

The Growth of Crystals from Solution

白 井 崇 溥

§ 1 諸 論

結晶を構成する原子・分子は規則正しく配列されていることは、よく知られたことであるが、しかし、気相や液相においてばらばらであった原子・分子が如何なる経過をたどって規則正しく配列されるかという問題は、未だ不明である。ごく最近に至るまで結晶成長に関しては年々説明し難い実験事実と、条件つきでなければ承認し難いような考え方が集積される状況にあった。それはある意味で当然なことである。即ち、結晶成長は全てのタイプの物質——イオン結晶・金属・有機物など——に見られ、また結晶成長は気相、液相、固相のいずれの状態からも行なわれるからである。従って、一口に結晶成長といっても極めて複雑な内容を含むといわねばならない。

結晶成長に関する最初の定量的な理論は、1878年に発表された Gibbs¹⁾ による結晶の平衡外形についての熱力学的考察である。それに続いて、同じ立場からする Curie,²⁾ Wulff³⁾ その他の人達による研究が行なわれた。この他に Honess⁴⁾ などによる蝕像の研究があっただけで結晶面の研究はほとんどおこなわれなかったといっても過言ではない。しかし、結晶成長が、結晶表面への物質の供給によって行なわれるということを考えてみれば、結晶面のもつ重要性を否定することはできないであろう。

その後、原子的な附着機構に関する理論が Kossel⁵⁾ や Stranski⁶⁾ によって提案された。この層成長理論は全て理想的に完全な結晶の成長を考えていたが、その後になって、Frank⁷⁾ は、それまでの理論を検討し、格子欠陥、とくに転位の存在を考慮に入れた渦巻成長理論を提出した。この理論は、ただちに種々の実験事実によって支持されたが、しかしこれらの結晶成長の理論は主として、蒸気あるいは希薄溶液から成長する簡単な場合を取り扱うにすぎなかった。このように結晶成長の理論は未だ未完成であるが、しかし結晶の成長及び解体の現象において、欠陥、とくに転位が重要な役割を演ずる場合があることは明らかであろう。

§ 2 基 礎 理 論

結晶の成長は液相からする場合が多いが、その理論的取扱いは殆んど気相よりする過程に就てである。これは勿論、気相からの成長の場合でなければ取扱いが簡単に行かないため、液相からの場合は気相からの成長に就て得られた結果の類推によって考察せねばならない。

Curie²⁾ 及び Wulff³⁾ はエネルギー的基礎に立って、結晶外形を論じたが、現実の結晶の外形効

果はより複雑な事情によって左右されており、このような考察のみでは、結晶の外形効果を十分に説明することはできない。

又一方、溶液より結晶を成長させる場合の外形効果については、Freundlich⁸⁾及びDudonとMack⁹⁾によって試みられたが、溶液が理想溶液とは考えられぬ場合とか、溶融状態から結晶が成長する場合についてはまだまだ不十分であろう。

しかしながら気相からの成長、水溶液及び溶融状態からの成長のいずれを問わず、また結晶の対称性や種類の如何を問わず、極めて普遍的に見られる結晶成長の形態として樹枝状結晶があるが、この樹枝状結晶の多くは、一般に古典物理学の問題として十分に理解が得られると考えられる。

溶液中において結晶が成長する場合には溶液中の溶質が結晶表面に附着するに際して、拡散が大きな役割を果す。樹枝状結晶の成長過程においては、基本的には次の如き拡散方程式が現象を支配していると考えられる。すなわち溶液内で、溶質のイオン濃度Cは、

$$\Delta C = 0 \quad (2-1)$$

及び結晶表面では境界条件の式

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = V\rho \quad (2-2)$$

にしたがう。ここにDは拡散係数、Vは結晶の成長速度で ρ は結晶の密度である。Vは一般に濃度・温度及び結晶表面の種類に依存し、極めて複雑な量であるが、第1近似として

