

京都大学	博士 (理学)	氏名	川北 (牲川) 菜月
論文題目	Role of epitaxy-mediated transformation in Ostwald's step rule		
(論文内容の要旨)			
<p>液相から固相が結晶化する際に、多形をもつ固体物質が晶出する場合には、熱力学的に安定性の低い相が先に晶出し、その後でより安定な相が形成される現象が起こることがある。その現象を説明するためにオストワルド段階則が提唱されており、物質の結晶化過程を理解する上で重要な経験則のひとつである。本論文では、第1章でオストワルド段階則に従う結晶化過程について理論的考察を行ってエピタキシ媒介相転移という新しい概念を提唱し、第2章では実験的考察によりその理論を検証しようと試みている。</p> <p>オストワルド段階則に関する理論的研究では、従来は先に出現する準安定相の生成のみが着目されがちであったが、結晶化の全体のプロセスを理解するためには準安定相からの相転移を含む安定相の出現機構を考慮する必要があった。その相転移過程としては、これまでは、準安定相内部で安定相が核形成・成長する固体内相転移と、安定相が母相中で準安定相とは独立に核形成し、準安定相が溶解する溶液媒介相転移のみが議論されてきた。本論文では、第1章で、それらに加えて準安定相の表面への安定相の不均質核形成から始まる“エピタキシ媒介相転移”を新たに提唱し、それが起こるための条件とその結果生ずる結晶組織について議論している。</p> <p>本論文の第1章では、核形成過程を第一段階と第二段階とに分けて議論している。晶出しうる結晶相として多形関係にある準安定相と安定相の2つを仮定し、第一段階ではバルクからの均質核形成における準安定相と安定相の競合を、第二段階では準安定相が形成された後の相転移過程を扱っている。第一段階には、安定相のみの均質核形成、準安定相のみの均質核形成、安定相と準安定相の共沈、という3通りのパターンが存在する。古典的核形成理論に与えられる核形成のための潜伏時間と定常核形成速度を2相間で比較することにより、それぞれの起こる条件を求めた。第二段階では、起こりうる過程として溶液媒介相転移とエピタキシ媒介相転移を想定し、それぞれの条件を導出した。その結果、溶液媒介相転移には2つのタイプがあることを示した。一つは準安定相と安定相の共沈後、安定相が成長して準安定相が溶解するものである。他方は、第一段階で準安定相のみが出現して成長し、準安定相の飽和濃度まで溶液濃度が低下してから安定相が均質核形成して準安定相が溶解するものである。エピタキシ媒介相転移にも2つのタイプがあることを示した。片方は、第一段階における準安定相の核形成直後に安定相が準安定相の上に不均質核形成するもので、他方は準安定相の成長が終了したあとに安定相が不均質核形成するものである。また、安定相の不均質核形成は準安定相内部への固体内相転移を促進しうることもわかった。</p> <p>本論文により提唱されたエピタキシ媒介相転移により、準安定相の対称性に支配された安定相の多結晶体や貫入双晶が形成されうることも示された。このプロセスを採用すると、それまでその成因がうまく説明ができなかったテトラポット状のZnO結晶や雪の砲弾集合結晶などの形成過程が統一的に説明される。</p>			

本論文では、第2章として、多形の振る舞いと、構築した理論によるその説明を目的として行った CaCO_3 結晶の2通りの合成実験を紹介している。実験で用いた CaCO_3 は、大気圧において3つの結晶多形をもつことが知られている。すなわち、安定相であるcalcite、準安定相のaragonite、さらに安定性の低いvaterite である。

一つめの実験では、古典的核形成理論に基づく理論と現実の系との対応を確認するため、溶液内のイオン種の存在比を変化させて核形成のための臨界過飽和度と出現相の変化を調べている。その結果、核形成のための臨界過飽和度はイオン種の存在比の変化に伴い変化することが分かった。これは、各イオン種の臨界核への吸着頻度が異なることや、臨界核の表面状態が変化することから説明できる。一方で、多形間の核形成の競合は、相の表面自由エネルギーの比に支配されているため、多形の出現順序はイオン種の存在比に影響されない。

二つめの実験では、出現相やモルフォロジーの時間変化を調べている。実験生成物から、低過飽和度の溶液からの晶出においては板状のvaterite結晶が最初に出現し、また針状のaragonite結晶がその表面上に核形成して放射状の多結晶体や貫入双晶をつくることを示唆される結果が得られた。この過程はエピタキシ媒介相転移を適用すると合理的かつ整合的に説明できるものである。ただし、vateriteは早急に溶解するため、単独で存在するaragoniteも溶液からの均質核形成でなく、vaterite結晶への不均質核形成から生じた可能性がある。実際に高過飽和度の溶液からの晶出においては、vateriteは観察されなかった。一般に、溶液の過飽和度が大きいと核形成頻度が高く系が早急に平衡濃度に到達するため、初期の多形晶出過程を漸次的に観察することが困難であることに留意すべきであろう。高過飽和度溶液からaragoniteが核形成・成長した後、calciteの単結晶が出現するといった結果も得られた。これは溶液濃度が充分降下した後の溶液媒介相転移の過程を観察したものである可能性がある。

以上の理論的考察および検証実験により、本論文により提唱された“エピタキシ媒介相転移”が、aragoniteの貫入双晶をはじめとした双晶や擬双晶の成因の一つとして重要であるということだけでなく、単結晶・多結晶を含むさまざまな結晶がこの相転移を経由して晶出した可能性をもつことを示唆された。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、オストワルド段階則に従う結晶化過程について理論的・実験的考察を行い、理論的考察に基づいて“エピタキシ媒介相転移”という新しい概念を提唱するとともに、この相転移過程を実験的に検証しようと試みたものである。

理論的研究の章では、エピタキシ媒介相転移が起こるための条件とその結果生ずる結晶組織について考察している。まず初晶形成過程を、安定相のみの均質核形成、準安定相のみの均質核形成、安定相と準安定相の共沈、という三通りの現象に分類し、各々の起こる条件を導出した。さらに、準安定相形成に引き続く相転移過程として溶液媒介相転移とエピタキシ媒介相転移を想定し各々の条件を導出した。

またエピタキシ媒介相転移により、準安定相の対称性に支配された安定相の多結晶体や貫入双晶が形成されることを示し、いくつかの多結晶体の形成過程に対して統一的な説明を与えた。一方で、安定相の不均質核形成が準安定相の固体内相転移を促進しうることから、結晶組織のみからはエピタキシ媒介相転移を経て形成されたことが分からない場合があることにも言及している。

実験的研究の章では炭酸カルシウム結晶の合成実験を行い、安定性の低い相である *vaterite* から比較的安定な相である *aragonite* へのエピタキシ媒介相転移で説明できる組織を確認した。実験で得られた *aragonite* は放射状の多結晶体や貫入双晶を形成しており、理論的に予期されたエピタキシ媒介相転移によって形成される結晶組織の妥当性も示された。また、*aragonite* から安定相である *calcite* への溶液媒介相転移も確認された。

本論文にて提唱されたエピタキシ媒介相転移は、これまで知られてきた固体内相転移と溶液媒介相転移とともに普遍的な相転移過程として認識されるべき現象であろう。また、エピタキシ媒介相転移によって形成される組織についても議論したことにより、実際に合成された試料や天然に産出する鉱物の形成過程を推定することが可能になった。さらに、地球上に広く存在し、生体内鉱物としても注目を集めている炭酸カルシウムにおいて新たなプロセスであるエピタキシ媒介相転移を提唱・検証したことは、今後行われるであろう様々な研究にとって意義のある発見と思われる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降