化分は(2.24)より

$$\delta(\Delta G) = \left(-\frac{4\pi R^2\Delta\mu}{a^3} + 8\pi R\gamma\right)\delta R \quad (2.25)$$

また、分子数の変化分を δN とすれば、(2.23)より

$$\delta N = \frac{4\pi R^2}{a^3}\delta R \quad (2.26)$$

したがって、1個当たりの自由エネルギーの変化は

$$\frac{\delta(\Delta G)}{\delta N} = -\left(\Delta\mu - \frac{2a^3\gamma}{R}\right) \quad (2.27)$$

となります。右辺第2項の界面張力の項により核成長の駆動力が $\Delta\mu$ から $2a^3\gamma/R$ だけ下がるので駆動力の低下を招くという次第です。

図5に ΔG と R との関係をグラフ(太字曲線)で示しました。核半径 R の増加に伴い ΔG は増加して $R=r^*$ で極大値 ΔG^* をとり、それ以降は単調減少します。この r^* を臨界核半径と呼んでいます。図5からわかるように、核が生成されるためにはエネルギー障壁 ΔG^* を乗り越える必要があります。 ΔG^* は核生成の活性化エネルギーと呼ばれます。

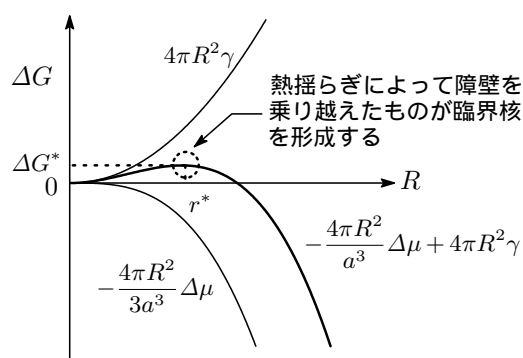


図5: 球状核生成モデル

⁴ $\gamma = (\partial G/\partial A)_{T,P}$, $\gamma = (\partial F/\partial A)_{T,V}$. 次元は [表面張力] = [力]/[長さ] = [力][長さ]/[長さ][長さ] = [エネルギー]/[面積]

さて、臨界核半径 r^* は ΔG が極大値をとる条件から求められ、

$$r^* = \frac{d(\Delta G)}{dR} = 0, \quad \therefore r^* = \frac{2a^3\gamma}{\Delta\mu} = \frac{2a^3\gamma T_m}{\Delta h} \frac{1}{\Delta T} \quad (2.28)$$

また、 ΔG^* は $R \rightarrow r^*$ として (2.24) と (2.22) より

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{a^6\gamma^3}{(\Delta\mu)^2} = \frac{16\pi a^6\gamma^3 T_m^2}{3\Delta h^2} \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (2.29)$$

この2式より過冷度 ΔT が大きいほど臨界核半径 r^* 並びに活性化エネルギー ΔG^* が小さくなり、「核」の生成が容易になることが分かります。

$R < r^*$ の極微小な分子の集合体（クラスター）はエンブリオ（embryo：胚種/幼核）と呼ばれ、環境相の中で生成・消滅を繰り返す安定した存在ではありません。 $R = r^*$ のクラスターを臨界核と呼んでいます。臨界核が生成されて初めて結晶成長が始まることとなります。

$$\begin{cases} R < r^* & : \text{エンブリオの生成・消滅} \\ R = r^* & : \text{臨界核生成} \\ R > r^* & : \text{核生成 \& 結晶成長} \end{cases}$$

熱揺らぎと核の生成　ところで、熱力学第2法則によれば「自然現象は自由エネルギー増加方向への変化は禁止」という鉄則がありますね。これに従えば ΔG^* のエネルギー障壁を乗り越えることは禁止で臨界核が生成されるはずはありません。しかし、熱力学の法則はマクロな法則でミクロな世界にまでは厳密に適用されないという抜け道(?)があります。微視的状态では熱揺らぎにより熱平衡状態を中心としたバラツキが生じていて、熱揺らぎにより自由エネルギーが ΔG^* だけ高い状態も実現することがわかっています。統計力学⁵によれば、その実現確率は $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$ に比例します。臨界核は熱揺らぎを引き金として生成するわけです。

環境相の中に生成される臨界核の密度（単位体積中の数）を q_c^* 、環境相の中でクラスターを作らずに単独で存在する分子の密度を q_l とすると、 q_c^* は

$$q_c^* = q_l \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (2.30)$$

と表されます。臨界核に分子が1個組み込まれる頻度を ν_+ とすると、臨界核より大きな安定核が生成される核生成頻度を J とすると、 J は q_c^* と ν_+ の積となるので

$$J = \nu_+ q_c^* \exp(-\Delta G^*/k_B T) = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{a^6\gamma^3}{(\Delta\mu)^2 k_B T}\right) (\text{個}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}), \quad J_0 = \nu_+ q_c^* \quad (2.31)$$

J_0 は核成長の頻度因子と呼ばれます。

(2.29) より ΔG^* は $1/(\Delta T)^2$ または $1/(\Delta\mu)^2$ に比例するので、過冷却度 ΔT または化学ポテンシャル $\Delta\mu$ が小さいときには障壁が高く熱揺らぎによる臨界核の生成は困難ですが、 ΔT または $\Delta\mu$ を十分大きくすると障壁が低くなって核生成が促進されやすくなることは既に述べたとおりです。

B. ウィルソン・フレンケルの式

過冷却融液からの結晶の成長速度を見ていきます。融液相から固・液界面に飛び込んだ分子は直ちに結晶相に組み込まれるというモデルを考えます。これは最大の成長速度 V_{max} を考えることとなります。成長速度は化学ポテンシャル $\Delta\mu$ 、過冷却度 ΔT に比例するとして

$$V_{max} = K \frac{\Delta\mu}{k_B T} = K_T \frac{\Delta T}{T_m} = K_T \left(1 - \frac{T}{T_m}\right), \quad K_T = K \Delta h / k_B T \quad (2.32)$$

