

結 晶 成 長 の 国 際 会 議

③

砂 川 一 郎

モスクワの国際結晶学ユニオン (I. U. Cr.) 総会の際にもたれた結晶成長シンポジウムは 1966年7月20日から3日間にわたって開かれた。私はこのシンポジウムには出席することができなかったので 出席者の報告やアブストラクト集などを利用して ごく大まかにのみまとめてみることにする。

モスクワ・シンポジウムで発表された論文は総計 130 編 うちソ連からの発表が最も多く64編 次いでアメリカの13 チェッコの10 東独の9 ブルガリアの7 フランス・イギリス・ポーランドのそれぞれ5編で ソ連圏からの発表が圧倒的に多かった。ポストンで開かれた ICCG の場合と著しく対称的である。日本からの発表も ICCG では10編あったのに このシンポジウムには2編の報告がなされたにすぎない。

ICCG が取りあつかうトピックの範囲が理論から育成法までかなり広くとったのに対して このシンポジウムでは範囲をもう少し狭く 次の3項目に限定している。

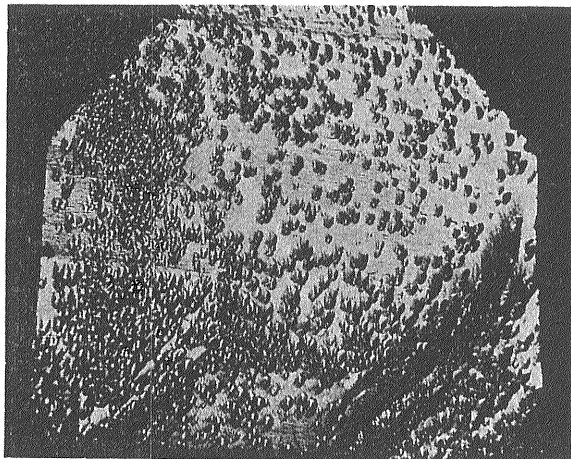
- (1) 成長条件と関連した結晶の形態(外形および内部組織)と結晶成長機構
- (2) 結晶成長に対する不純物の影響 吸着現象 不純物のとりこみ 結晶構造と不純物構造との関連
- (3) エピタキシー成長 成長中の結晶表面の構造的結晶化学的対応 オート・エピタキシー成長(薄膜の問題)

これらのトピックの選択でもわかるように シンポジ

ウムが主対象としている問題点は 先々月号で紹介した Nancy における ACC 国際コロキウムで討論したトピックと共通しているところが多い。むしろ ACC の拡大版といってもよさそうである。したがってこのシンポジウムで立役者となった人々には ACC で活躍した人が多い。これは招待総合講演を行なった人の顔ぶれにもよくあらわれている。

そこでは IUCr のソ連の組織委員長 Vainstein このシンポジウムの組織委員長 Sheftal のあいさつおよび Chalmers による ICCG の報告などの儀礼上のスピーチがおこなわれたほかに Hartman Kern Distler の3人による総合講演がおこなわれた。

第2日目から3つの会場で平行して一般講演がおこなわれたが ソ連圏からのロシア語での発表が多く たいへん聞きづらかったという印象を多くの人から聞かされた。中には親切にも 9月ケンブリッジの国際鉱物学連会第5回総会で1970年に IMA を日本に招待することが決定された後わざわざ私のところに来て モスクワ・シンポジウムでロシア・アクセントの英語発表がほとんど聞きとれなかった実例を話し 日本で国際会議を開くとき日本人の英語での発表に余程の注意をした方がよいと忠告してくれるほどであった。大部分の出席者が長い IUCr の会議で疲労した上での出席であったためか IMA の席上でこのシンポジウムに出席した知人に聞いた範囲内では このシンポジウムのオルガンゼーションに対して余りよい評価を与えていなかったようである。



人工水晶の(10T0)面 × 10

さて 第1のテーマのセッションで発表された論文は 29編 Hartman の結晶形態と構造との関係に関する introductory lecture で開始された。このテーマに包含されるトピックは 先々月号で紹介した ACC でも主テーマの1つとなった結晶の平衡形の問題 晶相変化と成長条件との関係 成長機構と成長条件との関係 結晶中の格子欠陥の分布と成長条件との関係などである。29編のうち 理論的な論文は6編ほどで 温冷却の水滴の結晶化をとりあつかった論文と 双晶に関する理論を除けば大部分平衡形に関するものである。そのうち Hartman は先々月号でも詳述したような手法をつかって α および β 型明ばんの結晶の形態の相違に対して説

明を与え、また P.B.C. ベクトルをもとにした結晶の形態についてまとめた講義を行なった。Shlichta (アメリカ) は結晶形態に関する Bravais の法則に対して転位エネルギーの立場から説明を試みたが、彼は同一論文をのちほど述べる IMA の結晶成長シンポジウムでも発表しているので、詳しくはその際に紹介することにした。

この20数編は個々の結晶に関する実験的な研究あるいは観察結果の報告である。扱われた結晶には天然鉱物も人工鉱物も、また無機結晶も有機結晶もふくまれている。天然鉱物としてはダイヤモンドの(111)面上のトライゴンの成因に関する観察(小松啓氏の発表)、ソ連の人工ダイヤモンドと天然ダイヤモンドについての比較研究、天然ダイヤモンド中の珪酸塩鉱物の包有物の方位に関する研究があり、また Lang による天然・人工水晶の結晶中での転位分布、ことに紫水晶中での特異な双晶と転位分布に関する研究は特別の関心と呼んだのである。同様な手法をつかって内部組織を調べた研究に leucosapphire の単結晶についての研究がある。

人工鉱物としてはメルト相および気相から育成したウンモの特性と形態的特殊性についての研究、人工方鉛鉱の形態、ZnS、ZnSe、ZnTe、稀土類元素のタングステン酸、熱水合成した ZnO などについての発表があった。

特殊な問題をとっつけたものとして Mg の oxychloride の巻物状のひげ結晶、TGS 結晶中の双晶領域、GaP の薄板状結晶の成長に対する不純物の影響、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ の結晶で左旋光性の結晶の出現率が高い原因に関する考察、方硼石結晶の分域構造と双晶との関係などの論文があげられる。

