

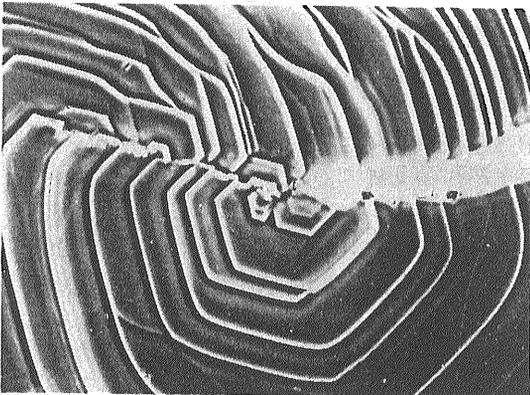
結晶成長の 国際会議①

砂川 一郎

分野の仕事と思いがちの人が地学関係の研究者の間には多いかも知れないが 上の3つの結晶成長に関する国際会議のいずれにも 多数の鉱物学者が積極的に参加している事実をみると 鉱物学の分野でも結晶成長に関する関心が急速に高まってきていることがおわかりいただけると思う。 私はこの3つの会議のうちボストンの IC CG とケンブリッジの IMA の両方に参加した。 また昨年フランスのナンシー市郊外で開催されたフランス国立研究センター (C.N.R.S.) 主催の「成長中の結晶上への吸着現象」に関する国際コロキウム Colloques Internationaux du Adsorption et Croissance Cristalline (A.C.C.) にもフランス政府の招へいで参加することができた。 1965 66年の2年間に3つの結晶成長に関する会議に参加できたわけであるので この際 この2年間に開かれた都合4つの国際会議についてまとめて報告し 結晶成長に関する研究が現在どのような段階に到達しており なにが問題にされているかを展望してみることにする。

結晶成長機構の科学的な研究は まず結晶の規則正しい外形に説明を与えようとする試みからはじめられた。 これには2つの流れがある。 第1は 結晶中の原子の規則正しい配列から結晶の幾何学的な外形を説明しようとする方向である。 フランスの Bravais からはじまって (Bravais の法則——格子点密度の最も高い面が実際の結晶面として最もよく発達するという法則) これを修正する Donnay-Harker の法則 (Bravais の法則では14並進格子しか考慮にいれていなかったの でこれに映進面 旋回軸の要素をいれて結晶面の優位度を修正した) Donnay による上記法則の第2拡張 さらにはオランダの Hartman による P.B.C. ベクトルの考えにまで至っている。 第2は熱力学的に結晶の規則正しい外形を説明しようとする試みで Curie, Wulff, Gibbs などの研究がある。 ここでは 結晶が成長しようとする際 その結晶面の表面エネルギーの総和が最小になるような外形をとるという考えが基本になっている。

Curie Wulff たちの熱力学的な考えの発展を 結晶成長機構に関する研究の第1期とすると 第2期は1922年におこなわれた Volmer による Hg の結晶成長に関する



炭化硅素上のラセン転位線にそってできた渦巻 位相差顕微鏡 ×110

1966年は結晶成長に関する国際会議オンパレードの年であった。 まず6月20日から24日までの間 アメリカ・ボストン市で第1回結晶成長国際会議 1st International Conference on Crystal Growth (ICCG) が開催され 600人近い研究者が全世界から集って170余篇の論文が発表された。 これにひきつづいて7月下旬にソ連邦モスクワ市で開かれた国際結晶学ユニオン International Union of Crystallography (I.U. Cr.) の総会ではとくに3日間の日程をさいて結晶成長に関する討論会をもち 130編余の論文が発表された。 さらに1月おきてイギリス・ケンブリッジ市で開催された国際鉱物学連合 International Mineralogical Association (IMA) 第5回総会でも結晶成長および結晶中の結合に関する討論会がもたれた。 1年の間に世界の各地で 3つも結晶成長に関する国際会議ないしは 国際的な討論会がもたれたという例は 過去にはまったくなかった現象である。 それだけ 結晶成長に関する関心が急速に高まってきている証拠であろう。 しかも それぞれの会議はみな多少なりとも異なった特長をもっている。 ボストンの ICCG は固体物理学者が中心になって組織されたとはいえ 集った研究者は物理学者 化学者 鉱物学者をはじめとして 応用物理 化学工学 窯業 電子工学などの技術者までふくみ 発表された論文も結晶成長機構に関する理論から単結晶育成法にまでわたっていた。 この意味ではICCG は結晶成長に関するもっとも総括的な国際会議であったといえよう。 モスクワの IUCr で開かれた討論会は 物理 化学 鉱物などの分野での結晶学者が中心となったもので 結晶学におけるソ連のお家芸である結晶成長の研究を特別の討論会テーマとしてえらんだわけである。 一方ケンブリッジの IMA でもたれた討論会では テーマを天然の鉱物の結晶成長に限定した点で特色がある。 結晶成長といえは 物理や化学の

研究から開始されたといえよう。Volmer は気相から Hg を成長させる際 2 次元的な層が結晶面上をひろがることを干涉現象を利用して観察し これから結晶表面に吸着した分子が表面をある距離移動しうることに着目した。Curie Wulff たちの考えでは 結晶成長は 核を中心とした分子の 3 次元的な堆積によって行なわれるというプロセスが基本になっていたが 彼の Hg についての観察は この基本的な概念をうちやぶる端緒となった点で 1 時期を画する意味がある。Volmer の研究を出発点として ドイツにいた物理学者の Stranski や Kossel たちは いわゆる層成長説 Layer growth theory を理論的に発展させた。結晶成長機構に関するはじめての原子論的な説明であった。1920年代末のことである。この時期までには結晶成長機構の研究は物理や化学あるいは鉱物学の分野で細々と続けられていたにすぎない。

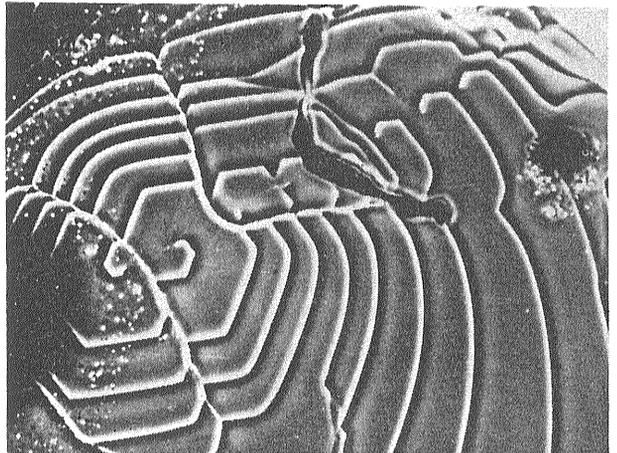
やがて第 2 次世界大戦に突入する。大戦期間中の結晶に対する要求は日まじに強くなった。電波兵器関係の素材として ADP や水晶の合成が強力に進められ 結晶が真空管にとってかわりつつあった電子工学分野での結晶づくりも盛になった。こうした経験の総まとめをする意味で 1948 年イギリスの Bristol 市で 結晶成長の研究にとっては歴史的な意味をもち かつこの種の国際的な会議としては最初のものである「結晶成長」討論会が Faraday Society によって開催された。Mott の Introductory Lecture を皮切りに 理論 実験 合成法などに関する数多くの論文が発表されたが その中でもこの会議を歴史的なものにした 1 つの発表があった。

いうまでもなく Frank による渦巻成長説 Spiral Growth Theory の発表である。第 2 期の発足から約 20 年を経過していた。そしてこの会議こそ 結晶成長機構の研究史上 輝かしい第 3 期時代の出発点であったということができよう。

Volmer, Stranski, Kossel たちの層成長説の骨子は結晶成長が核を中心とした 3 次元的な分子の堆積によっておこなわれるのではなく 2 次元的な成長層のひろがりや積み重なりによっておこなわれるという点である。ここで一たん成長層が完成されたのち その上に次の成長層がつくられるため 2 次元的な核が形成されるという仮定がおかれている。この仮定には実は著しい自己矛盾がふくまれている。この矛盾をついたのが まず Burton, Cabrera, Frank の 3 人による 2 次元核形成に必要な過飽和度の計算である。計算結果によると気相からの成長の場合 2 次元核形成には少なくとも 25~50% の高い過飽和度が必要であることがわかった。しかし 現実の結晶成長は 1% 以下という低い過飽和度下で

も自由におこなわれている。理論と実験とのこの著しいギャップを埋めるために あらゆる可能性を検討した上で Frank が到達した結論はラセン転位の導入である。ラセン転位によって成長中の結晶面上に露出した刃状の階段を出発点として結晶成長がおこなわれると 成長層はラセン階段状にひろがり 優先的に結晶成長がおこなわれる場所である階段が無限に結晶面に供給される。そのためたとえ低い過飽和度下でも 過飽和条件が存在するかぎり成長は無限に継続するであろうというのが彼の理論の骨子である。Frank がこの理論を発表した当座 賛否両論があり 賛成する人々でも理論の実証にはなお長い歳月が必要であろうと考える人が多かった。しかし 現実には まもなく Frank の理論を実証する観察が続々と発表されていったのである。この時からほぼ 20 年近くたっている現在 なお Frank 理論をのりこえる新しい理論はあらわれていない。Frank という 1 人の天才が過去 20 年間に完全にリードしてきたといっても過言ではないのである。Frank のこの理論が発表されたことによって Bristol における Faraday Society の結晶成長討論会は歴史的なものとなった。Stranski Kossel が結晶成長機構に原子論的な理論をはじめて提出してから約 20 年 Frank はよりダイナミックな理論を提出し 結晶成長研究に新しい時期を発足させたわけである。

Faraday Society の討論会から約 10 年の間には結晶成長に関する理論的・実験的な研究がそれ以前に比べてはるかに広い範囲や分野で より精力的に進められた。Frank 理論の実証である渦巻成長層の観察が多種類の結晶で報告され その形態と結晶構造や成長条件との関連づけも試みられた。ことに SiC・ウンモ・CdI₂・グラフアイトなどの層状構造をもつ結晶に広くみとめられるポリタイプ (Polytype Polytypism) の形成機構が Frank 自身によって渦巻成長説の上にならって説明されたのは特