⁵ ランダウ・リフシッツ「統計物理学（下）」岩波書店，1977年

とおいたものをウィルソン・フレンケルの式と呼んでいます。

ウィルソン・フレンケルの式は結晶化の駆動力 $\Delta\mu$ が小さいときに成り立つ近似式です。融液中の分子は結晶ほどタイトに束縛されていなく、熱揺らぎにより平均位置の周りにほぼ結晶の格子振動数 ν 程度のオーダーで周りの分子と小突き合いしながら動きまわっていると考えられます。

いま、分子間距離 a を超えた移動（拡散）のための活性化エネルギーを E_d とすると、熱揺らぎによって E_d の障壁を超えて動いた分子がたまたま結晶の規則的配置に納まれば結晶化が進行したことになります。液相と結晶相の分子 1 個当たりのエントロピーの差を Δs とすれば、結晶化が起きる速さは $\nu e^{-E_d/k_B T} \cdot e^{-\Delta s/k_B}$ で、また逆に結晶相の分子が $\Delta\mu$ の障壁を超えて液相に変わることもあるので、差し引き正味の成長速度 V は

$$V = a\nu e^{-E_d/k_B T} e^{-\Delta s/k_B} (1 - e^{-\Delta\mu/k_B T}) \quad (2.33)$$

で与えられます。ここで $\Delta\mu \ll 1$ とすると $1 - e^{-\Delta\mu/k_B T} \doteq \Delta\mu/k_B T$ となり、これを上式に入れると (2.32) のウィルソン・フレンケルの式が得られます。この式の係数 K はカイネティック係数（結晶の成長係数）と呼ばれ、拡散定数と液体の粘性係数 η を結びつけるストークス・アインシュタインの関係式から

$$K = \frac{k_B T}{\pi a^2 \eta} e^{-\Delta s/k_B} \quad (2.34)$$

と表され、速度の次元を持ちます。

(2.33) の成長速度の温度依存性を図示したのが図 6 で、融点 T_m 近くでは温度を下げると成長速度は増しますが、温度を下げすぎると融液の粘性が増して分子が動きにくくなり成長が止まります。

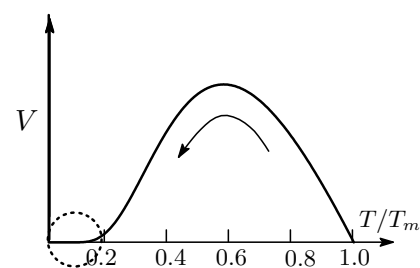


図 6: 過冷却融液の中での成長速度

さて、定温下での球状結晶の成長速度を求めます。成長速度を dR/dt とすると、(2.32) の $\Delta\mu$ に (2.27) の分子 1 個あたりの化学ポテンシャルの変化分 $|\delta(\Delta G)/\delta N|$ を入れると

$$V_{max} = \frac{dR}{dt} = \frac{K}{k_B T} \left(\Delta\mu - \frac{2a^3\gamma}{R} \right) = V_0 \left(1 - \frac{r^*}{R} \right), \quad V_0 = K \Delta\mu/k_B T \quad (2.35)$$

となります。成長速度を R の関数としてプロットしたのが図 7 で、 V_0 は $R \rightarrow \infty$ での成長速度、つまり平面上の界面をもつ結晶の成長速度です。図 7 から、 $R < r^*$ では核は生まれてもすぐ消えて成長せず、

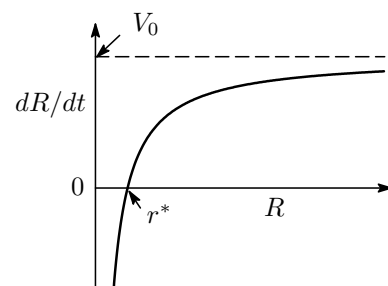


図 7: 球状核の成長速度

臨界核半径より十分大きな $R \gg r^*$ の結晶核ができれば、一定の速度 $dR/dt = V_0 = K \Delta\mu/k_B T$ で大きくなるのがわかります。

補足 - - -

・過冷却融液の中での核生成の実験：過冷却度 ΔT を大きくすれば核が急激に生成されるか？

< タンマン⁶の実験（1903年） >（出典：文献 1）

- (1) 融点 $T_m = 130^\circ\text{C}$ のピペリン融液を作る。ちなみにピペリン ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$) は胡椒の辛味成分。
- (2) 融液を T_m より十分低い温度 T (100°C 以下) の熱浴に 10 分間浸け、その間に核を生成させる。
- (3) (2) で生成された核を観測可能な大きさにまで成長させるために、 100°C の熱浴に 4 分間放置した

⁶Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann: 1861-1938. ドイツの著名な化学者・物理学者。ガラス質および固溶、不均一平衡、結晶化、冶金学の分野で重要な貢献をした。(Wiki)

後、核の数を数える。100°Cの温度では、新たな核生成は起こらずに安定核の成長だけが起きている。

図8はその実験結果で、核生成頻度が核生成の温度 T にどのように依存するかを示しています。温度 T が80°C以下(過冷却度 $\Delta T = T_m - T \geq 50^\circ\text{C}$)になると核生成頻度 J は急激に立ち上がっていますが、 T が40°C以下($\Delta T \geq 90^\circ\text{C}$)と過冷却状態をさらに進めると今度は逆に J が下がりはじめています。これは融液の粘性が急激に大きくなり、その結果分子が動きにくくなり、臨界核にさらに分子が組み込まれて安定核となる頻度 ν_+ が急激に減少するため J が下がりはじめるということですね。(水を過冷却するとドロドロの高粘性水になる！)

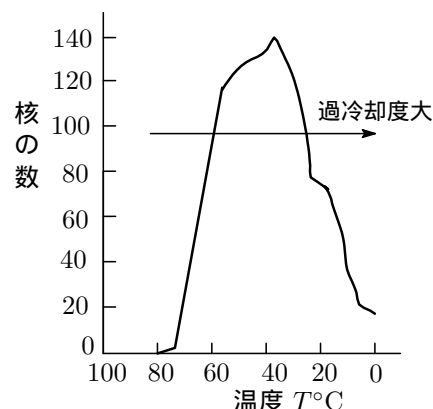


図8: 過冷却融液の中での核生成頻度

§3.