第2の「結晶成長に対する不純物の影響」のテーマでは30編の発表があり、これまた ACC の拡大版の感があった。

ここではフランスの Kern が introductory lecture を行なっている。このセッションで注目をひいたものとしてブルガリアの Kaishev 一門およびその流れをくむ数人の人々によって発表された核形成に関する理論的研究があげられる。Kaishev 自身は Ag 結晶の転位をふくまない(100)面上での2次元核形成と単分子成長層の成長に関する研究を発表している。このほかに、彼の一門からは「結晶と気相間の境界における自然発生的な表面での相転移のカイネティクス」、「結晶の平衡形に関する現象論的な理論」が発表され、またソ連、東独などの同系統の人々からは「ダイヤモンド構造をもつ結晶の成長途上

での核形成理論」、「2元系液相を過冷却した際の核形成に関する理論」が発表された。核形成や結晶成長に対する不純物の影響をとくに問題にした理論的論文にはソ連の人々の3編の論文があるが、どうしたわけか ACC で活躍した Chernov はここでは発表をしていない。

実験的研究には低速電子線回析法や走査型電子顕微鏡法をつかって不純物の構造や分布をしらべたもの、実際に結晶を育成して成長条件や結晶構造と不純物吸着との関係をしらべたものなど各種の研究があった。たとえば類質同像関係にある不純物の非平衡的な吸着に関する研究、アルカリハライド結晶の完全度と性質に対する成長条件と不純物の影響、人工水晶中での Al の分布に関する研究、 ThO_2 、 CeO_2 結晶中での稀土類元素の分布に関する研究、結晶の異方性と不純物分布との関係、過冷却した水の結晶(氷)の(0001)面の成長速度に対する不純物の影響、Zn の単結晶中の微構造に対する不純物の影響、サクローズ(蔗糖)の結晶の成長速度と晶相に対する不純物の影響などは後者のタイプに属する。

前者のタイプに属する発表には、たとえば $BaTiO_3$ や $NaMF_3$ 型の結晶についての研究、Ba および Pb の塩化物結晶の成長に対する2価のカチオンの影響、石墨の結晶成長に対する不純物の影響、含炭素合金中での石墨の球晶の形成機構に関する研究などがあげられよう。結晶成長に対する不純物の影響の研究の重要性は、すでに先々月号で詳述したのでここではあらためて強調しないが、ただ天然の鉱物の結晶成長の研究にとっては、これが基本的に重要な問題であることだけは再強調しておきたい。天然の鉱物は常に複雑で不純な系から成長しているからである。



IMA 第5回総会を組織したケンブリッジ大学の N.F.M. Henry



Hartman (オランダ)

第3のエピタキシャル成長のセッションでは37編の論文発表があった。introductory lecture はソ連の Distler が結晶表面の現実構造 活性中心および長週期効果という標題の発表をおこなっている。ところで 私がケンブリッジの IMA に出席している間にソ連代表団の一員からソ連の結晶学者が結晶成長に関する新しい理論を発表したという話を聞いた。それによるとラセン転位でも 双晶の凹入角でもないまったく新しい成長の活性中心を考えだし その存在を実証したのだという。もしそのような発表があれば重大なので 在英中に私が会うことのできる限りのモスクワ・シンポジウム出席者に事の真疑を聞いてまわった。日本へ帰つてからも同じ質問をできる限りの人々に聞いてみた。どの人の答も一定しており 「なにしろ発表のほとんどがロシアアクセントの強い英語でおこなわれたのでほとんど聞きとることができなかったので 詳しいことはわからないが そんな発表があったとは思えない」ということであった。私にほこらかに紹介してくれたソ連の代表が意味していたのは 多分この Distler の発表のことであろう。それなら ICCG でも発表が予定されており 先月号でもすこし紹介しておいたものと同じであろう。私自身直接話を聞いたのでもなく またフル・ペーパーを読んだのでもないから詳しく論評することはできないが それほど重要であるという印象をもたなかったこともたしかである。それにしても ことばの障害によって出席者にすらその内容がほとんど伝達されていなかったというのは残念なことである。国際会議でのことばの問題の重要さをあらためて認識させるエピソードである。

ところでエピタキシャル成長は p-n 接合や薄膜などの

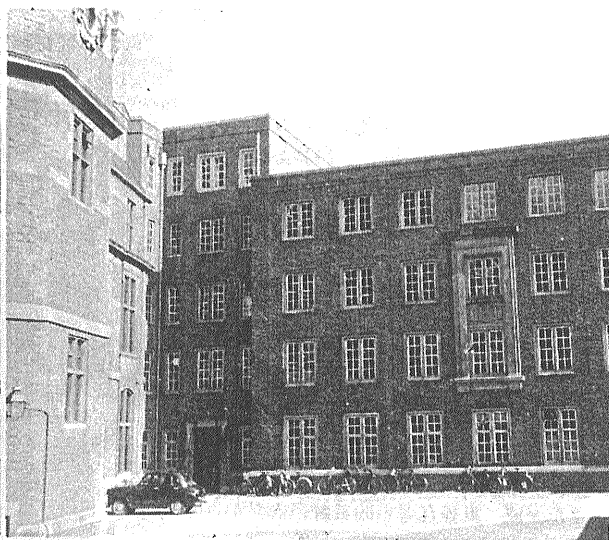
問題に関連して最近とみに電子工学関係で研究されだしてきたので その種の結晶についての研究が特に多かったが また天然の鉱物の場合でも古くから関心をもたれている問題だけあって鉱物学の研究者による発表も数編みられた。鉱物関係の発表としては ウンモの劈開面上へのエピタキシャル成長の程度に対する温度の影響に関する研究 エピタキシャル成長での晶相変化の問題 同じく双晶構造に関する研究などが発表されている。電子工業関係の結晶としては Ge Si B CdS GaAs GaP などの薄膜についての発表が数多くみられた その多くが気相成長をおこなさせたもの ないしは高真空中での蒸着による薄膜についての研究である。また エピタキシャル成長した結晶の形態 組織などの性質と成長条件との関係については 次のようなことがらについての検討がみられた。