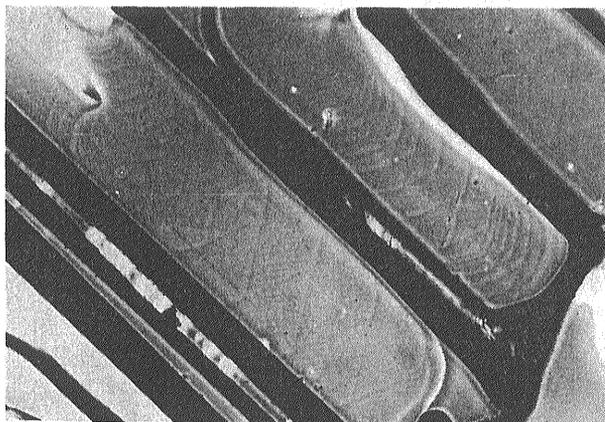
炭化珪素の結晶の (0001) 面上の渦巻 位相差顕微鏡 ×170

筆に価する。一方高分子化合物の稀薄溶液から成長させた結晶面上に渦巻模様が発見され それを端緒として高分子化合物の構造に関する理解が深まった。また理論的な値に近い機械的強度をもつ結晶としてひげ結晶 whisker に深い関心がよせ集められ その形成機構に関するいくつかの理論が Frank をふくむ数人の理論や実験家によって提出されだしてきた。こうした情勢にかんがみて アメリカのゼネラルエレクトリック社の研究所とケンブリッジ空軍研究所がスポンサーになり 世界各国から結晶成長の研究者63人を招へいして 1958年8月ニューヨーク市郊外の Cooperstown で「結晶の成長および完全さ」に関する国際討論会がもたれた。この討論会で発表された論文と討論は「Growth and Perfection of Crystals」という標題の大冊にまとめられ 1948年以後の成果を集大成したという意味で現在なお貴重な文献になっている。

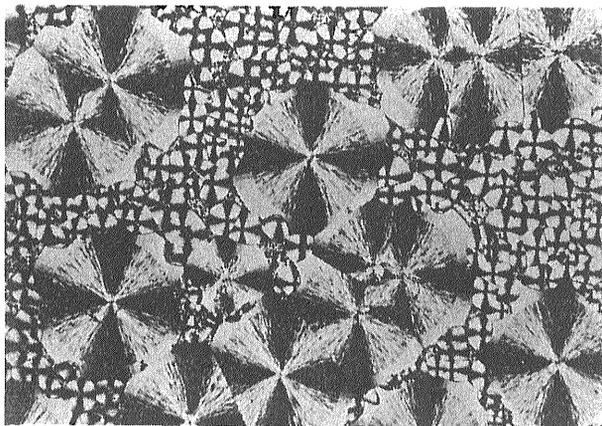
Cooperstown の会議では ひげ結晶の成長機構に関する過去の研究がまとめられ 新しいいくつかの理論が提出された点 高分子結晶や球晶の成長機構がだされた点で重要な会議ではあったが もう1つ結晶成長一般に

とって重要な理論が Frank によって発表された。専門家が現在 Bunching theory と呼んでいる理論である。Stranski, Kossel による層成長説でも Frank による渦巻成長説でも 成長層は単分子層の厚さをもつと仮定している。しかし現実の結晶面上には数百〜数千オングストロームの厚さの成長層が発達する。事実 通常の顕微鏡下で観察できる成長層は ほとんどこの種の成長層で数十〜数百分子層の厚さをもっている。このような厚い成長層がなぜできるのかについての説明はこの会議まで与えられていなかったわけである。

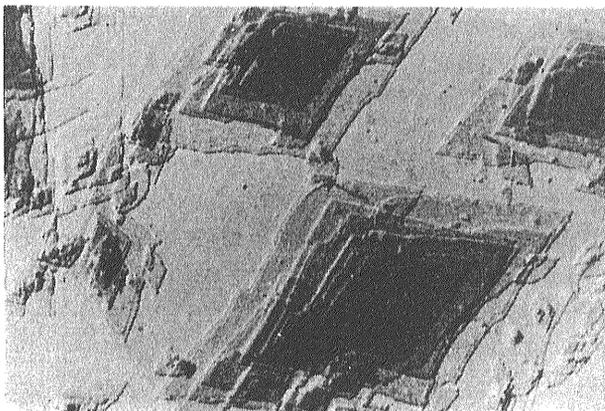
Frank は厚い成長層の形成機構を説明するにあたってハイウエーを走る自動車の流れをとりあつかう Lighthill-Whitham の理論を適用した。いまA点から同じ時間間隔でバスが次々に出発したとする。途中のバス停での乗降に要する時間がすべてのバスについて一定であるとすれば バスは定常の間隔でハイウエー上を走り交通の渋滞は起こらない。しかし先行するバスのバス停における乗降の時間が他より長いと 次にくるバスはやがて先行のバスに追いつき2台重なってしまい スピードがおちるであろう。このような渋滞が起こると 次



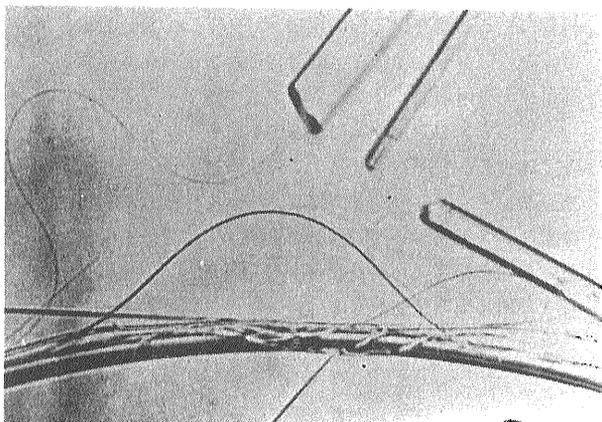
Magnetoplumbite (0001) 上の渦巻のあやおり模様 位相差×125 この種の模様を解析からポリタイプの形成機構についての Frank の新しい説明がだされた



高分子の球晶 ((Growth & Perfection of Crystalsより) 約×25



ポリエチレン単結晶の電子顕微鏡写真 (Kellkr) 約×10,000



ハイドロキノンのひげ結晶 (Gordon 1957) 約×90

々に後続のパスがおいついて渋滞は一層ひどくなる。パスはラセン転位から次々にくりだされる1枚1枚の渦巻成長層である。成長条件が一樣であれば1枚1枚の渦巻成長層は定常間隔でひろがってゆくはずである。しかし 先行の渦巻成長層に不純物の吸着などが起こってその前進速度を遅緩させると後続の渦巻成長層はたちまちこれに追いついて2枚の厚さをもった成長層を形成するであろう。この層の前進速度は単位の厚さの成長層の前進速度よりゆるやかであるから 後続の成長層は次々に追いついて成長層の厚さを一層厚化するであろう。このようにして単位の厚さの成長層が束ねあって (bunching) 厚い成長層が形成され その形成には成長層の階段への不純物の吸着が重要な働きをするであろうというのが Frank の Bunching theory である。この説は定性的に書けば上のようであるが 実際にはきわめて数学的なりあつかいをした説である。Bunching theory は厚い成長層の形成機構に対して明快な説明を与えた点および不純物吸着の重要性を示唆した点で 渦巻成長説以後にあらわれた最も重要な理論であるが 新しい時期を画するほどのものではない。

Bristol Cooperstown の两会議とも西欧圏でもたれた国際的な規模の会議であったが 一方でソ連圏でもソ連圏内の研究者を集結した結晶成長に関する討論会がモスクワの科学アカデミー所属結晶学研究所長の Shubnikov を中心として1956年以後現在まで4回もたれている。その結果は Proceedings としてまとめられ 英訳本が "Growth of Crystals" Vol. 1 2 3 4 として Consultant Bureau から出版されている。Fersman 以後の成因的鉱物学のソ連の伝統や Shoefries をはじめとするソ連結晶学の伝統 エレクトロニクスをはじめとする結晶工学への国家的な要請などがあいまって 結晶成長の研究はソ連結晶学のお家芸の1つになっている。結晶成長に関する研究は理論・実験・応用ともに非常に活発であり 奨励されている。たとえば Shubnikov が「ソ連邦共産党第8回大会に際しソ連邦結晶学の将来の課題」という標題でソ連の結晶学会誌 *Cristallografia* に発表している論文の中で 結晶成長機構に関する研究の精力的な発展を強調している例にみられるとおりである。この標題自身は政治的な臭気をつよい嫌味な題であるが内容は将来をよく見透した必続に値する論文である。また ソ連の結晶学者に会うとよく 渦巻成長説は Frank が発表する以前にソ連の研究者が発表していたというソ連特有のプライオリティー主張を聞かされる。事実はどうであったか私はつまびらかには知らないが こんな主張をするところにもソ連邦の結晶成長の研究に対する



bunching の1例 赤鉄鉱 (0001) 面 位相差 $\times 100$

線の白さが強いほど厚い成長層 薄い渦巻成長層が束ねあって厚い成長層ができる様子がよくわかる

自負がうかがえよう。ところで この4回の討論会でも多数の論文が発表されたが 1時期を画するほどの新しい理論は生れてこなかったように思える。しかしそれへの胎動が感じられないわけではない。たとえば若い理論家 Chernov が次々に発表した 成長中の結晶上への不純物吸着の理論的なりあつかいなどはそれに相当しよう。不純物吸着が結晶成長にとってしばしば決定的な役割を果たすことは たとえば 微量不純物の存在によって結晶の外形が著しく変わる現象などによって古くから知られていたが 原子論的なりあつかいはなされていなかった。Frank の Bunching theory で原子論的に考慮されたとはいえ 十分に明らかにされたわけではなかった。Chernovはこの問題を本格的にとりあげて検討した。その結果は実は次にのべる Nancy における ACC 国際コロキウムでまとめて発表され さらにここで新しい結晶成長理論が Chernov によって発表されたので 次にまとめてやや詳しくのべることにする。その前に Nancy 大学の鉱物学結晶学教室の Kern 教授を中心とする研究動向について少しふれておきたい。