核生成の Dynamics

核生成のダイナミクスを見ていきます。結晶の核生成の現象は本質的に過飽和水蒸気中の小さな液滴の生成問題と同じとされる⁷ので、最も簡単な場合として気相が過飽和になったときにどのようなことが起こるかを見ていくことにします。

3 - 1 . 液滴の生成 (3次元核生成)

過飽和水蒸気というのはいまでもなくバルクの水の飽和水蒸気圧 P_{eq} 以上の蒸気圧を示す水蒸気のこと、飽和水蒸気以上の多くの水分子を含んでいます。したがって、この中から生まれる液滴は気体の水分子が衝突して凝縮、あるいは液滴から水分子が離脱するというを高頻度で繰り返しながら次第に大きな液滴となっていくことが予想されます。しかし、注意深い実験によれば、清浄・純粋な水蒸気だけを含む空気では飽和水蒸気圧の3~5倍の過飽和状態でも水滴が形成されないことが観測⁸されています。この実験結果は液滴が生成されても即座に蒸発し大きく成長しないことを示しています。液滴は微小とはいえ液相ですから液滴の平衡蒸気圧が存在しますね。いま、バルクの水の過飽和蒸気圧を P_{eq} とし、半径 r の液滴の平衡蒸気圧を $P(r)$ とすると、液滴が即座に蒸発することを意味します。

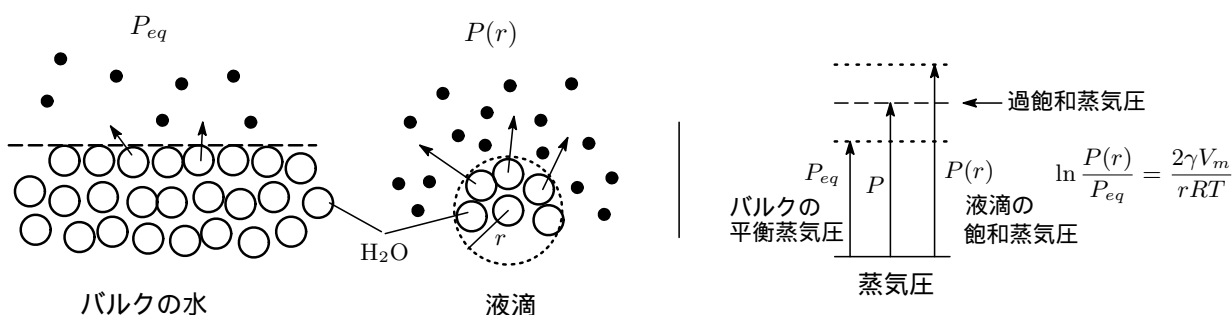


図9: ケルビン効果

$P_{eq} < P(r)$ である理由は次のように考えれば納得できます。微小な液滴の表面付近の分子は曲面状に並ぶのでバルク表面の分子数より少なく周辺からの分子間引力は弱くなります。このため引力を振

⁷文献1参照。

⁸ウィルソンの霧箱で有名な Charles Thomson Rees Wilson (1869-1959, 英国の物理学者。1927年 Nobel 賞受賞) は、清浄・純粋な水蒸気だけを含む空気では飽和水蒸気圧の3~5倍の過飽和状態が実現されることを観測している。

り切って蒸発しやすく、その結果 $P(r) > P_{eq}$ になるというわけですね。これを曲率効果とかケルビン効果と呼んでいます⁹。

さて、液滴はどのように生成されるのか、このダイナミクスを気体分子運動論の観点から見ていくことにします。気体（蒸気）は理想気体とします。

凝縮・離脱頻度 最初にバルク表面と液滴表面における分子の凝縮・離脱頻度を比べてみます。図 10 に示すように xy 平面をバルクの液体表面にとり、単位時間・単位面積あたりに液面に飛び込んでくる

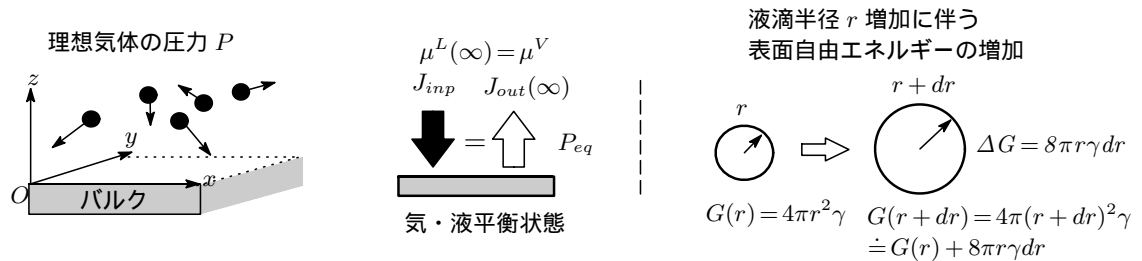


図 10: 気体分子の凝縮と表面自由エネルギー

分子の数（フラックス）を J_{inp} （個/cm²・秒）とします。質量 m の気体分子の速度分布は (3.1) のマクスウェル分布

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m\mathbf{v}^2/2k_B T} d\mathbf{v} \quad (3.1)$$

をしているので、 n を気体の平均分子数密度とすれば、フラックス J_{inp} は

$$\begin{aligned} J_{inp} &= \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^0 dv_z n v_z \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T} \\ &= n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (\bar{v} = \sqrt{8k_B T/\pi m} : \text{分子の平均速度}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

で与えられます。液面に飛び込んできた分子が界面でリバウンドすることなくただちに液体相に組み込まれるものとする、 J_{inp} は単位面積あたりの凝縮頻度を表します。蒸気（気相）は理想気体として、理想気体の状態方程式

$$PV_m = RT = N_A k_B T, \quad \therefore P = \frac{N_A}{V_m} k_B T = n k_B T \quad (3.3)$$

に (3.2) を入れると

$$J_{inp} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.4)$$

が得られます。

蒸気圧 P がバルクの平衡蒸気圧 P_{eq} であれば、液相・気相の平衡状態にあるので液面からの分子の離脱頻度は凝縮頻度 J_{inp} に等しいはずですが、したがって、液面からの水分子の離脱頻度を $J_{out}(\infty)$ ¹⁰ とすれば

$$J_{out}(\infty) = \frac{P_{eq}}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = J_{inp} \quad (3.5)$$

