

Role of epitaxy-mediated transformation in Ostwald's step rule

オストワルド段階則におけるエピタキシ媒介相転移の役割

牲川 菜月

多形をもつ物質が晶出する際、熱力学的に安定性の低い相が先に晶出し、その後より安定な相が形成される現象のことをオストワルド段階則(Ostwald, 1897)といい、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。本研究で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、エピタキシ媒介相転移という新しい概念を提唱し、その実例を確認した。

準安定相の形成メカニズムとそれに続く安定相の形成メカニズムの解明を目的とし、古典的核形成・成長理論に基づいて理論的研究を行った。オストワルド段階則に関する研究では主に準安定相の出現のみが着目されがちであった(Stranski and Totomanow, 1933; Gutzow and Toshev, 1968)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る。これまで相転移過程としては、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が知られてきた。本研究ではそれらに加え、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た。

本研究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た。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二つを想定し、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た。

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、という三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二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二つのタイプがあることが明らかになった。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というものである。この場合、安定相の出現は準安定相の出現より遅れることになる。

エピタキシ媒介相転移にも二つのタイプがあることが分かった。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。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が形成されうる。このプロセスを採用すると、テトラポット状のZnO結晶(Shiojiri and Kaito, 1981)や、雪の砲弾集合結晶(Kobayashi et al., 1976; Kobayashi and Furukawa, 1978)などの形成過程が統一的に説明される。また、エピタキシ媒介相転移は貫入双晶の成因の一つとも考えられる。

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。固体内相転移により準安定相の痕跡が失われると、エピタキシ媒介相転移を経由したことの確認は困難になる。

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、 CaCl_2 水溶液と Na_2CO_3 水溶液の混合による CaCO_3 結晶の合成実験を二通り行った。 CaCO_3 は大気圧において三つの結晶多形(安定相の calcite、準安定相の aragonite、さらに安定性の低い vaterite) をとる。Kawano et al. (2009) によると、 60°C 以上の溶液合成により安定性の低い vaterite、aragonite が晶出する。しかし一方で、Shönel and Mullin (1978, 1982)、Möller and Rajagopalan (1976)、Gómez-Morales et al. (1996) が導出した 25°C での各相の表面エネルギーでは aragonite が他の多形に比べて大きな値をもつ。そこで Kawano らは高温において aragonite の表面エネルギーのみが低下すると仮定してその晶出を説明した。

本研究における一つの実験 (Experiment 1) では、古典的核形成理論に基づく理論と現実の系とを対応させるため、理論では触れなかった溶液内の Ca^{2+} と CO_3^{2-} の存在比 ($R_{\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}}$) 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た。核形成のための駆動力の指標として、 Ca^{2+} と CO_3^{2-} の活量度積 $\text{IAP} = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ を用いた。その結果、核形成に必要な $\ln\text{IAP}$ の値は $R_{\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}}$ 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 $R_{\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}}$ の値に影響を受けない。以上により、 $R_{\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}} \neq 1$ であるような一般の系において古典的核形成理論に基づく理論的考察を応用するための知識が得られた。

二つの実験 (Experiment 2) では、溶液の混合時間、濃度、温度を変化させて、出現する結晶がどのように時間変化するかを調べた。 $R_{\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}}$ の値は 1 に固定した。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をつくることが確認された。この過程はエピタキシ媒介相転移であるといえる。Aragonite の不均質核形成後 vaterite が溶解または相転移すると、aragonite の結晶のみが残されるはずである。実験では aragonite の単結晶・多結晶も得られたが、これら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。一方、高過飽和度の溶液からの晶出においては、早い段階で aragonite の結晶のみが得られ、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 の単結晶が出現した。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と思われる。

Aragonite の多結晶のうち、二つの aragonite 単結晶が vaterite 単結晶から伸びている結晶では、aragonite 同士が vaterite の結晶の対面に核形成して結晶学的に同じ方位になることが多かった。この傾向は不均質核形成による格子の歪みの影響として説明される。さらに、このような aragonite 単結晶のペアが vaterite 単結晶に何組か核形成し、貫入双晶を形成しているものも見られた。

本研究ではエピタキシ媒介相転移を提唱し、この相転移における安定相の出現プロセスを一般的に解明するとともに、その実例を炭酸カルシウムにおいて初めて確認した。以上の理論および実験が示唆するのは、エピタキシ媒介相転移が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ということである。