Kern を中心とするフランス学派は「不純物吸着による結晶の外形の変化」という いわば古典的な問題を再びとりあげ 近代的な手法をつかって精力的に研究を進めて来ていた。NaCl, KCl, 明ばんなどの系について系の過飽和度 不純物濃度に対応する晶相の変化図 (形態図 Morphodrome と呼ぶ) を作製するという仕事を系統的に行っていたのである。これらの実験的な研究のバックをなしていたのは 第1期の項でも少しふれた Hartman の P.B.C. ベクトルの考えである。Hartman は結晶構造中での結合鎖を解析し 結合鎖の方向を P.B.C. ベクトル (Periodic Bond Chain Vector) と呼んだ。

彼の考えによると P.B.C.ベクトルを2本以上ふくむ結晶面は成長層がつけ加わることによって成長する結晶面で 現実の結晶面としても もっとも優位度が高く 大きく発達する結晶面である。これをF面 (Flat face) と呼ぶ。P.B.C.ベクトルを1本しかふくまない面の成長は 鎖の付加によっておこなわれ 現実の結晶面としては大きく発達しない。これをS面 (Stepped face) と呼ぶ。ベクトルをまったくふくまない面は 分子単位の付加によって成長する結晶面で 現実にはほとんど出現しない結晶面である。この面はK面 (Kinked face) と呼ばれる。Hartmanはこのような考えから結晶の平衡形を説明しようと試みた。いわば静的な立場ではあるが 結晶の外形の説明として従来だされていた Bravaisの法則 Bravais-Donnay-Harkerの法則 Donnayの第2次拡張則などの純粋に幾何学的な立場からの説明にくらべて 結合の要素をとり入れた点で 前進をとげた考え方である。ところで この考えから理論的に予測した結晶の形態が現実の形態と合致しない場合も多い。そのような場合 理論的な形態からのずれは 不純物吸着によって起こると Hartman は考える。その理由は 不純物吸着によって新しい P.B.C.ベクトルがつくられたり 在来のベクトルが消され その結果本来ならS面であったものがF面に あるいは逆にF面がS面に転化し 結晶の外形に著しい変化が起るのである。Kern一派は実験結果をこの理論の上にならして説明しようと試みてきた。そのため Kern が中心になってこの種の研究を行なっているフランス ドイツ オランダなどの研究者が 毎年夏に集って 1965年まで数年にわたって夏の学校を開催していた。この夏の学校を1965年には拡張して国際的な規模のものにし さらに内容も成長中の結晶上への不純物の吸着現象一般にひろげ 参加する研究者の分野もはるかに広げるようにしたのが1965年6月7日～12日まで Nancy 郊外の Pont-a-Mousson の17世紀の修道院で開かれた ACC の国際コロキウムである。

ACC 国際コロキウム に招待された人数は41名 この他にフランスの研究者でオブザーバーとして出席したり会議の事務をとった人の数が約20名全部で60名余の会議であった。こじんまりと非常によくまとまった会議をもつのに手頃な人数であったといえよう。招待を受けた人々のうちおもだった人をあげると まず結晶成長の原子論的な理論をはじめて提出したベルリンのマックス プランク研究所の I. N. Stranski 次の時期開拓の端緒をつくった イギリス ブリストル大学の F. C. Frank の両巨頭をあげねばなるまい。Stranski は層成長説の開拓者であり Frank は渦巻成長説の創始者で

両者とも結晶成長機構の研究の1時期を画した人物である。一方はスタティックな考えを 他方はダイナミックなものな考え方をしているにもかかわらず 会期中を通じてひそかに観察していると この2人が互いに認め合い全幅の信頼をおきあっている様子が 実によくうかがえ ほほえましい限りであった。また 結晶成長の研究をするものとして2つの時期を代表する人間と1週間起居をとにもすることができた幸せを身にしみて感じたものである。

Stranski Frank の次にあげねばならないのは若冠31才のソ連の結晶学者 A. A. Chernov であろう。まだ博士号もとっていない若さでありながら 2次元鎖の結晶化についてはじめての正確な解をだし 不純物吸着に関する理論をまとめて発表し討論では最も活発に活躍していた人物で 結晶成長研究の次の時代を背負って立つ人間になるであろうという印象であった。Stranski Frank Chernov の世代を異にし 結晶成長研究の異なった時期を代表するであろうと思われる人が 互いに認め合い尊敬し合いむしろ他をよせつけられないような雰囲気がありありと認められた討論もこの3人の理論屋によってリードされていたといっても過言ではない。この他主催者の Kern オランダの Hartman ソルボンヌの Wyart Hocard アメリカの Bauer Wolff ドイツの Bethge, von Engelhardt Neuhaus などの名前をあげておかねばなるまい 参加した国名と人数は次の如くである。

ドイツ	9
ブルガリア	1
フランス	18
イギリス	3
オランダ	3
ソ連	3
アメリカ	3
日本	1

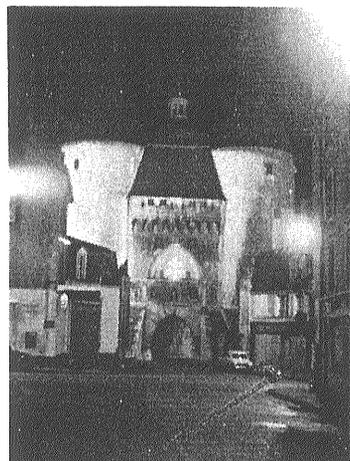
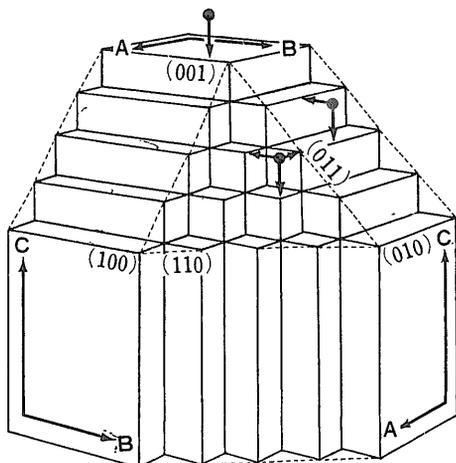
招待された上記全員の旅費 滞在費は全額フランス政府 C.N.R.S. (科学研究センター) より支出された。

また 発表全論文のフル・ペーパーの印刷が会議前1ヵ月ごろに出席者全員に配布され 前もって論文の内容を十分に検討しておく時間が許されていた。したがって質問事項のおもだったものは 出席前にすでに用意しておくことができたという準備のよさであった。

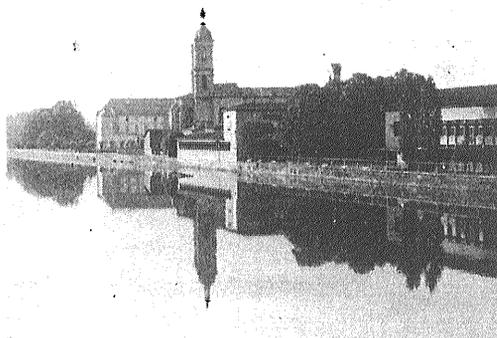
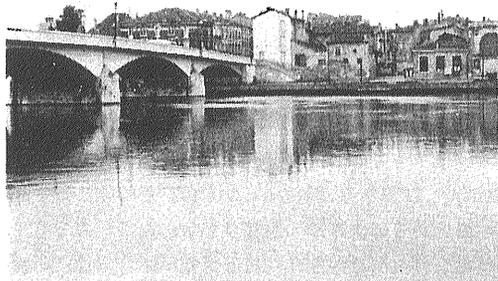
さて ACC 国際コロキウムは Nancy 郊外の Pont-a-Mousson という小さな町にある17世紀に建てられたという古い修道院で開催された。Nancy はドイツとの国境近くにある都市でローレアン県の県庁所在地である。町自身には古いお城も残っており 古都の面影をただよわせているが この町の周辺は石炭と鉄鋼業の工業地帯である。会議の開かれたこの修道院は 第2次

左:

Hartman の P.B.C. ベクトルと F.S.K. 面の関係 P.B.C. ベクトルは A.B.C. の3方向 (100), (010), (001) 面はそれぞれ B,C; A,C; A,B の2本の P.B.C. ベクトルをふくんでいるから F 面 (110), (101) (011) はそれぞれ C, B,A の1本のベクトルのみをもつから S 面 (111) は P.B.C. ベクトルを1本もふくまないから K 面である



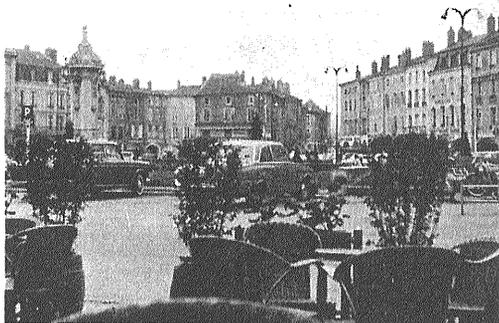
右:
Nancy の城内夜景



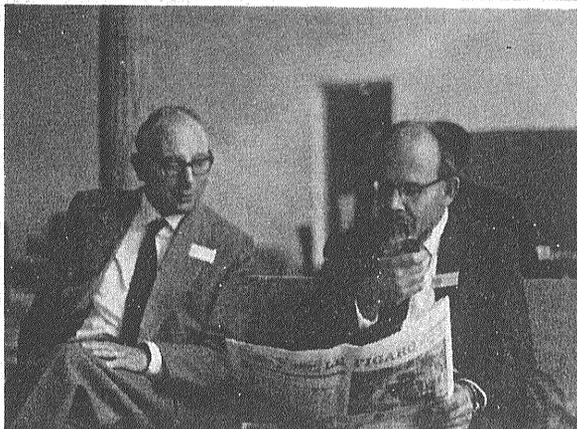
左:
Pont-a-Mousson の Pont は橋の意味でこの橋をさしている