が成立します。これは液相 (L) と気相 (V) の平衡条件である各相の化学ポテンシャルが相等しい

$$\mu^L(\infty) = \mu^V \quad (3.6)$$

ということに対応しますね。

⁹半径 r の液滴の蒸気圧 $P(r)$ は $\ln \frac{P(r)}{P_{eq}} = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$ で与えられ、これをケルビン (William Thomson) 方程式とよんでいます。 γ : 表面張力, V_m : モル体積, $R = N_A \cdot k_B$, N_A : アボガドロ数。水の場合, $r = 1\mu\text{m}$ の液滴の蒸気圧は P_{eq} の 0.1%, $r = 0.1\mu\text{m}$ で 1.1%, $r = 0.01\mu\text{m}$ で 11.1% 高くなります。(3.10) で導出します。

¹⁰ ∞ の記号は無限平面の液面を表す意味で付けています。

凝縮 次に、液滴に気体分子が衝突して組み込まれる（凝縮）場合を考えます。半径 r の液滴は $4\pi r^2\gamma$ の表面自由エネルギーを持っているので、 dN 個の気体分子が液滴に凝縮して半径が dr 増加したときの表面自由エネルギーの増加分は $8\pi r\gamma dr$ です。分子 1 個の体積¹¹を v_L とすると、液滴中の分子の数は $(4/3)\pi r^3/v_L$ なので、 dN と dr の関係式として

$$dN = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3 / v_L\right) = (4\pi r^2/v_L)dr, \quad \therefore \frac{dr}{dN} = \frac{v_L}{4\pi r^2}$$

が得られ、これから気体分子 1 個が液滴に組み込まれるごとの液滴の表面自由エネルギーの増加分は

$$\Delta g = 8\pi r\gamma \frac{dr}{dN} = \frac{2v_L\gamma}{r} \quad (3.7)$$

となります。一方、表面が平坦なバルクでは、分子の凝縮・離脱に際して表面は単に平行移動するだけ（表面積は変わらない）なので表面エネルギーの変化はありません。

表面自由エネルギーが増えることは液滴にとっては不安定要因となるのでエネルギーを減らすべく分子の離脱（蒸発）が進みます。

$$J_{out}(r) > J_{out}(\infty) = J_{inp} = \frac{P_{eq}}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (3.8)$$

液滴からの水分子の離脱は平衡蒸気圧 $P(r)$ に達するまで続き、平衡蒸気圧に達したときに凝縮・離脱頻度が等しい平衡状態となります。

$$J_{out}(r) = J_{inp} = \frac{P(r)}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (3.9)$$

ギブス・トムソンの式 液滴の平衡蒸気圧 $P(r)$ とバルクの平衡蒸気圧 P_{eq} 関係は

$$\ln \frac{P(r)}{P_{eq}} = \frac{2v_L\gamma}{k_B T r} \iff \frac{P(r)}{P_{eq}} = \exp\left(\frac{2v_L\gamma}{k_B T r}\right) \quad (3.10)$$

で与えられ、ギブス・トムソンの式と呼んでいます。また、左辺の $P(r)/P_{eq}$ を過飽和比と呼んでいます。

ギブス・トムソンの式は半径 r の液滴の化学ポテンシャル $\mu^L(r)$ と気相の化学ポテンシャル μ^V が等しいという 2 相共存の平衡条件から導けます。 $\mu^L(r)$ はバルクの液体の化学ポテンシャル $\mu^L(\infty)$ より液滴の表面エネルギー分高いので、(3.7) より

$$\mu^L(r) - \mu^L(\infty) = \frac{2v_L\gamma}{r} \quad (3.11)$$

気・液平衡状態にあるとき各相の化学ポテンシャルは等しく、理想気体の化学ポテンシャル $\mu = k_B T \ln P$ を使えば (3.11) は

$$\mu^L(r) - \mu^L(\infty) = k_B T \ln P(r) - k_B T \ln P_{eq} = k_B T \ln \frac{P(r)}{P_{eq}} = \frac{2v_L\gamma}{r} \quad (3.12)$$

となり、ギブス・トムソンの式が得られます。

図 11 は $T = 0^\circ\text{C}$ での過飽和比 $P(r)/P_{eq}$ と液滴半径 r の関係グラフで、液滴の半径 r が $1\mu\text{m}$ ($= 1 \times 10^{-4}\text{cm}$) で以下となると急激に $P(r)$ が大きくなる様子がわかります。また、 $1\mu\text{m}$ 以上の大きさの液滴の平衡蒸気圧はバルクの平衡蒸気圧 P_{eq} に漸近することがわかります。

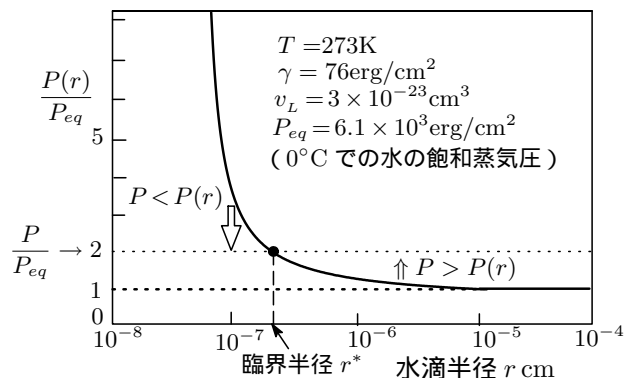


図 11: 0°C での半径 r の水滴の平衡蒸気圧 $P(r)$ とバルクの水の平衡蒸気圧 P_{eq} の比（文献1）

¹¹水 1 mol の体積は約 18cm^3 なので、水分子 1 個の体積はアボガドロ数で割ると $v_L \simeq 3 \times 10^{-23}\text{cm}^3$ 。