$$V = \frac{k}{\rho} (C - C_0) \quad (2-3)$$

と考えられる。ここに C_0 は飽和溶解度、kは比例常数である。したがって境界条件は

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = k (C - C_0) \quad (2-4)$$

となる。

尚、樹枝状結晶は結晶の成長速度と溶質の拡散速度とが釣合はぬために起こると一般にされている。

§ 3 附 着 機 構

Kossel⁵⁾は成長しつつある結晶表面を初めて原子論的に考察した。この考え方はさらにStranski⁶⁾、Volmer¹⁰⁾及びBecker-Döring¹¹⁾らによって発展された。しかしこの理論はHoward¹²⁾によるHgI₂に関する実験において、ほぼ上述の理論的結果と一致するものであったが、しかしVolmer-Schultze¹³⁾のI₂に関する実験では必ずしも一致しなかった。この点は上述のKossel-Stranski^{5) 6)}の理論が数多くの長所を持つにもかかわらず大きな難点とされる所である。

又一方、Burton, Cabrera 及び Frank¹⁴⁾はKossel-Stranski^{5) 6)}流の理論を詳しく検討し、成

長しつある結晶表面に screw 転位が存在し、これが step を形成するという模型を提出した。

Frank¹⁴⁾らの理論の証明としては Criffin¹⁵⁾による緑柱石に関する実験等に代表される多くの実験によって spiral step が観察されている。しかしながら、元々 Frank¹⁴⁾の理論は蒸気から成長する結晶を対象として理論を展開した。この考え方はそれほど著しい変更を加えることなく、溶液から成長する場合にも適用できると考えられる。事実水溶液から成長した結晶において多く spiral step が報告されている。しかし熔融状態からの成長の場合には事情が著しく異なる。即ち結晶と溶液が接触している場合には、真空中に置かれている場合に比して表面エネルギーが著しく低いと考えられ、また結晶化が融点附近で行われるから、結晶表面の荒れが著しいものと考えられる。即ち step 及び kink が多数存在する方が熱力学的に安定な状態であるといえよう。従って転位による step の存在は熔融状態からの成長の場合には本質的な役割を果たしていない。

この考えは Frank⁷⁾自身の見解であるが、他の見解も否定し得ない。即ち Jäutsch¹⁶⁾による結晶成長速度と過冷却度の関係は Becker-Döring¹¹⁾の Kossel⁵⁾結晶上での二次元核生成の理論と極めてよい一致を示す。さらに Becker-Döring¹¹⁾の理論 (Kossel-Stranski⁵⁾⁶⁾流の理論)では過冷却度が小さくなるとともに、成長が認められなくなるはずであるが、実際には観測にかかる成長が認められる。このことは screw 転位の如く結晶成長を促進するものが存在することを暗示している。事実 Amelinckx¹⁷⁾によれば熔融状態からの成長において spiral step が観察された。その他にも、Bethe-Schaffer¹⁸⁾により Cu について、又 Sear¹⁹⁾により PbI₂についても spiral step が報告されている。しかしながら Frank⁷⁾流の結晶成長の理論を熔融状態からの成長に適用するにはかなり大幅な修正を必要とすることは事実であろう。

しかし、これは Kossel-Stranski⁵⁾⁶⁾流の原子論的考察を必要とすることを否定するものではない。樹枝状結晶においても、多くは平面で限られた結晶が得られていることはこのことを示している。さらに関連して Elbaum-Chalmers²⁰⁾の実験は興味深い。彼らは、成長しつある鉛の結晶表面から融液を急激に除去して結晶表面を観察した。その結果 1 μ 前後の step が数多く観察された。しかもこの step は結晶軸と密接に関連していることは明らかに原子論的な考察を必要とすることである。