右:
A.C.C. 会場となった修道院

左:
Pont-a-Mousson の町の中央広場



右:
広場をとりかこむアーケード



左:
Frank(右) と Stranski の両巨頭

右:
Frank と Hartman (左) 昼食後の休けい

大戦中ドイツ軍の砲撃によって相当破かいされたが戦後建てなおされてローレアン県の文化センターのような役割りを果たしこの種の会議場としてしばしば使われているとのことである。この修道院内に出席者全員が個室を与えられ1週間にわたって寝食を共にしたのである。個室は近代的な設備をもっているが、食堂は昔の修道院の面影を止めており、厚い樫の木のテーブルと木製の丸椅子に坐り、食器類も民芸品風の素朴な皿やコップがつかわれていた。

会議場では馬蹄型に机が配置され一方の端に座長が他方の端に講演者が、両側に出席者が並ぶという形がとられていた。公用語は英、独、仏の3カ国語。同時通訳はおこなわれない。ただ語学にたんなる講演者は論文は英語で書き発表は仏語ですというような配慮が払われている。さらに講演時間と討論時間がちょうど50:50となるように配分されており、講演は1題目20~30分、討論もそれと同じぐらいで1題目ごとに1時間程度時間がかけられていたのである。それだけに非常につきこんだ討論が可能であり、事実多くの講演で与えられていた討論時間中でも討論がしきれないほどであった。

会議は6月7日~12日までの6日間、毎日朝9.30ないし9.00から13.00まで、昼食に2時間をさいて午後15.00から19.00までびっしりつまっておこなわれた。

さらに会期中の3日間は、夕食後からはじまって真夜中までかかるcultural eveningがもたれ、Nancyの博物館とお城の見学、12~15世紀にわたって吟遊詩人によって歌われた古いシャンソンの独唱会、古代楽器による演奏会などが開かれたし、その種の集りが無い夕にはcommon roomでワインをくみかわしながら夜半まで討論の花が咲くという連日であった。それだけに私が今まで出席した国際会議のうちではもっとも充実した会議であり、またもっとも精神的に疲労した会議でもあった。

さてこのコロキウムでの主題は、次のようにわけられていた。

- (1) 吸着現象の研究手法
- (2) 結晶の平衡形と吸着現象
- (3) 結晶成長と吸着に関するカイネティックス
- (4) 溶解と吸着に関するカイネティックス
- (5) 結晶の成長形(晶相)と吸着現象
- (6) 鉱物学上の現象

つぎにそれぞれの項目で発表された論文の概要を紹介してみよう。

(1) では結晶の表面に吸着している異種分子の状態や結晶構造を研究する方法が主題で、Bauerの低速電子線回折法、DrechslerとLiepackのフィールド・エミッション顕微鏡による方法、Gjosteinのmass transfer

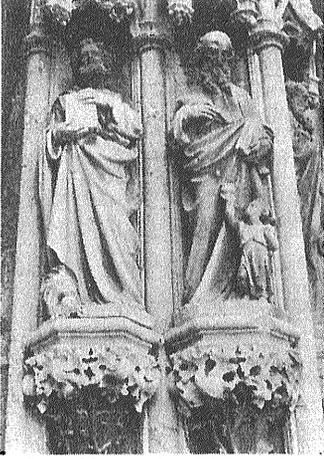
法、およびその他の2編が発表された。低速電子線回折法は、超高真空中でごく表面層のみの電子線回折をおこない表面層の構造をしらべるという最近発達してきた方法である。普通の電子線あるいはX線による回折法では、結晶中のある厚さまでの平均値としての回折像がえられるのみで、表面層の構造をしらべるにはむいていない。低速電子線法によってはじめてその構造をしらべる手がかりがえられたのである。したがって結晶の表面に吸着している分子の構造をしらべるには現在あるもののうち最適の方法であるといえよう。Bauerは回折法、蛍光板法、反射回折顕微鏡法などのテクニックを概説した上で、金属、半導体などの結晶の表面に吸着させたO、N、H₂、COなどのガスの吸着のしかた、それらの構造、および表面における反応生成物の構造についての実験結果をまとめて報告した。用いた結晶はNi、Pt、Cu、Au、Ag、W、Ta、Cr、Si、Ge、ダイヤモンド、および閃亜鉛鉱型の構造をもつInSb、InAs、GaAs、六方構造をもつTi、グラファイト、Bi₂Te₃などである。回折パターンの検討から吸着分子、ないしは表面で反応をおこしてできた物質(たとえば酸化物)が1次元的、2次元的、ないしは3次元的に規則正しい構造をもっていることが明らかにされた。この解釈にはなお検討すべき余地をふくんでいるようであるが、吸着した分子や表面層の反応生成物が規則正しい構造をもっているらしいことが明らかにされたのは大きな収穫であったといわねばならない。とくに結晶成長における不純物吸着の影響を考える上で重要な足がかりになるであろう。

Drechslerらのフィールド・エミッション顕微鏡とは別名イオン顕微鏡とも呼ばれるもので、Müllerらが1950年代中頃からつくりだした顕微鏡である。この顕微鏡は試料の尖端を直接電子銃としてつかい、拡大率を極限にまであげ、個々の原子の像を直接みとめることができる顕微鏡である。観察できる試料に制限があるが、結晶中の原子配列のイメージを直接観察できる利点は大きい。実際、原子の規則正しい配列や転位、空孔などの配列のくりを直接にみるができるのである。Drechslerらは、おもにイオン顕微鏡下で観察できる試料結晶の尖端の形態について理論的、実験的な検討をおこない、この種尖端における平衡形が多角形ではなく丸味をもった部分と平面とで構成されていることを示した。さらにこの種試料結晶の尖端にガス吸着をおこなわせ、単一結晶面の吸着熱を測定した結果を発表した。試料結晶はタングステン、吸着させたガスはHである。

Gjosteinのmass transfer法は、簡単な方法で種

々の情報をえられる点で面白い研究である。 Au 金属の粒界の溝の成長をしらべたり平行な無数のスクラッチを金属面上につけ 高温で加熱し 時間によってスクラ

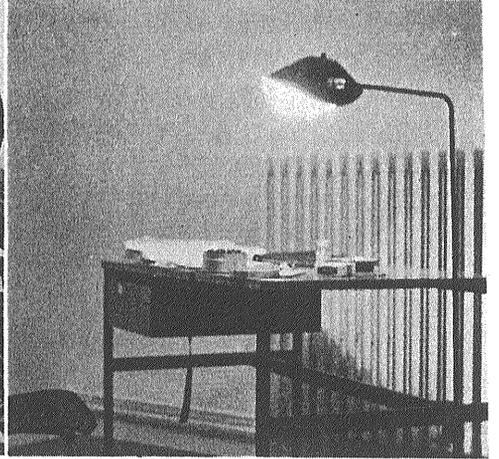
ッチがどのようにくずれてゆくかをしらべることによって Au の表面における自己拡散能力を追跡するという方法である。 この自己拡散能力が表面に存在する不純物



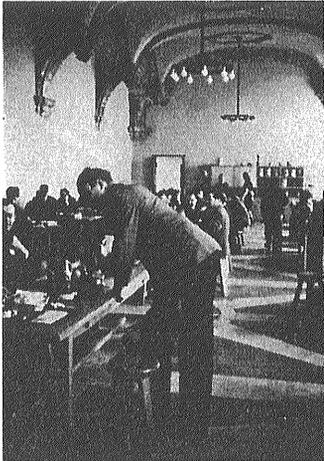
Pont-a-Mousson にある教会の正面



Pont-a-Mousson は農家も多い田舎町である



修道院内の居室



食堂 立っているのはオランダの Bennema



会議場 立っているのは Frank その右小柄な若い男がソ連の Chernov つづいて Hartman



会議場 立っているのは Stranski



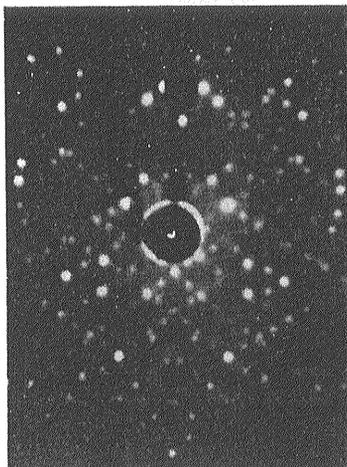
Common Room



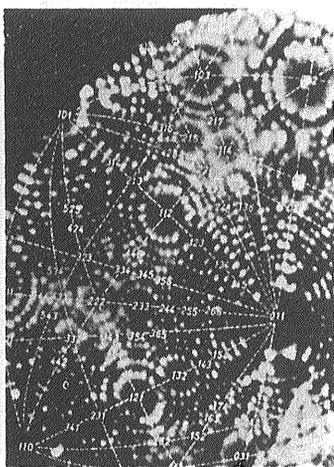
ワインを飲みながらのディスカッション Frank と Stranski



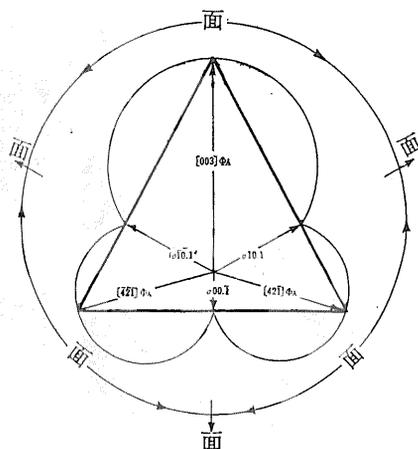
右は Hartman



タングステンの(110)面上のタングステンと炭素の化合物の低速電子解析像 (Bauer)



タングステン結晶のイオン顕微鏡写真 (Drchslie etral)



(1) ウルフのプロット (2) P.B.C.ベクトルからみたF,S,K面, (3) Wolffの解析の関係 ウルン鉱型構造で $r \geq 3$ の場合について示したものと