さて、実際の蒸気圧を $P=2P_{eq}$ としたときの液滴の半径を r^* とすると、 $r < r^*$ の液滴は、 P が液滴の平衡蒸気圧 $P(r)$ より低い ($P < P(r)$) ため、離脱頻度が凝縮頻度を上回って液滴は蒸発する傾向が強まり、逆に $r > r^*$ の液滴では $P > P(r)$ となるので液滴は大きく成長します。 $r=r^*$ では $P=P(r)$ となり、両相は平衡状態となり、離脱頻度と凝縮頻度が等しく気相・液相の2相が共存します。 r^* は蒸発と凝縮の端境となるサイズということで臨界半径、そのサイズの水滴を臨界核と呼んでいます。

$$\begin{cases} r < r^* \rightarrow P < P(r) : J_{out} > J_{inp} & \text{平衡蒸気圧 } P(r) \text{ 達成に向け液滴蒸発} \\ r = r^* \rightarrow P = P(r) : J_{out} = J_{inp} & \text{液滴誕生} \\ r > r^* \rightarrow P > P(r) : J_{out} < J_{inp} & \text{蒸発せずに液滴成長} \end{cases}$$

3 - 2 . 臨界核半径

液滴の臨界核半径 r^* を求めていきます。気体分子の一部が凝縮し、 n 個の分子からなる半径 r の液滴¹²が生成されたとします。このとき、系の自由エネルギーは $n\Delta\mu$ だけ減少すると同時に $4\pi r^2\gamma$ の界面自由エネルギーの増加があるので、全体の自由エネルギーの変化は

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3v_L}\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma \quad (\Delta\mu = \mu^V - \mu^L) \quad (3.13)$$

となります。

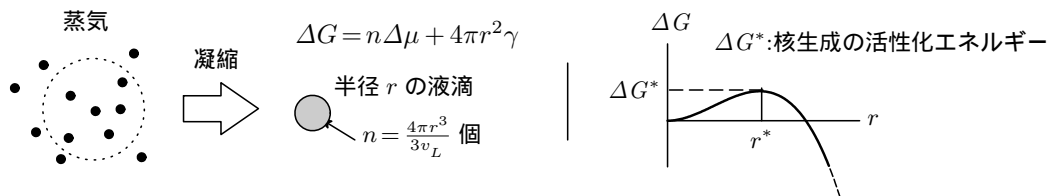


図 12: 臨界半径 r^*

ΔG は $r=r^*$ で最大値をとり、 $\partial\Delta G/\partial r=0$ となる $r=r^*$ は臨界核半径で、その時の ΔG^* が臨界核生成エネルギーで、 $(\Delta G/r)_{r=r^*}=0$ より r^* と ΔG^* は次式で与えられます。

$$r^* = \frac{2v_L\gamma}{\Delta\mu}, \quad \Delta G^* = \frac{16\pi v_L^2\gamma^3}{3\Delta\mu^2} \quad (3.14)$$

この式に $\Delta\mu = k_B T \ln P(r)/P_{eq}$ を入ると¹³

$$r^* = \frac{2\gamma v_L}{k_B T \ln(P/P_{eq})} = \frac{2M}{\rho R T} \cdot \frac{\gamma}{\delta}, \quad \delta \equiv \ln(P/P_{eq}) \quad (3.15)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi M^2}{3\rho^2 R^2 T^2} \cdot \frac{\gamma^3}{\delta^2}$$

(M : 分子量, ρ : 液の密度, R : 気体定数)

核生成の駆動力 $\Delta\mu$ が大きい (過飽和比が大きい) ほど臨界半径 r^* は小さくなり (図 13), また, ΔG^* も低くなるので液滴が成長しやすくなりますね。

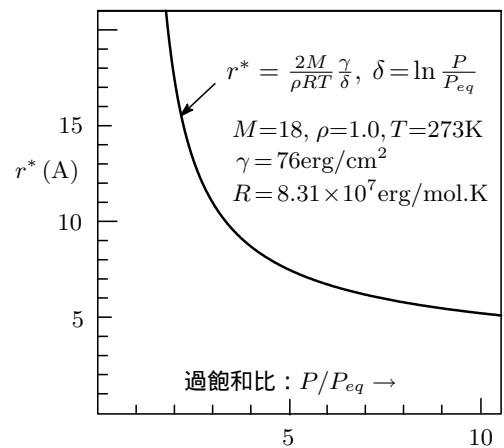


図 13: 過飽和比と臨界核半径

¹² $r = 1\mu\text{m}(10^{-4}\text{cm})$ の水滴には約 10^{11} 個の水分子が詰まっている。

¹³ M : 1 mol の質量, $N_A v_L$: 1 mol の体積, $\rho = M/N_A v_L$: 密度, N_A : アボガドロ数 とすると

$$\frac{v_L}{k_B} = \frac{v_L}{(R/N_A)} = \frac{M}{(M/N_A \cdot v_L)R} = \frac{M}{\rho R}$$

3 - 3 . ヘルツ・クヌーゼンの式

気相からの結晶の成長速度を求めていきましょう。気相から結晶表面に飛び込んだ分子は直ちに結晶相に組み込まれるとします。結晶相の分子数を N_c とすれば、その時間変化は凝縮頻度と離脱頻度の差で与えられるので

$$\frac{dN_c}{dt} = J_{inp} - J_{out}(\infty) = \frac{P - P_{eq}}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (3.16)$$

となります。1分子の占める面積を f_0 とすると、単位面積あたりに $1/f_0$ 個の結晶層分子の増加があれ

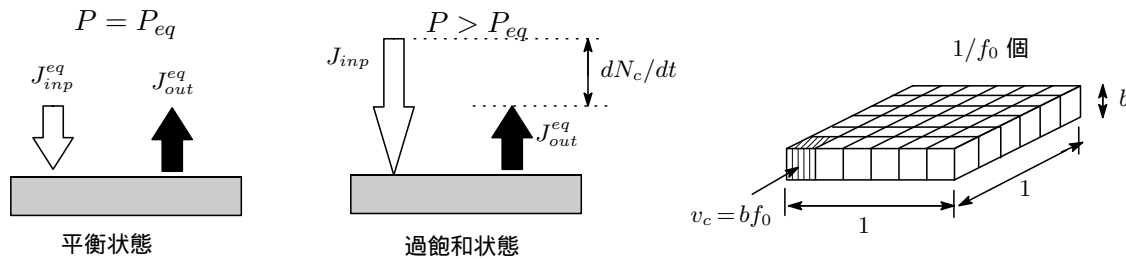


図 14: ヘルツ・クヌーゼンの式

ば、その結晶表面は厚みを b とする 1 分子層で覆われることになります。従って、最大の成長速度、結晶相の厚みの増し高は

$$R_{max} = b f_0 \frac{dN_c}{dt} = \frac{v_c (P - P_{eq})}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (v_c: \text{結晶の 1 分子の体積}) \quad (3.17)$$

