

核発生

結晶の個数が増大する現象を**核発生(nucleation)**という。核発生は、溶質分子が集合して結晶核が形成される**一次核発生(primary nucleation)**と、結晶の破碎や表面の剥離による**二次核発生(secondary nucleation)**に分類される。さらに一次核発生は、液相または気相中より結晶核が自然発生する**均一核発生(homogeneous nucleation)**と、固体壁や異物粒子などの表面上で結晶核が析出する**不均一核発生(heterogeneous nucleation)**に分類される。

1. 均一核発生

1. 1 均一核発生の原理

均一核発生の原理は、高分子重合反応に似ている。すなわち、モノマーに相当する溶質分子に別の溶質分子が衝突して二量体を形成し、そこへまた別の溶質分子が衝突して三量体を形成する。ただし、溶質分子の脱離も起こる。このように、溶質分子は非常に短時間の内に集合と離散を繰り返し、**クラスター(cluster)**(あるいは、**幼核**、**胚種**、**エンブリオ**)と呼ばれる不安定な分子集合体を形成する。そこから安定な結晶核となるには、数百から数千個の溶質分子が集合する必要があるが、たんに集合するだけでは不十分である。結晶とは、分子が規則正しく周期的に配列した固体であるので、多数の溶質分子が密に集まるとともに、然るべき格子点に充填されなくてはならない。すなわち、分子集合体が結晶核を形成する際、非晶質から結晶質への内部構造転移が起こる。液滴の自然生成も核発生であるが、内部構造転移のプロセスは不要である。この点において、結晶の核発生とはメカニズムが異なる。

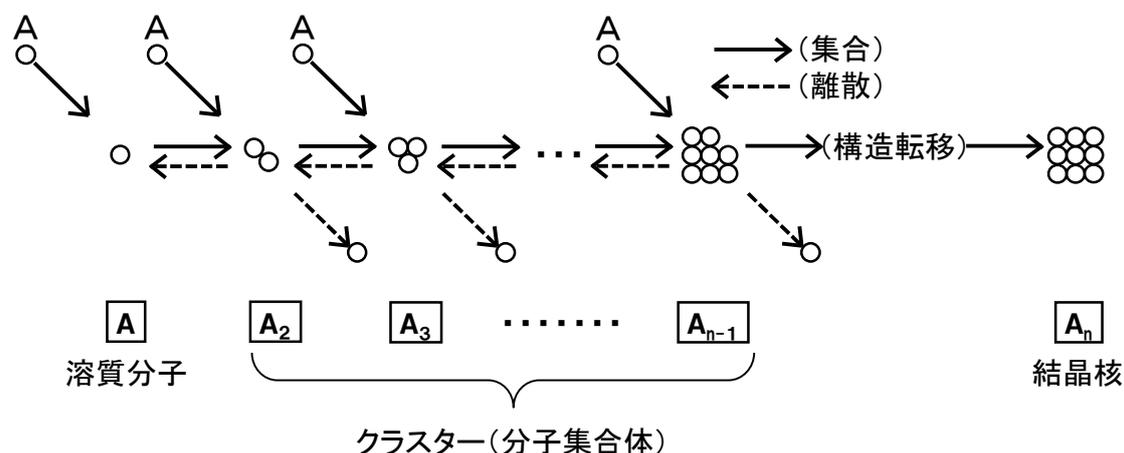


図 1.1.1 均一核発生機構

1. 2 溶液系 [文献 1-4]

g 個の溶質からなるクラスター A_g が生成する前後での自由エネルギー変化 ΔG [J] は、クラスターを球状粒子と仮定すると、次式で表される。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad \cdots(1.2.1)$$

ただし、 r はクラスターの半径[m]。

r に対する ΔG の極大値を求める。上式を r で微分したものを0と置くと、クラスターの**臨界粒径**(結晶核の最小粒径) r_c [m]を得る。

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \right) = 0 \quad \cdots(1.2.2)$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r_c \gamma + 4\pi r_c^2 \Delta G_V = 0 \quad \cdots(1.2.3)$$

$$\boxed{r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}} \quad \cdots(1.2.4)$$