- 金属薄膜の成長に対する電場の影響
- 結晶の不完全構造の成長過程におよぼす影響
- 空気中および真空中で劈開した結晶面上での金属のエピタキシャル成長の相違
- 真空中での核形成
- 気相エッチの応用
- GaP-GaAs 固溶体エピタキシャル結晶の均質性
- B の基体上でエピタキシャル成長した B の変態
- 気相成分の影響・気体の流れ方の影響

以上の3セッションの他に雑トピックスのセッションがおかれており34編の発表があった。これは上記のトピックスに包含されないテーマの論文をあつめたもので結晶育成法やメルトからの成長に関する発表がふくまれている。このうち鉱物学的に興味をひかれる論文には次のようなものがある。



向って左 Neuhaus (ドイツ) と Buerger (アメリカ)



IMA の会場になったケンブリッジ大学 岩石学鉱物学教室

- 高温・高圧下での炭酸塩溶液の酸性分画
- 着色水晶の合成
- 赤鉄鉱単結晶の育成 (フラックス法)
- 水熱法で成長させた結晶の形態変化
- 成長過程で発生するストレスについての理論
- 昇華法による Cd の酸化物結晶の育成
- 方解石結晶の双晶の結晶形態におよぼす影響
- 合成方解石の形態と光学性
- ルチル単結晶の育成
- 育成方法の相違によるコランダム結晶完全度の変化
- オートクレープ中の結晶成長条件の解析
- イットリウム・アルミナ・ざくろ石の晶相

一般的にいうと先月号で紹介した ICCG に比べてこのモスクワ・シンポジウムでは 結晶形態 不純物吸着 エピタキシャル成長の3つに主テーマがしぼられていたために 成長機構や成長条件と性質との関係についての発表が多く 単に結晶を育成したという式の発表は少なかったようにみえる。また結晶形態 不純物吸着など 天然の鉱物にとって密接な関係のある問題だけに 鉱物関係の研究者からの発表が ICCG の場合より多かったようにみうけられる。

モスクワ・シンポジウムから約1月おいた9月初旬イギリスのケンブリッジ大学で国際鉱物学連合 (IMA) の第5回総会が開かれた。この際半日ずつ2日にわたって「鉱物における結合力と結晶成長 Bonding Forces and Crystal Growth in Minerals」という標題の討論会がもたれた。都合22編の論文発表があった。標題が示すようにこのシンポジウムでは 結合力および結晶成長という2つの内容をとりあつかい かつ天然の鉱物に限定している点で ACC ICCG モスクワ・シンポジウ

ムなどと異なった特徴をもっている。発表論文の数も少なく 討論も ACC ほど花やかではなかったが 鉱物学の分野でも結晶成長にこれだけの関心がよせられだしていることを示した点や 鉱物に特有の問題点が議論された点で これはこれなりの意義を発揮したシンポジウムであったといえよう。このシンポジウムのコンビーナーになったのはフランス Nancy の A.C.C. のオルガナイザーをした Kern 教授である。

さて 鉱物の結晶中の結合力に関連した論文は5編あり うち純理論が1編 他は X-線 赤外吸収などをつかっている結合の解析である。

Povarennykh の発表によると イオン-共有結合の2成分系鉱物の構造中の個々の原子の結合の相対的な強さは

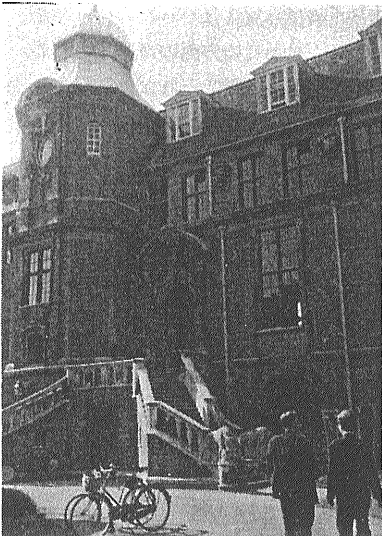
$$\sigma = rk \frac{Wc - Wa}{cd^2} \beta$$

で与えられる。ここで

- r 隣接原子の電子殻間の反発係数
- k 相対原子間の結合の共有部分を考慮にいたった係数
- Wc Wa それぞれ陽イオン 陰イオンの電荷
- c 陽イオンの座標数
- d 原子間距離
- β 化学結合に寄与していない電荷電子の数と状態で規定される 結合を弱める係数

結晶中の異なった結合の数と方向が既知であれば この式を用いての構造の anisodesmicity の程度や結晶学的方向による結合の相対的な強さを知ることができる。

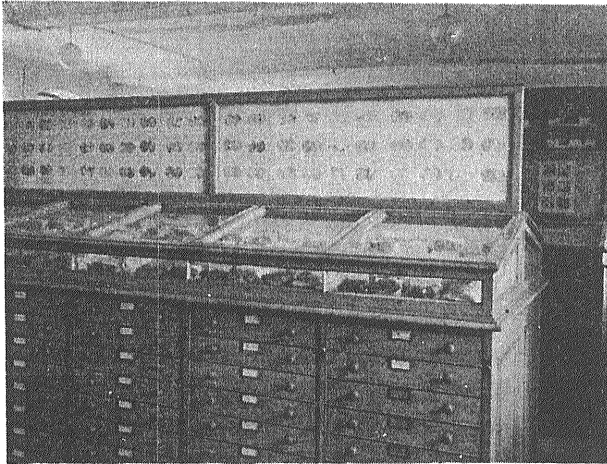
これを利用して結晶の劈開方向や外形を議論しており たとえば層構造をもつウモンのような結晶では(001)に垂直方向で $\sigma=1.00$ 平行方向で $\sigma=0.08$ と方向による