§ 4 成 長 過 程

溶液を加熱し溶媒を溶解したのち、自然冷却して室温まで温度を下げ、析出した結晶をろ過して取りのぞいた過飽和溶液を室温で溶媒を蒸発させて結晶化を進める。又この溶液をガラス表面上で二次元的成長を行わせるといったように、溶媒蒸発法によって結晶を成長させると Fig.1 の如き結果となる。

Miers²¹⁾及び Bunn²²⁾の報告によると、水溶液中で NaCl の結晶が成長しつある状態で、溶液中の濃度の分布を測定した結果によると、結晶が成長しつあるとき、結晶を取り巻く溶液中

には濃度勾配が存在すること、即ち、それぞれの結晶面の中央部は過飽和度が低く、稜ないし角の部分は過飽和度が高いことが報告されている。

又一方結晶面上への構成単位なるイオンの附着、或は面上からの分離の仕事の計算に、Kossel⁵⁾は陰陽両種のイオン間の静電力を以ってしたが、Stranski⁶⁾はこの力の他に両者間の析力をも考慮し、分離の仕事をこの両者の和から計算した。析力の計算に際しては、イオンの変形による部分をも考慮したが、これは近似的に周囲のイオンの歪性によって償却されるものと見做した。かくの如き方針の下に Stranski⁶⁾はNaCl結晶の(100)面上の20種の場所に就てイオン分離の仕事を算出した。その結果から立方体の角、稜、面上にイオンの対が附着するときのエネルギー ϕ は、それぞれ、 $0.429e^2/\delta$ 、 $0.113e^2/\delta$ 、 $0.061e^2/\delta$ となる。但し e はイオンの帯電、 δ はイオン間の距離とする。イオン間の析力を入れない静電気のみの計算では $0.493e^2/\delta$ 、 $0.180e^2/\delta$ 、 $0.131e^2/\delta$ となりKossel⁵⁾の示した値と同一となる。この結果から、結晶面上にイオンが附着する場合の容易さは、角上、稜上、面上の順になることが明瞭である。

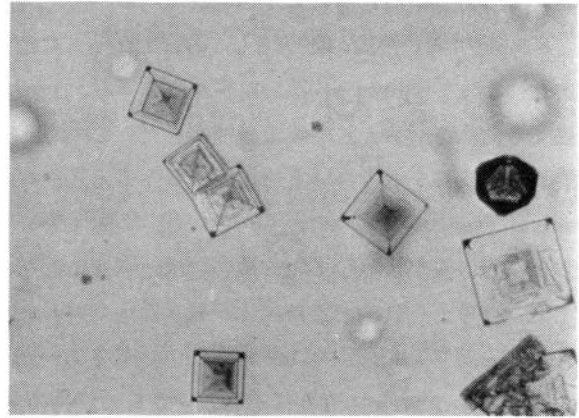
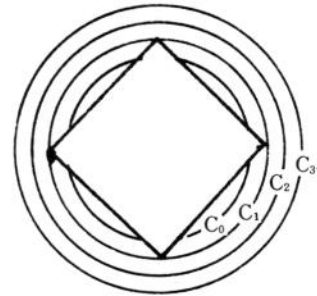


Fig. 1 KCl 結晶



$$C_0 < C_1 < C_2 < C_3$$

Fig. 2 濃度分布

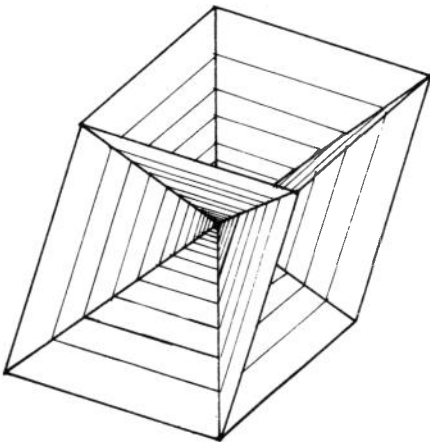


Fig. 3 成長方向

これらの報告を元に考えるならば結晶成長には異方性があり[111]方向が最優先され、次に[100]、[010]、[001]方向への成長が行なわれ、その後Kossel⁵⁾の理論により面の形成が行なわれると考えられる。