ΔG の式に代入すると、クラスターの**臨界自由エネルギー**(critical Gibbs free energy, 均一核発生に必要な最小の自由エネルギー) ΔG_{crit} [J]を得る。

$$\Delta G_{crit} = 4\pi \left(-\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \right)^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi \left(-\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \right)^3 \Delta G_V \quad \cdots(1.2.5)$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{(\Delta G_V)^2} - \frac{32\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad \cdots(1.2.6)$$

$$\boxed{\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}} \quad \cdots(1.2.7)$$

体積自由エネルギー ΔG_V [J/m³]は、溶質一個あたりの化学ポテンシャル $\Delta\mu$ [J/#]を用いて次式で表される。

$$\Delta G_V = -\frac{|\Delta\mu|}{v_{mg}/N_A} = -\frac{|\Delta\mu|}{v_m} \quad \cdots(1.2.8)$$

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad \cdots(1.2.9)$$

ただし、 k はボルツマン定数[J/K]、 N_A はアボガドロ数[#/mol]、 S は熱力学的過飽和度[-]、 T は液温度[K]、 v_m は溶質一個の体積[m³/#]、 v_{mg} はクラスターのモル体積[m³/mol]。

過飽和状態($S>1$)のとき、 $\Delta\mu$ の式を ΔG_V の式に代入する。

$$\Delta G_V = -\frac{kT \ln S}{v_m} \quad \cdots(1.2.10)$$

ただし、 v_m は溶質一個の体積[m³/#]。

r_c の式と ΔG_{crit} の式に代入すると、過飽和度の項を含む式が導かれる。

$$\boxed{r_c = \frac{2\gamma v_m}{kT \ln S}} \quad \cdots(1.2.11)$$

$$\boxed{\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2}} \quad \cdots(1.2.12)$$

ΔG_V の式を ΔG の式に代入する。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \left(\frac{4\pi r^3}{3v_m} \right) kT \ln S \quad \cdots(1.2.13)$$

クラスター A_g の全体積よりクラスター半径 r が導かれる。

$$g v_m = \frac{4\pi r^3}{3} \quad \cdots(1.2.14)$$

$$r = \left(\frac{3g v_m}{4\pi} \right)^{1/3} \quad \cdots(1.2.15)$$

ΔG の式に代入して r を消去すると、個数基準の自由エネルギー式が導かれる。

$$\Delta G = 4\pi\gamma \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^{2/3} g^{2/3} - gkT \ln S \quad \cdots(1.2.16)$$

溶質数 g [#]に対する ΔG の極大値を求めるために、上式を g で微分した値を0とおくと、クラスターが安定な結晶核となるのに必要な臨界の溶質数 g^* [#]を得る。

$$\frac{d(\Delta G)}{dg} = \frac{8}{3}\pi\gamma \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^{2/3} (g^*)^{-1/3} - kT \ln S = 0 \quad \cdots(1.2.17)$$

$$(g^*)^{-1/3} = \frac{3}{8\pi\gamma} \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^{-2/3} kT \ln S \quad \cdots(1.2.18)$$

$$g^* = \left(\frac{8\pi\gamma}{3} \right)^3 \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^2 (kT \ln S)^{-3} \quad \cdots(1.2.19)$$

$$g^* = \left(\frac{512\pi^3\gamma^3}{27} \right) \left(\frac{9v_m^2}{16\pi^2} \right) / (kT \ln S)^3 \quad \cdots(1.2.20)$$

$$g^* = \left(\frac{32\pi\gamma^3}{3} v_m^2 \right) / (kT \ln S)^3 \quad \cdots(1.2.21)$$

$$g^* = \frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^3} \quad \cdots(1.2.22)$$