ケンブリッジ大学地質学教室



岩石学 鉱物学教室の鉱物陳列室



岩石学鉱物学教室の標本室 図はすべて Harker の手描きの岩石の顕微鏡スケッチ

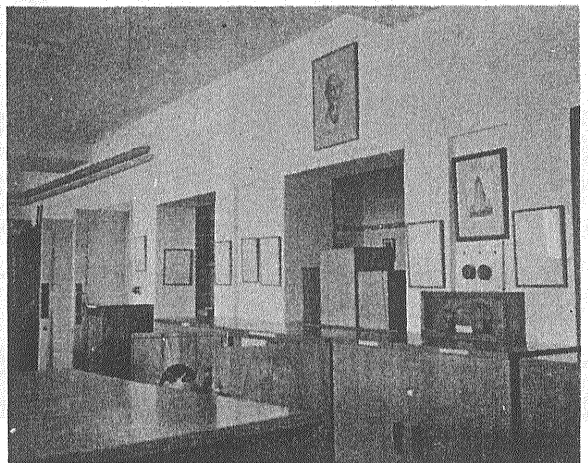
結合の強さの差がはっきりとあらわれてくる。もっともこのような差は計算しなくても明白であり問題ももっと複雑で3次元的な構造をもつ結晶に対する応用であろうが計算結果は余り芳しくないようであった。

Buerger の rhodizite ($\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$) 構造中の Al-原子間の結合に関する発表はモデルをつかっただけのまことにみごとに説明でありまた同時に Donnay や Frondel から激しい反論がだされた点で印象深いものがあった。彼の構造解析によるとこの結晶中で非アルカリの部分は網目構造をもち酸素原子は四面体座標中の Be と B と八面体座標中の Al によって結びつけられているが4個の O 原子が欠如しているため網目構造中に穴がありここにアルカリが入っている。ところで網目構造自身は中性でありかつ Cs 原子も中性であるから結晶全体もイオン化しにくい筈であるがそれにもかかわらずこの結晶はきわめてイオン化しやすい結晶である。この説明として Cs の電子が4個の Al 間の結合に寄与し網目が-1 の電荷をもつようになるためであろうと考えた。これら4個の Al はまとまって6面体の隅8つのうちの4箇所を占め相互間の距離は2.95 Å でこれは金属状態の Al-Al 内の間隔より0.1 Å 大きいだけである。ところが Donnay や Frondel は rhodizite の最近の正確な分析によるとその化学組成は $\text{Cs B}_{11}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}\text{H}_2$ でありしたがって結晶構造自身も Buerger の解析とは異なりイオン化に対する説明も違わずであると反論し両者の間にしばらく激しいやりとりがあった。

他の3編の結合力に関する発表は方法論に主眼をおいたものである。Zemann の発表は偏光赤外吸収を利用して赤外吸収の多色性から鉱物中の OH の分極の方位

について情報をえようとする試みである。藍銅鉱 電気石 トパズ 緑れん石 ダトー石 藍閃石などについて応用を試みている。White and Keester の発表は光学的吸収スペクトルを利用して Mn 鉱物の結合を検討した論文である。吸収スペクトルには可視光領域に5~7本の弱い吸収バンドがありこの解析から結合状態を知った。その結果によると珪酸塩の Mn 鉱物の方が炭酸塩や酸化物の Mn 鉱物よりも共有結合の程度が高いという結論である。Bancroft and Burns の論文は Mossbauer 効果 (γ線共鳴スペクトロスコーピー) の鉱物学への応用に関するものである。Mossbauer 効果とはドイツの若い物理学者 Mossbauer によって1957年に発見されたもので発見後物理の分野では急速に広い研究者によって研究され1種の流行となっていたものでその発見後約10年で鉱物学の分野にも入りだしてきたのかとこの発表を聞きながら面白くおもったものである。

一般的にいうと物理の分野での新しい発見や理論が鉱物学の分野にもとり入れだされてくるのには10年近くの年月が必要のようでこれを早くとりいれた人が流行の尖端を切るようである。ところで Mossbauer 効果の測定からわかることは quadrupole splitting chemical isomer shift および結晶内の内部磁場の量である。前二者から酸化状態 エレクトロンの配置および結晶構造中の Fe の座標対称性をしることができる。この研究では Fe^{+2} および Fe^{+3} をふくむ各種の珪酸塩鉱物の Mossbauer 効果の測定をおこなって Fe イオンのオーダーングを検討しまた結晶構造未知の鉱物中での Fe の位置を推定している。この論文は Mossbauer 効果を鉱物学に導入したはじめての論文であろうがこれを聞きながらそれほどの興奮も覚えなかったというのが私の正直な感想である。私がこの方面の専門外であるためかもしれないが鉱物学の分野でどれだけ生かされ



岩石学鉱物学教室にある岩石薄片の標本室 Harker のコレクションでこの部屋には彼を記念してその名前がつけられている 壁の肖像画は彼

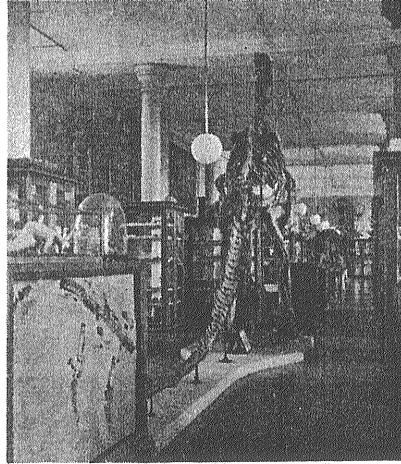
てゆくかの将来性に余り期待がもてなく感じたからであるろう。

結晶成長に関する部分では各種のトピックの論文が発表された。おもなトピックとして 平衡形や成長形の問題 包有物や不純物に関する問題 鉱物の成長機構などがあげられよう。

平衡形に関する発表では2つの注目すべき論文があった。1つはアメリカの Shlichta による Bravais 法則の転位エネルギー的解釈であり 他は Schneer らによる形態的な Fourier 図に関する報告である。前者の発表では 結晶の成長が全てラセン転位を媒介とする渦巻成長によっておこなわれるという考えを前提として 結晶の平衡形に関する Bravais の法則(152号参照 網面密度の最も高い面ほど現実の結晶面として大きく発達する面であるという素朴な考え方)を転位エネルギーの立場から解釈した論文である。彼の解析での基本的な仮定は

- 1) ラセン転位の自由エネルギーは Burgers ベクトルの2乗に比例する
- 2) 最密の格子面ではラセン転位の密度が最低である
- 3) ラセン転位の密度が最低の結晶面はそれに垂直な方向の成長速度がもっともおそい結晶面である
- 4) 成長速度が最もおそい結晶面は現実の結晶面として最も大きく発達する結晶面である