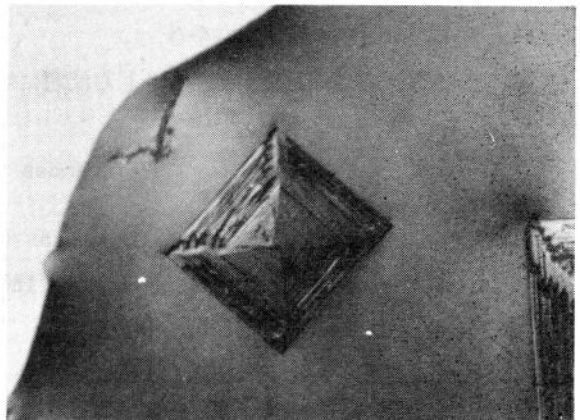
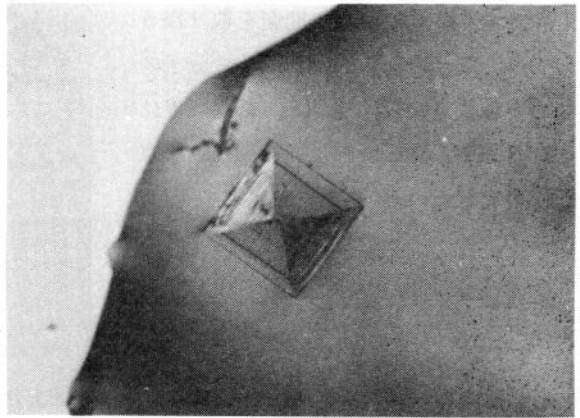
一般に、結晶成長が緩かに徐々に行なわれる場合には透明にして内部的にも欠陥のない結晶が得られるが、これは一つの二次元核が形成されて完全なる面に拡大し終ってから、その上に次の核が出来これが完成されるというような過程が次

次に行なわれ得る状態であるからである。
然るに母相に於ける過飽和度が高く結晶の成長が速かであると、生じた二次元核が完全なる面にまで拡大完成され終らぬうちに、次々に核が発生して不完全なる網面が重なることになって、出来上った結晶は顕微鏡的な空隙を有するものになり、不透明な外観を呈するのである。従って結晶が透明なものに成長するか、不透明になるかは、その成長速度の限界値に依存するのである。

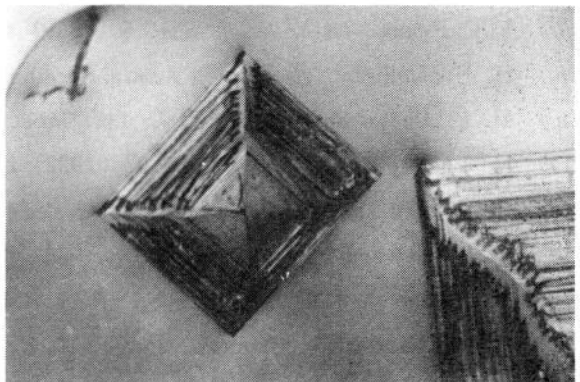
又一方、実際の結晶中には、その構成単位が正しくその格子点に配分されないような格子欠陥があることが知られている。かかる欠陥点が出来ると、そのためにその周囲の場の力は理想的な正しい配方をなした格子点附近の場の力よりも弱まり、その結果これが原因になって第二、第三の二次的欠陥を誘発するようになる。故に結晶が成長して大きくなるにつれてかかる格子欠陥の数も増すようになると、成長面上の力は益々弱くなって、終りには面の成長が止まってしまうことが考えられる。かくして成長結晶の大きさには限度があることになる。尚、砂川²³⁾は結晶成長の単位として結晶格子以下の単位がありうると報告していることを付け加えておく。