によってどのように影響をうけるか あるいはクラッチによって露呈された転位と不純物との相関がどのような影響を与えるかを検討している。

(2) の結晶の平衡形と吸着現象では 主としてドイツおよびフランスのスタティックな考え方の一派から発表があった。

たとえば Honigmann Lacman Heyer, Karge et Pound (ドイツ) Benard et Oudar, Mutaftschiev (フランス) でこれにアメリカの Wolff が加わっている。平衡形 (equilibrium form) とは 結晶が平衡条件下で成長したと仮定した場合 (現実にはこのような成長はありえない。結晶の成長が起こるといふこと自体 非平衡の条件を示している) とるであろう結晶の外形のことで 換言すれば結晶の理想的な形態のことである。これに対して現実の結晶の形態は各種のファクターのまじりあった成長条件によって変化する。これを成長形とよぶことにすると 古くからいられていた晶相変化の現象は成長形の問題であるといえる。平衡形については 古くは Curie, Wulff や Gibbs などの熱力学的なとりあつかいからはじまって Bravais-Donnay-Harkerの幾何学的なとりあつかい さらに最近では Hartman による結合鎖の解析からの検討など数多くの理論的なとりあつかいがある。その性質上 平衡形をとりあつかった理論的な検討のほとんどが スタティックな考え方に立っていることは否定できない。A.C.C. での上の発表のほとんどもそのとおりであり カイネティックな結晶成長理論にたっている Frank をはじめとするイギリス学派の連中との間に “平衡形を検討することの意味” について盛んな議論がかわされたものである。

上記の発表のうち Honigman の発表と Bénard et

Oudar の発表は金属学の分野で問題になっている faceting (微小面の形成) をとりあつかったものであり Lacmann の発表と Mutaftschiev のものは主として成長中の表面のあらさをとりあつかった論文である。一方 Wolff の論文は 彼が1962年前後に提唱した 平衡形の導き方についての新しい現実的かつ単純な (実際にはかなり複雑) 方法について紹介し この上にたつてポリタイプの結晶形態 結合力の差による平衡形の変化 faceting の問題 ionicity の影響 およびこれと関連して不純物吸着の問題を論じたものである。彼の平衡形を導きだす方法は いわば Wulff-Gibbs の表面エネルギーの考え Hartman の P.B.C. ベクトル Strnski の2次元核形成の活性化エネルギーの3つの平衡形を導きだす方法を一まとめたにしたようなものである。基本的には Wulff-Gibbs と同様 各結晶面の表面自由エネルギー ρ_{hkl} を導きだすことによって平衡形をうる方法である。 ρ_{hkl} は (hkl) 面に平行に結晶を分割するのに必要な単位網面面積あたりのエネルギーの $1/2$ であるが これは分割されて露呈された2つの表面が等価であると仮定した場合に限って適用される。両表面が異なる場合には ρ_{hkl} は 分割のプロセスで寄与してくる近接原子の数 n_i とその相互間の結合エネルギー φ_i の総和の $1/2$ になる。すなわち一般には

$$\sum n_i \varphi_i = 2\rho_{hkl}$$

実際に平衡形をみちびきだす方法は コルク球で結晶構造のモデルをつくり それを低指数の結晶面 (たとえば CdS を例にとれば {001}) に平行に割ってこのプロセスで分割される2次 3次近接等の原子の数を その面の単位面積あたりについて数える。単位面積は次式でえられる

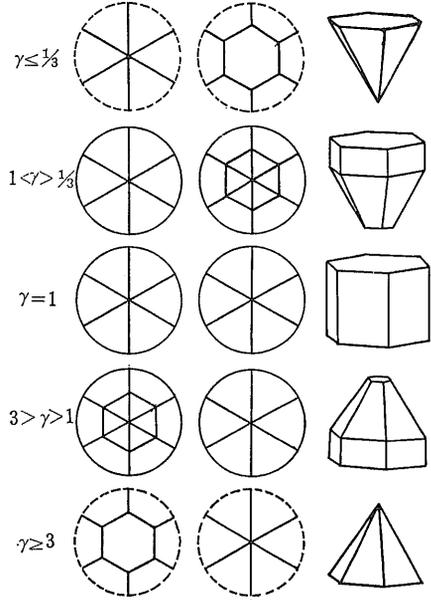
$$A_{hkl} = ac \left[h^2 + k^2 + hk + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right]^{1/2}$$

(六方晶系の場合)

もし 分割方法がいく通りか存在する場合には $\sum u_i v_i \varphi_i = 2\rho_{hkl}$ が極小になる方向のみをえらぶ。さて n_i と各近接原子間の結合エネルギー φ_i の値からこの面についての ρ を算出する。近接原子のえらび方は最近接 2 次 3 次近接原子間の結合エネルギーを $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$ とすれば $1 > \frac{\varphi_2}{\varphi_1} > \frac{\varphi_3}{\varphi_1}$ となるようにとればよい。

{00.1} について ρ が決定できれば (00.1) を共通にもつ晶帯に属する他の数組の低指数面 たとえば (10.4) (10.1) (10.0) (10.1̄) (10.4̄) (00.1̄) についても同様にして ρ_{hkl} を決定する。このようにして数組の晶帯に属する 5~7 個あるいはそれ以上の結晶面の ρ を決定しこれを $\left(\frac{Uh+Vk+Wl}{hkl \text{ の単位網面積}} \right)$ の形であらわす。[uvw] は Wulff の球上のベクトルをあらわしているから 平衡形の頂点を示すことになり 各面の ρ からえた [uvw] から平衡形をうることができる。

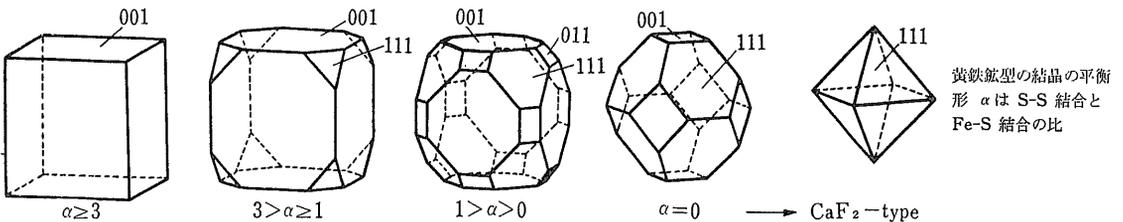
ところで この方法で考慮に入ってくるファクターのうち結合エネルギー φ_i は たとえば CdS や ZnS のような対称心のない結晶では 陽イオンと陰イオンとで ρ_i に対する寄与のしかたが違ってくる。この相違は平衡形を計算でだす場合にとりいれることができるので この例の場合平衡形は 陽イオンと陰イオンの φ の比 $\gamma = \varphi_c / \varphi_a$ の値に応じて異なってくる。同じように結合の強さの相違も影響を与える。たとえば黄鉄鉱型構造をもつ結晶で S-S Fe-S 間の結合エネルギーの比を $\alpha = E_{S-S} / E_{Fe-S}$ とおけば α の値によって平衡形が異なる。白鉄鉱型構造の場合も同様である。同じように単位層の積み重なり方の違いで生ずる異なったポリタイプ (polytype) の平衡形も その積み重なり方に応じて異なってくる。この場合 polytype の積層のしかたは Zhdanov の記号で $m_1 n_1 m_2 n_2 \dots$ とあらわされるから $\sum_i m_i = M_1$ $\sum_i n_i = N$ とおくと $M=N$ の場合と $M \neq N$ の場合で異なった平衡型をとる。この種の解析は Wolff の方法以前の方法では導きだすのが困難であった。



ウルツ鉱型構造の結晶の平衡形 γ は文中で説明

(3)の結晶成長と吸着に関するカイネティクスではたいへん興味深い重要な論文の発表があった。理論実験ともに充実した発表が多く この会議の中心をなしていたといってもいいすぎではない。

理論の面では Chakraverty による核形成に際して過飽和に到達してから核発生が起こるまでの時間の遅れに関する理論と Pound による核形成の新しい計算の発表があった。しかし 特別な注意をひいたのは Chernov の 2次元鎖の結晶化 (Crystallization of a Binary Chain) に関する理論である。この論文は 正直に言って私には十分理解しきれなかったが 要するに結晶格子の中でなぜ異なった原子や分子 A (黒) B (白) が規則正しく交互に配列するかを 2次元鎖の場合について数学的に解いた論文である。Frank のコメントによると ポリマーの結晶化の問題 (巨大分子がなぜ規則正しく交互に配列してゆくかの問題) や成長中の結晶中への不純物のとりこみ問題と関連して はじめて与えられた正解な解であるという。結晶格子中の規則正しさは 低過飽和度下で成長すれば平衡値に近くなるが 非常に高い過飽和度下で成長すると格子の規則正しさは 系から結晶上



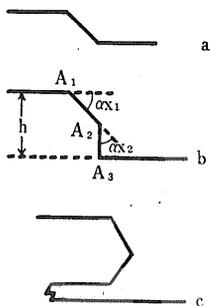
に分子がつけ加えられる頻度によって一義的に決定される。この頻度が基本的には系の函数で規定され、かつその系が不規則構造をもっているとするれば、結晶の構造も不規則になる筈である。したがって、完全な不規則構造をもつ場合と、完全な規則構造をもつ場合の両極端に対応する過飽和の中間に、規則から不規則に転移する過飽和が存在するはずである。しかし、この規則—不規則の関連を3次元の結晶について解くには、問題は余りに複雑すぎるので、まず2次元鎖について解をえようと試みた。これは3次元格子の問題を解く上で第一歩であると同時に、ポリマー鎖の形成過程を解く上では直接的に役立ってくるし、さらにA、Bのうちの一方がごく微量の場合、すなわち不純物が結晶中にとりこまれるプロセスを考える場合には、3次元の解に近く近くなる。そこで2次元鎖の成長を考えてみると、鎖の端にAおよびB粒子が交互につけ加わる頻度はもたらされる粒子の種類と鎖の端に存在する粒子の種類とで規定される。逆に溶解では、鎖の端に存在する粒子は、そこから逃げだしてゆく粒子の種類と、その隣に存在する粒子の種類とによって規定される頻度で、鎖から離れてゆく。粒子がつけ加わったり、離れたりする頻度をそれぞれ $W_{+a_1a_2}$ および $W_{-a_1a_2}$ と書くと $W_{\pm a_1a_2}$ の8成分がこの問題のパラメーターである。ここで $a_m = A, B$ $m=1, 2, 3, \dots$ したがって問題は2次元鎖がのびてゆく速度とその成分 [A(黒) B(白) とするとその2成分のまじり合う程度によってできる灰色さの程度] をみつけだすことである。A、B成分のうち一方の濃度が低い場合には、問題の解は解析的にえられ、任意の濃度比の場合には4つの非線型代数式でえられる。