という4条件である。これを前提とすればこれから必然的に Bravais の法則が導きだせる。ここで 1)と4)の条件は自明であり 2)は実験的にも可能性があるが 3)は矛盾をふくんでいる。何故なら Frank 理論ではラセン転位が1本存在すれば結晶成長は十分におこなえるからである。Shlichta はまた 結晶面の成長速度と成長層の階段の高さ その横ひろがりの速度および成長層出現の頻度との関係を検討し その結果から Bravais の法則の転位エネルギー的説明をおこなって



地質学教室の陳列室

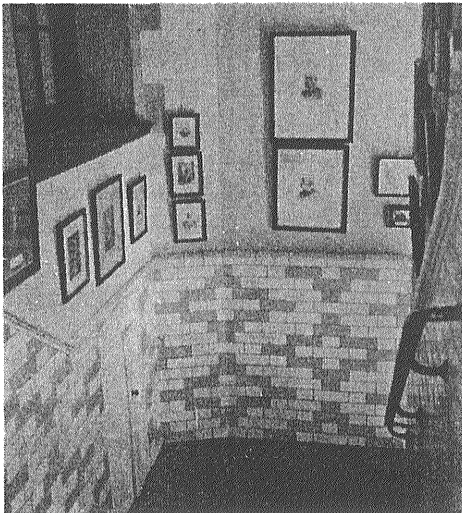
る。ところでこのような解析が果たしてどれだけの意味があるのであろうか? 講演を聞いている最中にはなんとなく新しいことを聞かされているような印象であったが あとでよくよく考えてみると Bravais 法則をおきかえただけで少しも前進をみせていないように思える。

Schneer の論文の前半はロッシェル塩の成長速度の測定で 後半は現実結晶面の優位度とX線的フーリエ図との関係についての従来予期されてもおらず まだ説明も与えることのできない関連についての発表である。結晶の各面がそれぞれ一定の表面エネルギーで特徴づけられるとすれば 各面の集合をその結晶の逆格子点のセットとして考えることができる。各面に相当する各点は一定の重さをもっているわけである。ところで 現実結晶面の天然での出現頻度を上の重さを代表するものとしてつかうと 結晶形態についてのフーリエ合成をすることができ しかもこうして得たフーリエ図は X線回折の濃度を用いてつくったフーリエ図ときわめてよく一致するという Schneer 自身は何故2つのフーリエ図が一致するののかの理由づけができないでおるし またこの一致は 今までのところごく限られた結晶種についてえられただけである。

しかし 結晶構造と結晶の外形との関係づけについて長年にわたって研究している Donnay らにとっては この関連の発見は異常な興味をひきおこしたようである。

この発見がもつ意味はなお将来にゆだねられているといえよう。

これらの結晶の平衡形に関する研究をもとにして現実結晶の晶相を論じたのに Hartman のルチル型結晶について発表がある。その手法は先々月号で詳述したと同じ方法である。彼の P.B.C. ベクトルの解析によると



岩石学・鉱物学教室の階段には有名な鉱物学者の肖像が陳列してある



地質学教室の
陳列室

ルチル型結晶のF面は {110} と {101} でP.B.C. ベクトルは $\langle 001 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ である。S面は {100} K面は {111} と {001} である。しかし天然や人工の結晶にはしばしばS面やK面である {100} や {111} があらわれる。先々月号でのべたような手法で解析すると水分子や Fe^{+++} Si^{++++} のイオンが吸着することによって新しいP.B.C. ベクトルが $\langle 100 \rangle$ ないし $\langle 101 \rangle$ 方向にでき その結果KやS面であった {100} や {111} 面がF面に転化し大きく発達するようになるというのである。

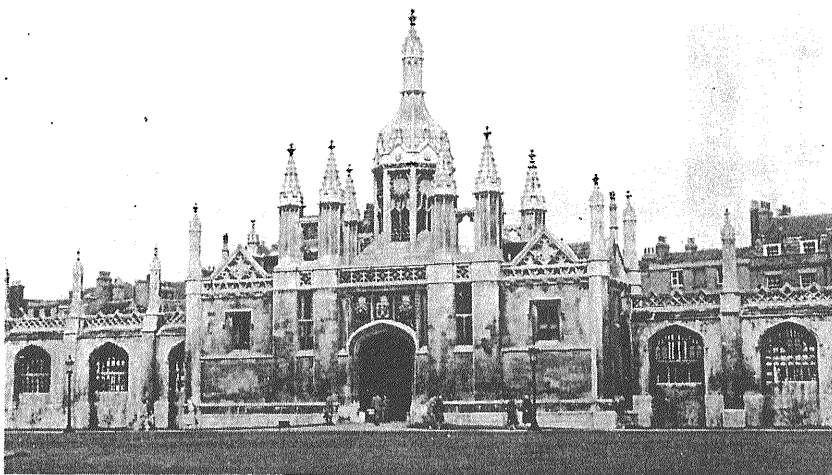
一方 実際の結晶成長機構の解析をもとにして現実結晶の晶相を考察した論文に 私が発表した水晶および黄鉄鉱の macro および micro-morphology についての研究がある。ここで macro-morphology とは結晶の外形のこと micro-morphology とは結晶面上にみとめられる成長層の形態のことである。

水晶では天然の結晶 種子をつかった人工結晶 自然発生的に成長した人工結晶での表面構造の比較研究から結晶成長機構を解析し それをもとに水晶がなぜ柱状の結晶になり ポジティブのR面の方がネガティブのR面よりも大きくなるかを考察した。黄鉄鉱では {100} {111} {210} 面の表面構造の比較から成長層は主として {100} 面上で発達し {111} {210} 上の成長は基本的には {100} 面上の成長層の種のつみ重なりによってつくられることを示し かつ {100} 面上の成長層の形態は晶相の種類に応じて変化するが {111} {210} ではほとんど一定の形態をもつことを示した。またブルガリアの Kostov は晶相の記述に構造的成因的な意味をふくめた記号をつかうように提案した論文を発表した。この表示法で晶相に対する過飽和度 温度 不純物などの影響が表示できるというのが彼の提案趣旨である。