で与えられます。この式をヘルツ・クヌーゼンの式と呼んでいます。ちなみに -15°C の過飽和比 14% で成長する氷の結晶の場合の dN_c/dt と最高成長速度 R_{max} を求めると、 $v_c = 3 \times 10^{-23} \text{cm}^3$, $P_{eq} = 1.92 \times 10^3 \text{dyn/cm}^2$, $P/P_{eq} = 0.14$, $k_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{erg/K}$, $m = 3 \times 10^{-23} \text{g}$ として (3.16), (3.17) より

$$\begin{cases} \frac{dN_c}{dt} = 1.0 \times 10^{20} \text{個/cm}^2 \cdot \text{s} \\ R_{max} = 3.0 \times 10^{-3} \text{cm/s} = 30 \mu\text{m/s} \text{ (1 秒間に 0.03mm)} \end{cases} \quad (3.18)$$

と得られます。

(3.17) は結晶表面に飛び込んだ分子は直ちに結晶相に組み込まれると仮定して導かれたものでした。これはレアケースで、普通は結晶表面での分子の複雑な挙動の結果として結晶相に組み込まれるので成長速度は R_{max} 以下となりこれを超えることはありません。 dN_c/dt の内の $\alpha\%$ が結晶相に組み込まれるとした場合の一般的な成長速度 R は、

$$R = \alpha b f_0 \frac{dN_c}{dt} = \alpha \frac{v_c (P - P_{eq})}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \leq R_{max} \quad (0 \leq \alpha \leq 1) \quad (3.19)$$

と表され、 α を凝縮係数と呼んでいます。

R_{max} と結晶成長の駆動力 $\Delta\mu$ の関係を見ておきます。気相と結晶相の化学ポテンシャルの差は (3.12) より

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{P}{P_{eq}}, \quad \therefore P - P_{eq} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \right] P \quad (3.20)$$

これを (3.17) に入れると

$$R_{max} = \frac{v_c P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \right] \rightarrow \frac{v_c P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \frac{\Delta\mu}{k_B T} \quad (\Delta\mu \ll 1) \quad (3.21)$$

となります。 $\Delta\mu$ の小さいところでは $e^{-\Delta\mu/k_B T} \doteq 1 - \Delta\mu/k_B T$ と近似できるので R_{max} は $\Delta\mu$ に比例することを示しています。

結晶核が生成されると、環境相から核の表面上に吸着した分子は結晶格子を形成するように次々と配列し、次第に結晶は大きく成長していきます。このあたりのダイナミクスを見ていきます。

§ 3-3 で -15°C 、過飽和比 14% の環境下で成長する氷の結晶の最大成長速度を $R_{max} = 30\mu\text{m/s}$ と見積もりました。この環境下での雪の結晶は図 15 に示すような薄い六角柱になることが知られています。決してピンポンボールのような球形結晶ではありません。平らな面をベーサル面 (basal face)、柱面をプリズム面 (prism face) と呼んでいますが、このような形になるのは結晶格子の面方位によって成長速度が異なるためで、プリズム面の成長速度がベーサル面の成長速度より早いために生じています(本節末参照)。文献 1 によれば $R(10\bar{1}0) = 0.5\mu\text{m/s}$ 、 $R(0001) = 0.05\mu\text{m/s}$ とのことです。結晶の成長速度は下地となる面の方位異方性を反映しているわけですね。分子レベルで見れば、ベーサル面は平坦な表面であるのに対してプリズム面は荒れた表面となっています。荒れたという意味は結合手が多くでているということです。ツルツルの平滑な面は滑りやすく、荒れた面は引っかかりやすい。気相からベーサル面に飛び込んできた分子は表面上をうろつき回ってなかなか結晶相に組み込まれませんが、プリズム面に飛び込んだ分子はあまりうろつきまわることなく結晶相に組み込まれるので成長が早い、というイメージで捉えることができます。

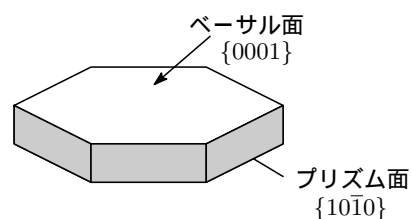


図 15: 雪の結晶

4 - 1 . 2 次元核の成長 (沿面成長)

A. コッセル機構

気相から結晶表面に入射した分子は運動エネルギーの大部分を熱として失う (非弾性衝突) ので、結晶表面の分子との結合力を振り切って気相に戻ることができず、しばらく結晶表面にとどまり安定な位置を求めてウロウロ動き回ります (拡散)。この表面に滞在する分子を吸着分子とか付着分子と呼んでいます。

結晶の表面は図 16 に示すように、平滑なテラス (terrace)、高さの異なるテラス間の階段であるステップ (step: 結晶表面上に存在する分子層の段差)、ステップの折れ曲がったところのキンク (kink) と呼ばれる形状を有しています¹⁴。テラスに吸着した分子は図 19 に示すように表面分子との結合の回復により吸着エネルギー E_a だけポテンシャルエネルギーの低い状態となりますが、さらに安定なところを求めてテラス上を動き回り、ステップに当たると次にステップに沿って動き、結合手が最も多いキンクに当たって安定化し、そこで結晶格子に組み込まれます。もっともテラスに吸着したすべての分子がキンクで結晶格子に組み込まれるわけではなく、動き回っている途上で熱揺らぎによって吸着エネルギー以上のエネルギーを獲得すれば表面から離脱し気相へと蒸発していきます。

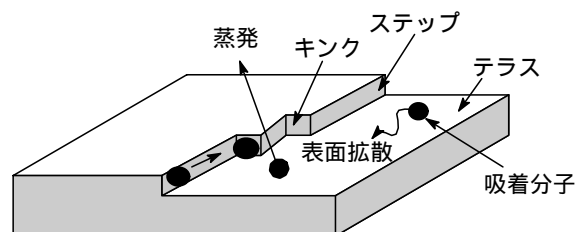


図 16: 表面の吸着分子

このあたりの状況を少し定量的に見ていきましょう。バラバラに存在した N 個の原子が凝集してバルクの結晶を形成すると、原子間結合エネルギー分だけ系のエネルギーは低下しますね。いま、簡単化