Chernov は上の論文のほかに“Some Aspects of the Theory on Crystal Growth Forms in the Presence of Impurities”という論文を発表した。これは結晶の成長速度や形態が不純物の存在によってどのように影響をうけるかに関して現在もたれているアイデアをまとめて紹介したものである。この中で紹介された理論のおもなものはChernov自身によって1961年頃から次々に発表されたものである。先の論文が余りに基礎的な問題でありすぎて、われわれの問題を解決するにはすぐ直接的な役をしそうにないのに反して(ポリマーの場合を別として)この論文は不純物の成長速度に与える影響、晶相変化、異種物質のとりこみ(包有物の形成)などわれわれのとりあつかっている問題と直接的にむすびついている。

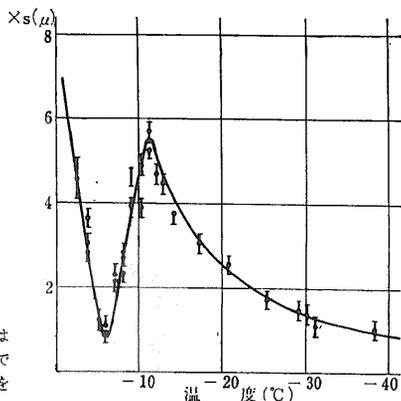
不純物吸着が成長速度に影響を与えるとするれば、成長に対して活性の場所(たとえばキンク)を不活性にする

ことによってであるから、影響の度合はまずキンクの数と関係してくる。したがってキンクのみで構成されているあれた表面では不純物の影響はほとんど起こらず、なめらかな表面(smooth surface、F面あるいは低指数面)では影響が強い。smooth surface上での不純物吸着を考えるとときには、不純物は長命のものとして短命のものとして2種類にわけられる。成長層の階段間の間隔を λ 、階段の前進速度を ν とし、吸着時間を τ とすると短命のものは $\tau \ll \lambda/\nu$ 、長命のものは $\tau \gg \lambda/\nu$ である。化学的に吸着した粒子は長命で、物理的に吸着した分子には長命と短命の両方があるが短命のものの方が主である。長命のものは成長層の階段のひろがりに対して柵の役割を果たすので、成長速度をおくらせる。計算によると 10^{-4} 程度の不純物濃度で十分な影響を成長速度に対して与える。このような基本的な概念の確立からはじまって(1)拡散層および成長速度に対する不純物の影響、(2)成長形態に対する不純物の影響の一般的な解、(3)異なった条件下での成長形態および不純物や異物のとりこみについて議論を展開している。特に興味をひかれるのは、母液のとりこみが厚い成長層のひろがる条件下で、この現象で単分子層のひろがりや主としておこなわれる条件下では起こりにくいことを示し、厚い成長層がひろがる条件下では、厚い成長層のオーパ・ハングが起こって母液がとりこまれることを示したこと；異物と成長中の表面との間の吸引力と反発力から結晶中にとりこまれる異物の大きさ、結晶表面との間隔、結晶の成長速度などの関係式を導きだしたこと；成長中の結晶面上の過飽和度の不均一分布と、四同平面でかこまれた3次元的に一様な結晶、骸晶、樹枝状晶の3つの形態と過飽和度との相互関係をだし、その上にたって包有物が形成される可能性を検討したことなどである。

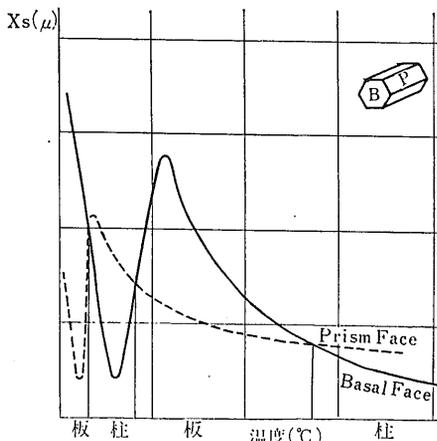
Bliznakovの論文は不純物の成長速度に対する影響を成長中の結晶表面における抵抗体の形成によるものとして取りあつかい、その理論式と NaClO_4 に対する Na_2SO_4 不純物の影響などについての実験結果とを対応させてよい一致を報告している。Eichkorn et alの論文は電解による結晶成長で果たす不純物吸着の影響について理論と実験との対応を試みたものである。Dunning et al、Bartlett、Zhmurova et alの3編は主として実験的な研究である。Dunningのサクローズ(Sucrose、蔗糖)の研究は、顕微鏡下で成長層のひろがりやを観察しながら不純物を添加し、それによっておこる成長層の形態と厚さの変化を一定温度下でしらべたものである。不純物としてラフィノーズ(raffinose)やスタキオーズ(stachyose)を添加した場合、成長層の階級にそって優先的



包有物形成機構に対する説明 (Chernov) 高い階段の成長層は種々の原因によって a→c の順でオーバハングを起こし 包有物を取りこむ



水分子が氷の結晶の底面上を移動する距離の平均値 $X_s(u)$ の温度依存性



氷の結晶の晶相の温度依存性の説明 氷の結晶の底面 (B) と柱面 (P) 上での水分子の平均移動距離 $X_s(\mu)$ の温度依存性の相違から 晶相の温度依存性の説明を試みたもの (Mason et al) 実線 B 面 点線 P 面の $X_s(\mu)$

吸着がおこり サクロース結晶の成長層の前進速度がおくれかか形態が変わる。無機不純物を添加した場合には著しい影響は一般に起こらない。

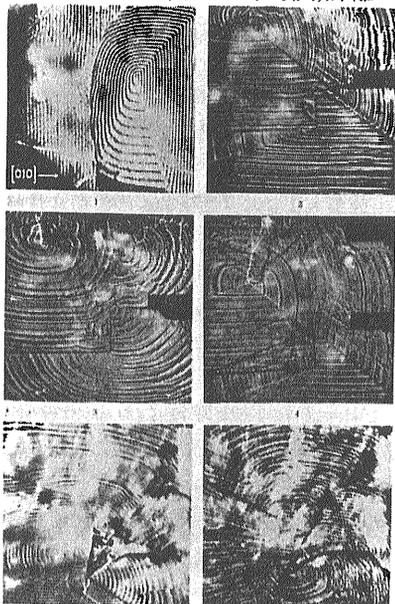
Bartlett の水蒸気からの氷の結晶成長についての発表は Mason を中心として気象物理に関して活発な研究をつづけているロンドン大学 Imperial College の気象物理学教室でおこなった研究成果をまとめたものである。この教室での詳細な研究結果になると氷の晶相は主として温度条件で変化し 不純物の影響は著しくあらわれない。後述の Kern 一派や Hartman の研究結果と著しい対応を示している。しかも 晶相の温度依存性に対して ダイナミックな説明を試みている点に興味がひかれる。この説明をするため 氷の結晶の(0001)と(1010)面上での吸着分子の平均移動距離 $X_s(\mu)$ の温

度依存性を(0001)では実測し (1010) では推定した。そのくみあわせから温度によって晶相が変化する事実を説明したのである。温度による晶相変化の説明としてはたいへんエレガントな説明である。

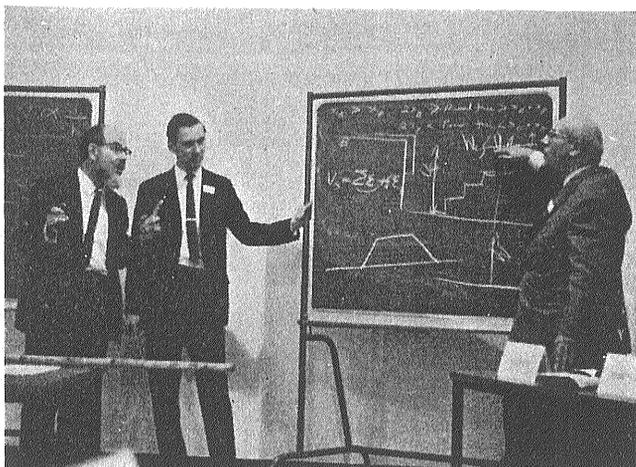
Zhmurova et al は水溶液からの晶出に際し 不純物として加えた類質同像の化合物が結晶中にどのように入りこむかを $K_2SO_4-K_2CrO_4$ $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O-KCr(SO_4)_2 \cdot 12 \cdot H_2O$ その他の系についてしらべている。

不純物とりこみは結晶面の種類と成長条件に 著しく依存しており 不純物の分配系数 $k=C_S/C_L$ (C_S C_L はそれぞれ結晶中および溶液中の不純物濃度) が <1 のときには 過飽和度の増加に応じて不純物のとりこみがふえ $k>1$ のときには逆に減少することを示した。

(4) の溶解と吸着のカイネティックスでは 5 編の論文が発表された。Bethge と Krohn は 空気中あるいは真空中で劈開した NaCl 劈開面を水蒸気中にさらして溶解した上で An でデコレーションし 表面上にみ



不純物添加によるサクロースの結晶の成長層の形態の変化 (Dunning et al) 1→6 の順序で変化

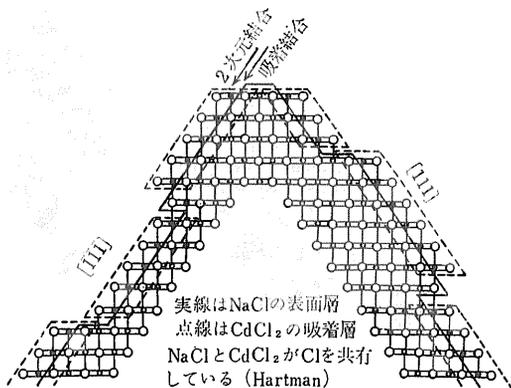


氷の結晶について議論する Frank (左) Bartlett (中央) Stranski (右)