鉱物の結晶成長機構に関する研究には ダイヤモンドの結晶成長についての Gielisse の発表がある。ここで主として取りあつた問題は人工ダイヤモンド結晶の晶相と圧力・温度・系の化学組成との関係である。またボレン (BC) についても同様の検討をおこなっている。フランスの Poty は La Gardette 産の板状の水晶の結晶にX線照射をおこなって内部の累帯構造をだしそれから成長過程での晶相の変化 各累帯内での不純物分布をしらべ かつ液体包有物をつかって成長プロセスでの温度変化をしらべた。

Krez は Quebec 産のマーブル中のキンウンモの結晶の粒度分析 表面構造の研究をおこない この鉱物の成長が (001) 面の層成長によっておこなわれたことを示した。Banfield and Seager は方鉛鉱のリネージ構造 機械的的双晶 表面構造などの比較研究を発表した。

包有物についての研究3編中 2編はダイヤモンドに関するものである。Harris はダイヤモンド中の包有鉱物 (オリビン ざくろ石 エンスタタイト ジルコン) の形態 成分 ダイヤモンドとの方位関係を調べ オリビンやエンスタタイトの包有結晶の多くがダイヤモンドと形態的に一定の関係にあることを示した。ざくろ石の場合その [100] 方向とダイヤモンドの [100] 方向は 10° 以内にある。Henriques はダイヤモンド中のオリビン包有物の格子常数を決

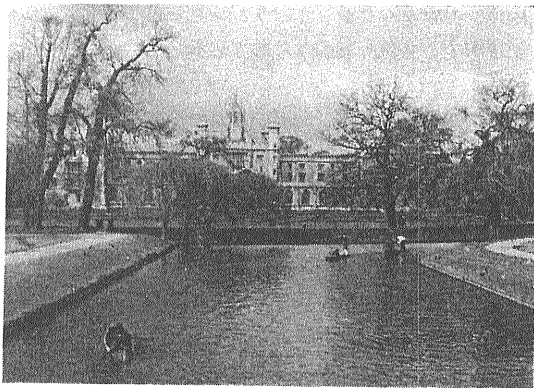


カレッジ (学寮) の1つ 出席者の大半はこの種のカレッジに宿泊した

定し 他の産状のオリピンの値と比較しているが 特別の差異はみいだされていない。 Preisinger らは鉍物中の微細な気相包有物を真空中で加熱してとりだし これを直結した質量分析計で測定して成分をだす試みを行っている。 水晶と長石の場合 気相包有物が同時生成かどうかの区別をつけることが可能であり かつそれから成因を明らかにすることができるそうであるが まだ緒についたばかりの研究のようである。

不純物に関する研究には3編の発表があった Tatarsky らは屈折計を利用して天然および人工水晶の薄板の微小部分の屈折率を連続的に精密に測定した。 天然水晶では1結晶内での屈折率変化は $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ とごくわずかであるが人工水晶では時に $30 \sim 40 \times 10^{-5}$ とかなり大きな変化を示す。 この変化は水晶中の不純物 Al Na Ge などによるものである。 Frank-Kamenetzky らは 同様天然および人工水晶多数の格子常数を精密に測定し その結果から四面体位置にある Si をおきかえた Al は Co の値を増加させ 水晶の構造中のトンネルを占める Na Ga Mg Feなどは a. をわずかに増加させると結論した。 また Neuhaus らのボン大学の研究者は各種の色の天然螢石 1- 2- 3- 価の陽イオンや 稀土類の酸化物をドーピング (doped 不純物を入れた) した人工の螢石およびこれらをX線処理した試料について定性・定量分光分析 吸収・発光スペクトル分析 ルミネッセンススペクトル分析などをおこない 色と不純物との関係をしらべた。 緑色の天然螢石は Sm^{++} の吸収スペクトルを示し 黄色は 未知の化合物に由来するエレクトロン バンド・スペクトルを示し 青 赤 紫色のものは非着色不純物 (KF NaF YF_3 など) をいれて合成した人工螢石をX線処理したときにえられるスペクトルと類似の吸収スペクトルを示す。 ウラニウムのイオンは着色に影響を与えず 紫色の螢光を発する天然螢石は Eu^{++} の吸収およびルミネッセンス・スペクトルを示すそうである。

鉍床の成因と結晶の成長をむすびつけた研究に Radkevitch による複雑非鉄金属鉍床 (北コーカサスの中の Tators) 中の硫化鉍物の形態に関する発表がある。 この鉍床では硫化鉍物の多くが樹枝状-骸晶状

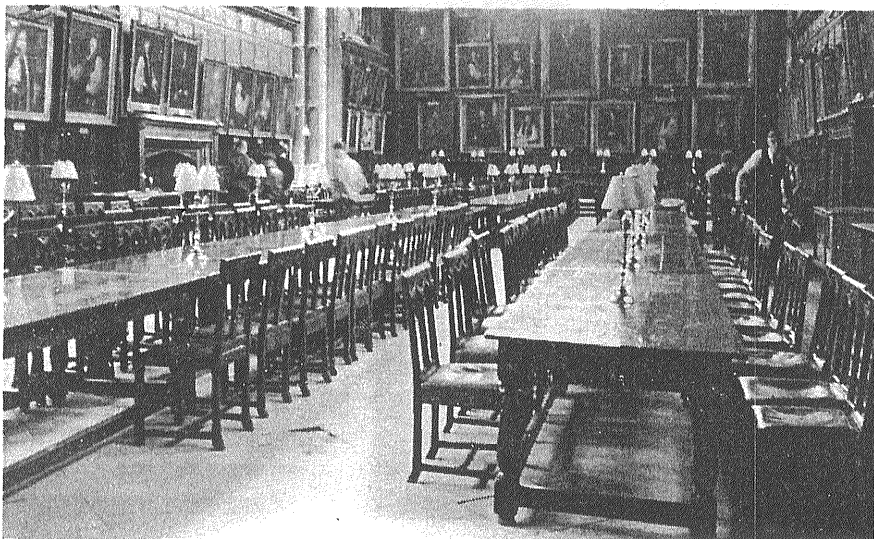


カレッジの裏庭に流れるケム川の支流 パンニング (船こぎ) が盛んである

結晶として産する。 たとえば方鉛鉍 閃亜鉛鉍などにその例がみられる。 それらの成因について論じ 特に方鉛鉍の樹枝状-骸晶状結晶の形成と閃亜鉛鉍中の置換不純物の濃度との関係を論じている。