§ 5 今後の課題

結晶成長の分野で研究の対象とすべき問題は、i) 成長速度の問題 ii) 結晶形態の問題 iii) 結晶組織の問題に分類さ

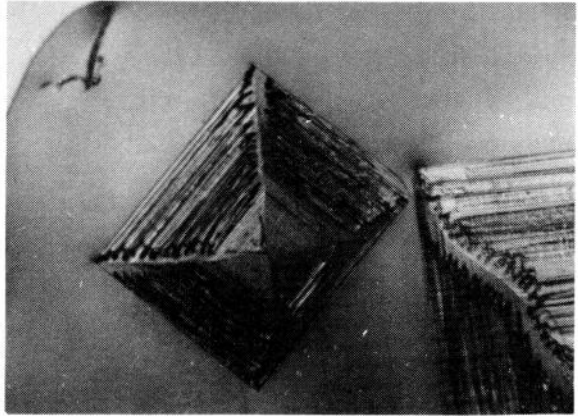


2 分 後



4 分 後

れるであろう。これらの問題を取り扱うに当り、結晶表面における原子・分子の脱着を論ずる微視的観点と、結晶外界における拡散・熱伝導のような巨視的観点とが併存している。結晶成長においては、微視的理論が巨視的理論に比してより本質的というよりも、与えられた成長条件の下で、いずれの要因が現象を決定的に支配しているかを知ることが重要であろう。特に i) の問題を取り扱うに当り、律速条件が巨視的要因であるか、微視的要因であるのかを明らかにすることが大切であろう。又 iii) の問題では特に完全さ、不完全さの問題が重要であろうが、こうした問題に対する系統的な研究が今後の課題であろう。



6 分後

Fig. 4 成長過程

References

- 1) J.W. Gibbs : "Collected Work" Longmans Green & Co London. 1928
- 2) P. Curie : *Bull. Soc. Franc. Mineral* 8 (1885) 145
- 3) G. Wulff : *Z. Krist* 34 (1901) 449
- 4) A. P. Honess : "The Nature, Arigin and Interpretation of the Etch Figures of Crystals" John Wiley and Sons New York 1927.
- 5) W. Kossel : *Naturwissenschaften* 18 (1930) 901.
- 6) I. N. Stranski : *Z. Phys. Chem.* 136 (1928) 259.
- 7) F. C. Frank : *Disc. Frad. Soc.* 5 (1949) 48.
- 8) H. Freundlich : "Kapillar Chemie." Leibzig 1909.
- 9) M. L. Dudon and E. Mack : *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 2479.
- 10) M. Volmer : *Z. Phys. Chem.* 102 (1922) 267.
- 11) R. Becker and W. Döring : *Ann. Phys.* 24 (1935) 719.
- 12) R. N. Haward : *Trans. Farad. Soc.* 35 (1939) 4110.
- 13) M. Volmer and W. Schultze : *Z. Phys. Chem. A* 156 (1931) 1.
- 14) W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank : *Nature, Lond.* 163 (1949) 398.
- 15) L. J. Criffin : *Phil. Mag.* 41 (1950) 196.
- 16) O. Jäutsch : *Z.f. Krist* 108 (1956) 185.

- 17) S. Amelinckx : *Phil. Mag.* 44 (1953) 337.
- 18) H. Bethe and O. Schaffer : *Naturwiss.* 41 (1954) 573.
- 19) G. W. Sear : *J. Chem Phys.* 23 (1955) 1630.
- 20) C. Elbaum and B. Chalmers : *J. Metals.* 5 (1953) 1088.
- 21) H. A. Miers : *Trans. Roy. Soc. Lond.* 202 (1903) 459.
- 22) C. W. Bunn : *Dis. Frad. Soc.* 5 (1940) 132.
- 23) I. Sunagawa : 日本物理学会誌 20 (1965) 409.