¹⁴これ以外に吸着原子が集まった「島」とかテラス上の原子が抜けた「穴 (空孔)」とかいろいろな構造があります。

して結合は n 個の最隣接原子間だけで生じるとし、1 本あたりの結合エネルギーを J とします。エネルギーの低下分を ΔE とすると、原子 1 個あたりに換算値を Δh とすると、1 本の結合は 2 個の原子で共有されていることを考慮すれば

$$\Delta h = \frac{\Delta E}{N} = \frac{1}{2}nJ \quad (4.1)$$

となり、原子が 1 個結晶相に組み込まれると $nJ/2$ だけエネルギーが低下します。具体的に図 17 の単

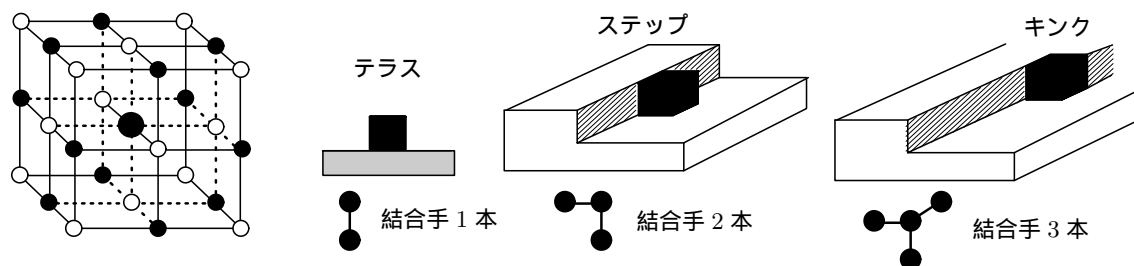


図 17: 単純立方格子

純立方格子結晶の場合でどうなるかということ、中央の大きな黒丸に注目すれば最隣接原子の数は上下左右の白丸の数で $n = 6$ 、従って Δh は

$$\Delta h = \frac{1}{2}(6 \times J) = 3J \quad (4.2)$$

となります。

テラスに吸着した原子は、結合手は 1 本で J の安定化、ステップに達すると結合手は 2 本で $2J$ の安定化、キンク位置で結合手が 3 本で $3J$ の安定化。つまり、キンク位置で結晶相に組み込まれたと見做せます。原子がキンクに 1 個組み込まれるごとにキンクは前進しステップの前進も起こり、しばらくしてテラスは 1 原子層で覆い尽くされます。その後、原子が新たなテラスに付着して結晶の成長が起こる。このようなことの繰り返しで結晶の厚みが増し成長していく、というのがドイツの物理学者 Kossel が結晶成長の動力学理論として提唱 (1928,1930) したコッセル機構¹⁵です。このような成長様式を沿面成長とか層成長と呼んでいます。

成長速度が面方位によって異なる理由 図 18 に示すように単純立方格子結晶を例えば 3 つの方位面から原子レベルでその表面の様子を観察すると、(001) 面はステップもキンクもない原子結合が稠密な平らな面 (特異面と呼ばれる) で、(110) 面はキンクなしのステップだけの面 (断崖絶壁のような面)、(111) 面はキンクばかりの面 (岩がゴツゴツしているような面) となります。気相からキンクだらけの (111) 面に飛び込んだ原子は直ちに結晶相に組み込まれることとなります。このように、面方位によって結晶成長速度が異なる理由はここにあるわけです。

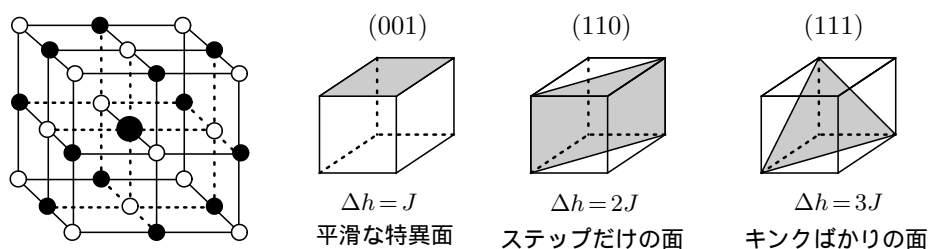


図 18: 単純立方格子と各方位面

¹⁵Walther Ludwig Julius Kossel (1888-1956):ドイツの物理学者。Kossel 機構は結晶構造に何の乱れもない理想的に完全な結晶であることを前提に考えられていて、原子をサイコロや角砂糖のような形に捉えて結晶成長プロセスを考えています。

B. 平均滞在時間と拡散距離

コッセル機構では表面欠陥のない理想的な完全結晶が前提となっていて、結晶成長のシナリオは、吸着分子 表面拡散 キンクで結晶相 キンクの前進 ステップの前進 新たなテラスの形成（成長）というものでした。ところで、ステップもキンクもない平らな新たなテラスからは結晶成長が起こらないのでは!? という疑問が起こりますね。実は、テラス状を動き回る原子がたまたま別の吸着原子とぶつかり結合を作ればエネルギーが下がって合体し、2次元の島状の結晶核を作ります。この島状の縁にはステップがあり、そこにはキンクがあるので島が大きくなって結晶成長がはじまるというわけです（尤も、成長するための条件はありますが）。このような成長の仕方を2次元核成長といいます。ここでは吸着分子を取り巻く表面でのエネルギー環境を見てみます。

平均滞在時間 テラスに吸着した原子は吸着エネルギー E_a 分だけ安定化しています。結晶表面のエネルギー環境は、結晶格子の周期性（格子間隔 a ）を反映し、ある安定位置と隣の安定位置の間には E_{sd} だけエネルギーの高い状態が繰り返され、波板のような状態になっています。吸着分子はこの波板を乗り越えつつ安定な位置を求めて酔歩・拡散していくのですが、その途中で熱揺らぎによって吸着エネルギー E_a 以上のエネルギーを獲得すれば表面から蒸気相へと離脱していきます。吸着から離脱までの時間平均が平均滞在時間で、これは離脱確率の逆数で与えられます。