最後の発表は Nancy の Bienfait と Kern による結晶成長に対する張力の影響に関する理論的・実験的研究である。 化学反応によって別の相に転移しつつある結晶に対して張力を加えると 新しい相の結晶の形態はこの張力の場の方向性に著しく影響をうける。 核発生の活性化エネルギーも同じような影響をうける。 したがって張力の場の中で成長する新しい相の結晶は張力の場と結晶の方位との相関に応じた組織をもつようになるであろう。 ここで関与してくるファクターは相転移のプロセスでの分子量変化 ΔV の大きさとサイン 張力の場の主軸のサインと極性である。

張力が負の場合 つまりポジティブの加圧の場合 結晶の平衡形は $\Delta V < 0$ の場合には張力の場に垂直な面が発達し $\Delta V > 0$ つまり張力の場かポジティブの場合



カレッジの食堂 まわりにカレッジ出身の著名人の肖像画が飾られている

には この逆になる というのが理論的な予想で これを証明する実験もおこなわれている。

以上が IMA でのシンポジウムで発表された全論文の紹介であるが 正直いって結晶成長機構に関する研究は鉱物学の分野ではまだ高いレベルには達していないというのが一般的印象である。Schlichta Schneer Hartman Bienfait などの平衡形や成長形に関する研究が 他の結晶成長に関する国際会議での発表に比べて高いレベルにあり かつこのシンポジウムの特色をなしているように思えるが その他の発表は残念ながらそこまでのレベルに達しているとは思えない。鉱物の分野 とくにソ連の鉱物学では たとえば Grigoriev の *Ontogeny of Minerals* 鉱物発生学という著作に例がみられるように 素朴ではあるがきわめて鉱物学的な特色にみちた 結晶成長の研究があり かつソ連からの発表も多かったにもかかわらず そのような特色を示す研究の発表が少なかったのは残念である。しかし IMA でのシンポジウム・テーマとして『結晶成長』がとりあげられたこと自身をなぐさめとして 鉱物学の分野での結晶成長の研究の今後の発展を期待することにしよう。

3回の長さにわたって 1965 66年の2年間にひらかれた結晶成長に関する国際会議の内容を紹介してきた。これらの会議で発表された論文のほとんどについて 短い紹介をおこなったわけである。そのため直接の関心のない人々にとっては読みにくく 興味のわかない文章になってしまったかも知れない。このような紹介をお



バン ニ ン グ

こなうことによって意図したものは 結晶成長に関する研究の現状 問題点がどこにあるかの概観をおこなうことであった。個々の論文を紹介しながら 問題点がある場合には適当なコメントをはさんでおいたので 問題の所在はある程度認識していただけたことと思う。しかし 通読して問題点をくみとって頂くことを結晶成長に関心の薄い方々に要求することは無理であろう。そこで最後に簡単なまとめを試みてみることにする。

最近出版された本に “The Art and Science of Growing Crystals 結晶成長の芸術と科学” という標題の単行本がある。アメリカの Gilman が編集し 主としてアメリカで結晶成長の研究にたづさわっている20数人の研究者が分担して書いた本で たいへんな好評で迎え入れられた。内容がしっかりしてかつ親切に書かれていることはいうまでもないが この本の標題ほど結晶成長研究の現状をうまく表現しているものはない。

結晶成長に対して人間が関心をもちだしたのは 人間が塩や蔗糖や硝石などを精製するようになってからであろう。これらをつくる際 微妙な条件の変化で製品の質が著しく違ってくる。その微妙な条件をコントロールして良い製品をつくってゆくためには いわゆるコツが必要であろう。むかしはこのコツを家伝のものとしていた したがって結晶の育成は一種の芸術であったわけである。この状態は 各種の工業分野で結晶づくりがおこなわれている現在でも それほど変わっていない。同じ結晶を同じような条件でつくっても よい結晶をつくる人とそうでない人とがいる。それがつくった結晶の質にひびいていた バイエルのアスピリンなどはそのよい例であった。もちろん 現在ではすべての結晶種の育成がそのような状態にいるわけではない。完全にコントロールして意のままに目的とする性質をもった結晶をつくることのできる結晶種もある。しかし コントロールしきれないものが多いことも事実である。結晶関係の研究所に 結晶づくりの神様と呼ばれているような人がいるのはこの間の事情を物語っているであろう。たとえば Bell Telephone の研究所の Remeika などはその代表的な人物である。

したがって 結晶成長の研究には 依然として芸術の部分が残っている。一部は工学や技術に移行した状態にまで達しているとはいえ 芸術は依然として残っているのである。この状態から脱却して 結晶づくりを工学から科学のレベルまで高めてゆくためには 結晶がどのようにして成長してゆくかの機構を明らかにし 結晶

の成長条件と結晶の性質との関連をはっきりさせることが必要である。すなわち結晶成長機構に関する研究が進められねばならない。結晶をつくることとその機構をしらべることが車の両輪として進展してゆくことが望ましいわけである。過去2年間にひらかれた結晶成長に関する国際会議の発表論文をみるとこういう方法でこういう結晶をつくったといういわば芸術か技術の分野での研究が依然として多いが結晶成長機構を明らかにすることを直接の目的とした発表が一昔前に比べるとはるかに多くなっている。工業分野での結晶成長の研究に対する要請が強くなったことの必然的な結果として結晶成長機構の研究が諸所で精力的に進められるようになったのであろう。まことに慶賀すべきことである。これらの会議が出发点となって成長機構に関する研究結晶成長の科学がより一層進展してゆき結晶成長が芸術から科学へと発展してゆくことを期待したい。