られる溶解前線を電子顕微鏡で観察した。この方法でしらべると単分子層の厚さの各種の溶解によってできた階段が観察できる。多数の美しい電子顕微鏡写真が発表された。Oberlin et al も同様の研究を NaCl KCl について行なっている。

Mutaftschiev et al は NaCl の溶解速度を純粋な水溶液中や不純物として Cd イオンを添加した溶液中で測定し少量の Cd イオンが溶解速度を減少させることを示した。Cd イオンがキック位置に吸着して溶解速度がおくれるものと考えている。Cd イオンを多量にふくむ場合には表面全部に吸着がおり溶解速度はさらに減退する。オランダの Damme et al も同様 Fe(CN)₆⁴⁻ イオンが NaCl の溶解速度に与える影響を実験的に検討している。Maz の論文も NaCl の溶解度に対する Na₂SO₄ の影響をしらべ また核形成速度と過飽和度や種子結晶の大きさや量との関係を検討し Na₂SO₄ が NaCl の核形成に好影響を与えることを示したものである。

(5) の成長形態と吸着について発表された論文は5編でほとんど Kern を中心としたグループからの発表である。不純物吸着によって起こる晶相変化という古典的な問題を近代的な手法で再びとりあげかつ Hartman の P.B.C. ベクトルをつかって構造的な説明を与えようと試みた一連の研究がここでまとめて発表された。まず Hartman により 晶相変化の原因としての不純物吸着に関する研究がレビューされ 基体結晶の P.B.C. ベクトルと不純物結晶の P.B.C. ベクトルの合致によって一種のエピタキシャル成長が特定面上にお

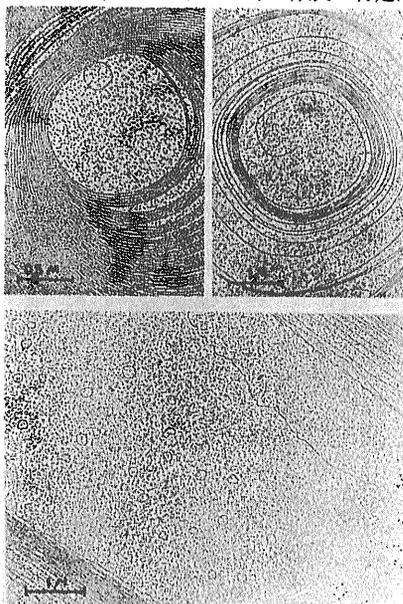


NaCl の (111) 上への CdCl₂ の吸着による晶相変化の説明

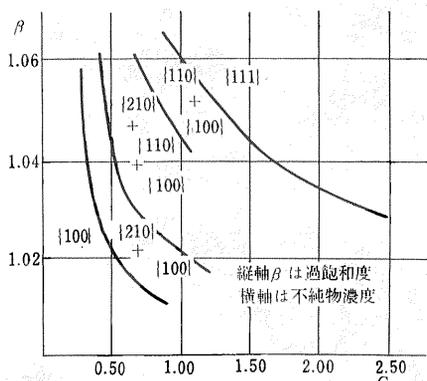
こり 本来S面であったものがF面にあるいは逆にF面がS面に転化するために不純物吸着による晶相変化がおこるといふ彼の理論を述べた。さらに メチレンブルーの Pb(NO₃)₂ に対する影響 CdCl₂ K₃Fe(CN)₆ や尿素が NaCl 結晶の晶相に与える影響その他の実例について 基体結晶と不純物結晶の P.B.C. ベクトルの関係を解析し 上の考えを実証した。同様の実験と解析は Ledésert et Monier により Hg(CN)₂ の結晶につき Cadoret et Monier により N(C₂H₅)₄ I につき Beinfait et al により NaCl についておこなわれた。ことに Beinfait et al の Kern の教室のグループは 過飽和度 β と不純物濃度 Ci の函数としての晶相変化を NaCl 系について徹底的に調べ β(Ci) で表現した形態図 morphodromes を作製している。また過飽和度変化 不純物の種類や濃度の変化によって晶相が変わってゆくプロセスをみごとな映画に撮影して示した。

これらが通常の意味の不純物の与える影響をしらべた論文であるのに対して Beinfait, Boistelle et Kern による論文は 高い双極子モーメントをもつ溶媒 (dipolar solvents) から成長させた NaCl 型の結晶 (NaCl NaBr KCl KBr KI NaF RbCl RbBr RbI NH₄I など) の (100) と (111) 面の出現領域と過飽和度 β との関係をしらべたものである。β が小さい領域では(100) (111) 両結晶面上に成長層がひろがるのがみとめられ β が高い領域では樹枝状成長が起こる。{100} ⇄ {111} の晶相変化はこれらの成長層の段階の前進速度の相関できめられることが明らかにされた。

ところで これらの不純物吸着による晶相変化の Hartman 理論による構造的解析は 一見たいへん厳密でみごとな解析のようにみえる。おそらく事実そのとおりなのであろう。実際に この種の現象に対してこれだけ明快な解析をおこなった例はない。その意味で現状でもっとも確実な説明といわねばなるまい。し



NaCl 結晶の (100) 面に平行な劈開面を水蒸気で溶解後 Au でデコレートしてえられた溶解模様 (単分子層の厚さをもつ) 電子顕微鏡写真 (Bethge d Kroha)

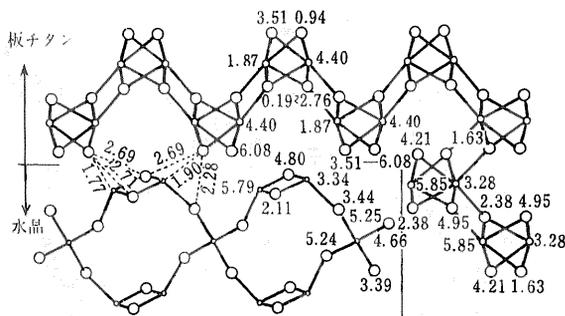


不純物として $K_3Fe(CN)_6$ をふくんだ場合の $NaCl$ の形態図 (Bienfait Boistelle et Kern) 縦軸 β は過飽和度 横軸は不純物濃度

かし不純物吸着によって生ずる一種のエピタキシャル成長を検討する際あらゆる不純物を結晶中の P.B.C. ベクトルおよび結晶面の組み合わせを検討しなければ厳密な結論を下すことはできないはずである。そうしてでてきた結果はおそらく一義的ではなく多くの可能な組み合わせがでてくることであろう。その場合どれを選択したらよいのであろうか？

上記の例では一致するような結果がたまたまえられているがそれは偶然的幸運であったかもしれない。さらに過飽和度や温度の影響も否定することはできないであろう。Hartman 自身は P.B.C. ベクトルからえられた平衡形と現実の結晶の成長形 (晶相) が異なっている場合その唯一の原因を不純物吸着に求めているがこれだけ明解な説明を与えられていながら私にはなお彼の考え方に全面的には賛成することができなかったのである。それに対して Bartlett の発表した Mason の教室での氷の晶相についての研究結果および解釈はカイネティックな考えにたっており私にははるかに将来性をもっているように見えた。

(6) の鉱物学上の現象では 7 論文の発表があった Hartman は板チタン石に 2 つのタイプの晶相があり {100} に板状の晶相が一般的で 例外的に {210}{111} よりなるアーカンサイト型の晶相をとるが 後者の方が P.B.C. ベクトルからみた平衡型で 前者は不純物吸着によって変化した晶相であると考えた。そこで両型の結晶の産状や共生鉱物板チタン石中の包有物の種類などの相違を検討してみると {100} に板状の結晶はほとんどの場合に石英と共生しているのに対して {210}{111} よりなる柱状の結晶は 漂砂金鉱床中や石英を含まない岩石中に産する。また板チタン石の結晶中には Fe-Nb の酸化鉱物を包有物として相当量ふくんでいる。そこで Fe-Nb 酸化鉱物か水晶かのいずれかが成長中の結晶



板チタン石の構造と水晶の構造 この解析から板チタン石の {100} に水晶が吸着成長して板チタン石の形が変わると説明した (Hartman)

上に吸着して晶相を変えたのであろうと推定し 板チタン石の結晶構造中の P.B.C. ベクトルをこれらの鉱物の P.B.C. ベクトルとが互いにどのようにマッチしうるかの検討をおこなった。

その結果 Fe-Nb の酸化鉱物は板チタン石の {100} と {021} 上に優先的に吸着をおこす可能性はあるが 晶相をすっきり変えてしまうほどのマッチを示していない。これに対して水晶はその $(10\bar{1}0)$ 面を板チタン石の (100) 面に平行に並べると Si 原子と Ti 原子がほとんど一致した位置にき しかも水晶の $(10\bar{1}0)$ 面は F 面でその中に $[010] \langle 011 \rangle [001]$ の P.B.C. ベクトルをふくんでいる。したがって 珪酸分の高い溶液から板チタン石が晶出する途中で 水晶が板チタン石の (100) 面 (この面は S 一面で本来なら大きくは発達しない結晶面である) に水晶の $(10\bar{1}0)$ が平行になるように成長すると この面に垂直な方向の成長が阻害され (100) が大きく発達した板状の結晶をとる。一方 珪酸分の低い溶液から成長した場合には この種の吸着が起こらないので P.B.C. ベクトルから理論的に予測された平衡形である {210} {111} を主とした晶相となるであろう。実際の産状もこの仮説とよく一致しているというのが Hartman の論旨である。たいへん明快な説明で Hartman の解析法や考え方の典型をここにみる思いがする。彼は P.B.C. ベクトルから解析した平衡形と現実の結晶の晶相が異なっていると その原因をまっすぐに不純物吸着に求める。彼にとっては 温度や過飽和度などは晶相変化の基本的な原因ではありえない。なぜなら それに対しては構造的な説明を与え得ないからである。