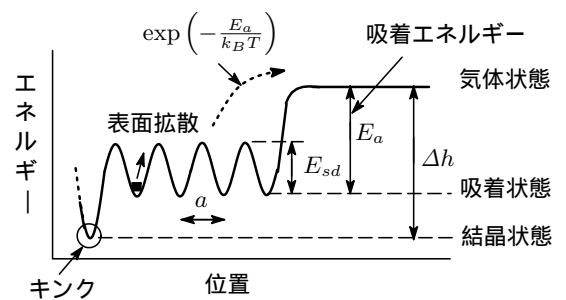


図 19: エネルギー環境

表面に吸着した原子は結晶の格子振動数 ν 程度の速さで揺れており、1回の振動で吸着エネルギーの障壁 E_a を乗り越える確率は $\exp(-E_a/k_B T)$ と見積もれるので、単位時間に表面から離脱する確率は $w = \nu \exp(-E_a/k_B T)$ と算定されます¹⁶。これから平均滞在時間 τ を求めると

$$\tau = 1/w = \nu^{-1} \exp(E_a/k_B T) \quad (4.3)$$

となります。吸着エネルギー E_a が大きい程、また温度 T が低いほど滞在時間は長くなるので、吸着原子が結晶相に組み込まれる率は高くなります。ちなみに雪の結晶の場合、 $E_a = 4.25 \times 10^{-13} \text{erg}$ 、 $\nu = 1 \times 10^{13} / \text{s}$ 、 $T = 258 \text{K} (-15^\circ \text{C})$ とすると $\tau = 1.5 \times 10^{-8} \text{秒}$ となります。

表面拡散距離 吸着分子が平均滞在時間 τ の間に表面拡散によって動き回る拡散距離を x_s とすると、表面拡散距離の2乗は平均滞在時間 τ に比例する（2次元ブラウン運動・アインシュタインの公式）ので

$$x_s^2 = D_s \tau \quad (4.4)$$

とおけます。比例係数 D_s を表面拡散係数と呼んでいます。拡散は格子間隔 a で周期的にあるエネルギーの凹凸 E_{sd} を乗り越えて進むので、拡散係数は

$$D_s = a^2 \nu \exp\left(-\frac{E_{sd}}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

で与えられ、 E_{sd} は表面拡散の活性化エネルギーと呼ばれます。(4.3),(4.5) を (4.4) に入れて拡散距離 x_s を求めると

$$x_s = a \exp\left(\frac{E_a - E_{sd}}{2k_B T}\right) \quad (4.6)$$

¹⁶厳密には ν は原子の吸着面に垂直な方向の振動数。

となります。温度が低い場合の気相成長の場合では、 x_s は格子間隔 a の数百倍程度 ($x_s \simeq 10^2 a$) と見積もられていますが、結構動き回りますね！。この間に結晶相への組み込みが起らなければ吸着原子は再び気相へと離脱していきます。

氷のベーサル面は成長が遅い理由

氷の結晶のベーサル面はステップもキンクもない平坦な面（特異面）なので、入射分子は結晶相に組み込まれる機会が少なく、平均滞在時間後には蒸発していきます。単位面積当たり毎秒 J_{inp} 個の分子が飛び込んでくるので吸着分子密度 n は増加しますが、同時に毎秒 $n\tau = n/\tau$ 個の分子が離脱しています。吸着分子密度 n が小さい間は入射フラックス J_{inp} は離脱フラックス n/τ より大きいので、正味の吸着分子数密度 n は時間とともに増加します。と同時に、 n が増えると離脱フラックス n/τ も増加するので、過飽和状態にもかかわらずしばらくすると入射・離脱のフラックスがバランスし、吸着分子密度 n は一定値に飽和していきます。バランス状態での飽和吸着分子数密度を n_{sat} とすると、入射・離脱のフラックスが等しいので

$$J_{inp} = n_{sat}/\tau \quad (4.7)$$

これに (3.4) を入れて n_{sat} を求めると

$$n_{sat} = \tau J_{inp} = \frac{\tau P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.8)$$

となり、 n_{sat} は蒸気圧 P に比例して大きくなります。いま、 $t=0$ で表面の吸着分子密度を $n(0)=0$ 、時刻 t での正味の吸着分子密度を $n(t)$ とすると、 $n(t)$ の時間変化は次の微分方程式

$$\frac{dn(t)}{dt} = J_{inp} - \frac{n(t)}{\tau}$$

で表され、これから

$$n(t) = \tau J_{inp}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.9)$$

と求められ、 $n(t)$ の時間変化を図 20 に示します。

ベーサル面では、入射分子は表面に吸着し飽和密度 n_{sat} にまで達しますが、そこで吸着・離脱のバランスがとれてしまうので結晶相に組み込まれる分子は 0、つまり凝縮係数は $\alpha \simeq 0$ となります。ちなみに水飽和条件 $P = P_W$ での n_{sat} は (4.8) より

$$n_{say} = \frac{\tau P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{1 \times 10^{-8} \times 1.92 \times 10^3}{\sqrt{2\pi \times 3 \times 10^{-23} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 258}} = 7.4 \times 10^{12} \text{ 個/cm}^2 \quad (4.10)$$

となり、これは (001) 面の格子密度 5.65×10^{14} 個/cm² の 1/100 にあたり、格子 100 個に 1 個の割合で吸着分子が存在していることとなります。

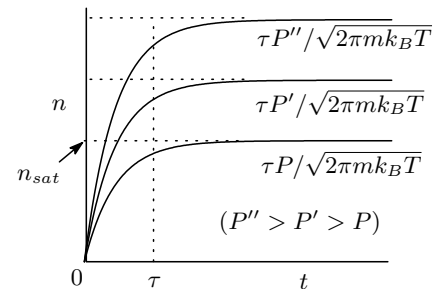


図 20: 吸着分子密度の時間変化

参考文献

1. 黒田登志雄「結晶は生きている」サイエンス社，昭和 59 年
2. 斎藤幸夫「結晶成長」裳華房，2002 年
3. 山本大二郎，岡田功「化学熱力学演習」産業図書，昭和 41 年