ところで結晶成長機構に関する研究に関連してこれらの国際会議を通じて浮び上がった問題点にはどのようなものがあるか？ まず結晶成長の前段階である核形成の機構については理論・実験ともにわかっていないことが余りにも多くしかもこれに関する研究が少ないことに気がつくたことと思う。核形成の機構はまだ神話の段階であるといってもよい位である。もっともA.C.C.でのChernovやChakraverty ICGCのNielson IUCrのkaischewなどの発表にみられるようにわずかずつでも前進をみせていることも確かである。ついで個々の相からの結晶成長の機構の相違を問題点としてあげることができよう。結晶成長と1口にいてもこれには非常に広範囲の多くの問題がふくまれているしまた成長機構自身も異なった物質異なった相によって異なっておりすべてを一律にはとりあつかいきれない。もっとも簡単な相である気相からの成長機構については定性的にはFrankの渦巻成長理論ではカバーしきれそうであるが過飽和度と成長速度に関する実験でFrank理論と矛盾した結果をえている人もいる。溶液相からの成長ではFrank理論を完全にサポートする $R(\rho)$ 関係を精密にだしたBennemaの実験が高く評価されるがFrank理論のみで全てを割り切ることはできそうもない。 $R(\rho)$ 関係の正確な樹立と表面構造との関連をはかる必要があろう。メルトからの成長機構については最も多くの理論的・実験的研究がつみ重ねられているにもかかわらず気相からの成長に対するFrank理論に比較できるような統一的な理論の出現は将来にゆだねられた課題のようにみえる。

ところでこれらの各相からの成長について結晶成長

速度と過飽和度 過冷却度などの成長条件との関係についてのカイネティックな実験が少しずつでも着実にこなわれている。この種の実験がもっとすすめられるべきであろう。ただこれらの実験と数オングストロームの精度での表面構造の研究や内部の格子欠陥の分布の研究とがむすびつけられることが望ましい。

以上ことに気相 溶液相からの成長でFrank理論が適用できる範囲は低過飽和度下の四周完全な結晶の成長に対してである。高過飽和度下の急速成長の場合とる樹枝状 骸晶状結晶などの成長機構については結晶面上での過飽和度分布と関連させて低過飽和度下の結晶成長との相互関係が理論的にはかなりはつきりしてきている。球晶の成長機構については高分子 鉱物の両分野で研究が進められている。ひげ結晶の成長機構としてはV-L-S機構の研究が近來のヒットであろう。少なくともこの種のひげ結晶の形成機構は確立されたということができる。しかしその他のタイプのひげ結晶については様々な理論がだされておられ確立した解釈は生れていないというのか正直な現状であろう。

成長過程での包有物のとりこみや不純物の吸着 格子欠陥形成 結晶中でのそれらの分布や構造に関する研究が急速にふえてきたのがこの2年間にもたれた国際会議にあらわれた1つの特徴である。これは金属の単結晶やエレクトロニクス用の単結晶づくりでさし迫った問題であるために研究が急速に進められたのが理由の1つであるが同時にこれら以外の結晶成長にと



クイーンズカレッジの裏手にある木橋

っても基本的に重要な問題である。メルト相以外の成長の場合の不純物吸着に関しては Chernov の理論的なとりあつかいが今後の指導理念になるであろう。実験的には成長中の結晶表面における吸着分子の構造や吸着場所を明らかにすることが今後の研究課題になる。それを明らかにする各種の方法が最近急速にのびてきている。また液相と固相での不純物の分配や固相中での偏折結晶中での格子欠陥の分布を明らかにする実験的研究が進められる必要がある。結晶の形態は古くして新しい問題である。平衡形についての各種の理論がだされているがその多くはステイックな考え方にたっている。その考え方を基準とし

てカイネティックな問題である現実結晶の成長形(晶相)を解析しようとする研究が Hartman Kern を中心として盛んに進められており不純物吸着の晶相に与える影響に関する限りかなり成功をみている。しかし一方でカイネティックな結晶成長機構を足場にして晶相の問題を考える試みははじめられだしてもおりたとえば Mason らによる氷の結晶についての研究があげられよう。私自身どちらかという後者の立場の方に将来性をみている。この種の問題は鉱物学地質学の分野でも研究を促進すべき問題であり研究対象を豊富にもっているのである。

(筆者は鉱床部鉱石課長)

早川・中村両技官ら 科学技術庁官賞授与される

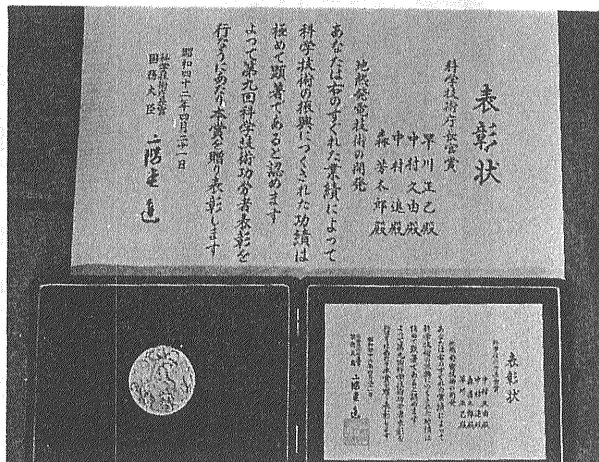
科学技術庁では毎年わが国の科学技術水準の向上に顕著な功績をあげた者に対して科学技術長官賞を贈って科学技術功労者の表彰を行ないその功績をたたえている。本年はその第9回目に当り10件19名がえらばれ去る4月21日東京平河町の全共連ビルで二階堂科学技術庁長官から賞状と銀メダルが授与された。

受賞テーマとしては自動列車停止装置(ATIS)の開発(国鉄関係者4名)宇宙通信用メーザ装置の開発小型VTR(ビデオ・テープ・レコーダ)の開発超小型電子計算機の開発等と共に地熱発電技術の開発があげられた。

地熱発電技術の開発の受賞者は地質調査所物理探査



科学技術庁官賞をうけた 右から 森(東化工) 早川部長 中村(東化工) 中村課長のみなさん 部長早川正巳技官 同応用地質部環境地質課長中村久由技官および東化工(株)の中村進 同森芳太郎の諸氏である。



賞状(左)と銀メダル