しかし Mason や Bartlett が氷の結晶の晶相の温度依存性に対して 分子の表面拡散距離 x_s の温度依存性から説明を試みたように 晶相の温度依存性も説明の見通しがまったくないわけではない。私には Hartman の考え方と Mason や Bartlett の考え方との相違はスタティックな考え方をするグループとダイナミックに結晶成長を考えているグループの相違 あるいはドイツ

フランス学派と イギリス学派との対照のように思えてしかたがなかった。さらに Hartman 流の解析を完璧なものにするためには すでに述べたようにあらゆる可能な不純物結晶 さらにそれらの高温相の構造まで検討しなければならない。板チタン石の例でいえば水晶だけではなく その他のすべての共存鉱物や石英の高温変態まで検討してはじめて結論が下せるはずである。水晶がたまたまよい一致を示したといっても それは偶然的な幸運であったのかも知れないのである。この点を指摘して このような解析法について悲観的にならざるをえないという意見を Hartman のこの論文の発表後に開陳したのは カイネティック派の総師 Frank であった。

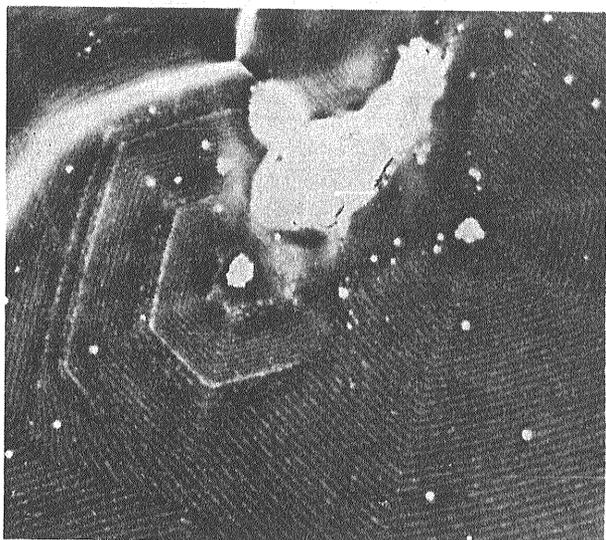
Weil の論文は 従来おこなわれた硫化鉱物の人工合成 およびそれらとの晶相についてのレビューである。硫化鉱物合成をおこなうためには たいへん参考になるまとめであろう。一般的に言えば熔融法で合成した結晶よりも気相液相から成長させた結晶の方が結晶面の種類が豊富である。しかし それらにしても 熱水溶液から成長した天然の結晶よりも面の種類が貧弱であるという傾向がみとめられるのは興味深い。

私自身は“天然の鉱物の成長条件と形態”と“成長模様を与える不純物の影響”の2編を発表した。前者は私が10年ほど前までおこなっていた天然の鉱物の晶相変化に関する研究結果をまとめたもので すでに古くなってしまったものであるが 主催者側の希望によって発表したものである。おもに黄鉄鉱についてまとめ 成長機構の立場から晶相変化のメカニズムを説明しようと試み Hartman の立場とはむしろ逆の立場にたっている。

後者は結晶面の表面構造にみられる不純物あるいは異種結晶の影響についてまとめたものである。異種結晶の存在が成長層のひろがりに対してどのような影響を与えるか 不純物結晶が成長中の結晶面上のどのような場所に選択的に析出するか 不純物を添加した場合成長層の形態がどのようにして変化してゆくか などについて結晶面上の成長模様の観察結果をもとにしてまとめた。

Neuhaus は金属の表面に自然風化や腐蝕でできる酸化物や磷酸塩の薄膜の構造・組織・基体金属との関係などについての研究を発表し これらの薄膜の多くが基体の金属とエピタキシャル(同じ方位をもった成長)な関係にあることを示した。また Gebhardt et Neuhaus の発表は Fe Mn Zn Mg などの金属板上に蔭酸塩や蔭酸塩と磷酸塩の混合層をつくり X線的にしらべた結果で 先と同じ結果をえている。

さて 以上 A.C.C. で発表された論文のほぼすべての概要をのべたわけである。成長中の結晶上の吸着現象という限られたトピックスを中心として 物理 化学や鉱物などの広い分野の人々が一堂に会して1週間にわたって発表し十分な討論をおこなったのであるから たぐいまれにといえるほどに充実した会議であった。主催した Kern は Nancy の鉱物学結晶学教室の教授で 鉱物畑の人でありながら 集めた顔ぶれは鉱物畑はむしろ少なく 物理畑の人の方が多かったのも一つの特長であり彼の英断前むきの姿勢の結果であったといえよう。もっともそれだけに 同じ専門家だけが集まっている普通の国際会議の気楽な雰囲気と比べて A.C.C. の会期中にははるかに緊張した毎日の連続であった。会期が終了して ぐったりと疲れ切ってしまったというのが いつ



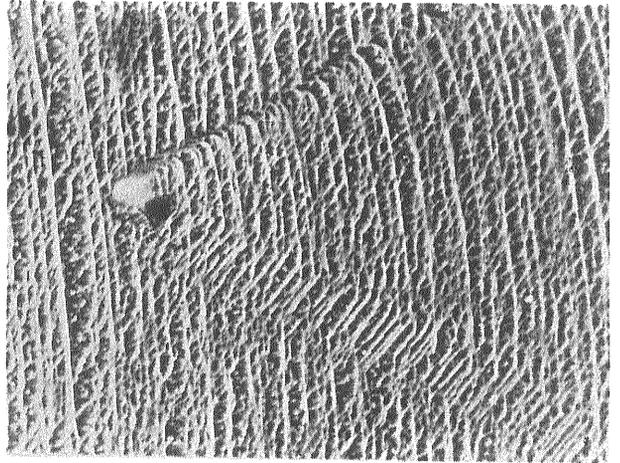
ラセンおよび刃状転位点への不純物の優先的吸着炭化珪素(0001)位相差 ×900(砂川)



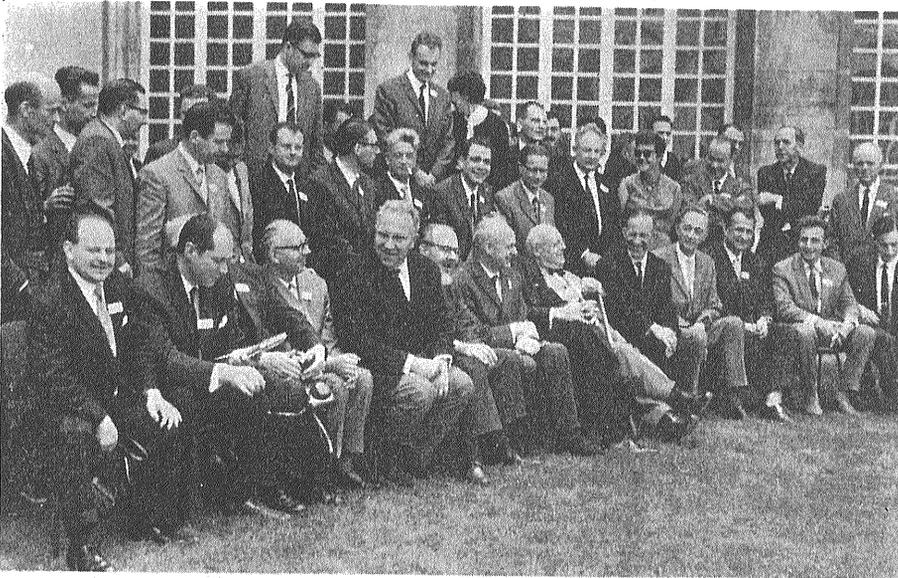
渦巻階段にそっての不純物の優先的吸着炭化珪素の(0001)位相差 ×600(砂川)

わらざる感想である。また A.C.C. を通じて Stranski Frank Chernov などの理論家が討論のリードを完全にとり 実験家は彼らの前で「自分のえた実験結果は果たしていかなものでございましょうか？」と 辞を低くしてうかがいをこうていたという印象が強かった。実験家としていささかなさけないとは思うのだが 結晶成長ことに不純物吸着という実験的には直接的な証明をだしにくい現象の研究面では 現実の状態がこの通りなのであろう。しかしそれにしても 日本で結晶成長の理論をとりあつかう人々に A.C.C. に顔をだした理論家ほどの迫力をもち 実験家に指標をだす人がいないのが残念であるというのが 上を裏がえしにしたいつわらざる印象であった。(つづく)

(筆者は技術部地球化学課)



成長層の階段にそう不純物の優先的吸着 人工水晶の (1010) 位相差×150



A.C.C. の記念撮影
中ほどHartman と Frank
にはさまれた黒い上着の大が
らの人物が主催者の Kern

(56頁からつづく)

れている。下限は未詳だが 下から大洗 那珂湊の両層に分かれる。第82図に海岸における断面図を示す。

大 洗 層

礫岩を主とし 砂岩や砂質頁岩をはさみ 上部が細粒となる傾向を示す 厚さ1100mの累層である。植物化石を多産し 大洗植物群として有名である。数10種の植物化石には中生代型のもの古第三紀のものが相半ばしている。

那 珂 湊 層

下部の細礫質粗粒砂岩と青緑色硬質砂岩 中部の砂岩と暗黒色砂質頁岩との互層 上部が硬質粗粒砂岩と細礫質砂岩に砂質頁岩を伴うものの3つに細分される。厚さは全体で1900mである。中部と上部の砂質頁岩には多くの化石が産出する。おもなるものは 菊石 *Nostoceras awajiense* (YABE) *Cirroceras*, *Provitoceras* イノセラムス *Inoceramus orientalis* SOKOLOW I. sp. 二枚貝等である。大洗植物群および動物化石によって本層群の地質時代は上部浦河ないしトナイ世であろう。第83図に上部白亜紀型の植物化石の若干を示す。

(筆者は地質部図幅第2課長)