個数基準の ΔG 式に代入すると、クラスターの臨界自由エネルギー ΔG_{crit} [J]を得る。

$$\Delta G_{\text{crit}} = 4\pi\gamma \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^3} \right)^{2/3} - \left(\frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^3} \right) kT \ln S \quad \cdots(1.2.23)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = 4\pi\gamma^3 \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{32\pi v_m^2}{3} \right)^{2/3} \frac{1}{k^2 T^2 (\ln S)^2} - \left(\frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \right) \quad \cdots(1.2.24)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = 4\pi\gamma^3 \left[\left(\frac{3v_m}{4\pi} \right) \left(\frac{32\pi v_m^2}{3} \right) \right]^{2/3} \frac{1}{k^2 T^2 (\ln S)^2} - \left(\frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \right) \quad \cdots(1.2.25)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = 4\pi\gamma^3 \left[2^3 v_m^3 \right]^{2/3} \frac{1}{k^2 T^2 (\ln S)^2} - \frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \quad \cdots(1.2.26)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{(4\pi\gamma^3)(4v_m^2)}{k^2 T^2 (\ln S)^2} - \frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \quad \cdots(1.2.27)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{k^2 T^2 (\ln S)^2} - \frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \quad \cdots(1.2.28)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{48\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} - \frac{32\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \quad \dots(1.2.29)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \quad \dots(1.2.30)$$

上式は、先に導いたものと同じ式である。

一次発生速度 J [#/(m³·s)] は、臨界自由エネルギーの障壁 ΔG_{crit} を越える確率に相当することから、アレニウス型の式で表される。

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right) \quad \dots(1.2.31)$$

ΔG_{crit} の式を代入すると、溶液系における均一核発生速度 J_{homo} [#/(m³·s)] を得る。

$$J_{\text{homo}} = A_{\text{homo}} \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad \dots\dots(1.2.32)$$

ただし、 A_{homo} は均一溶液系の衝突頻度因子 [#/(m³·s)]。

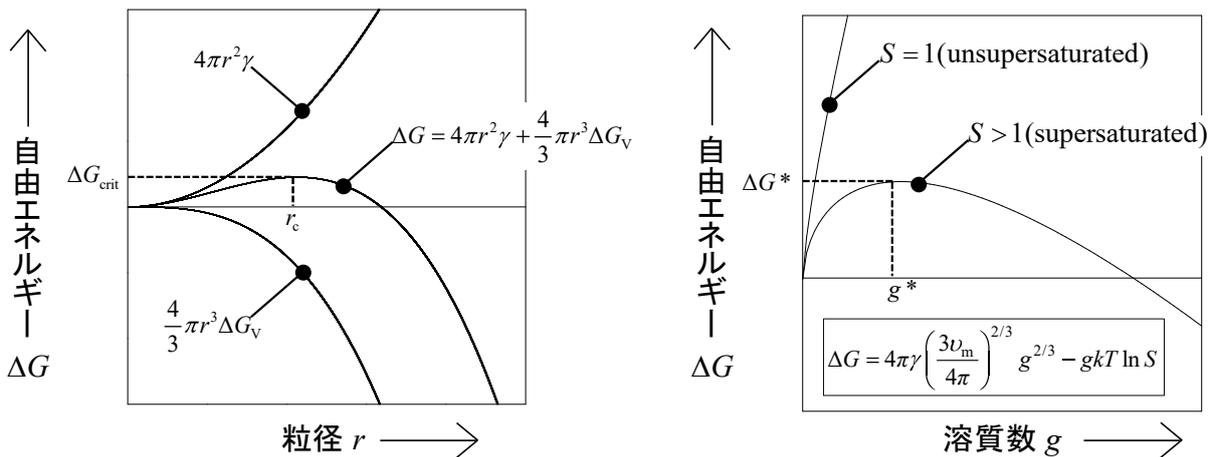


図 1.2.1 均一核発生におけるクラスターのエネルギー状態
(左) 粒径基準 [文献 1, 2]、(右) 個数基準 [文献 3, 4]

1. 3 融液系 [文献 1, 4]

融液系における自由エネルギー変化 ΔG_{melt} [J] は、溶液系の場合と同様にして次式で表される。

$$\Delta G_{\text{melt}} = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{V,\text{melt}} \quad \dots(1.3.1)$$

融液系の体積自由エネルギー $\Delta G_{V,\text{melt}}$ [J/m³] は、結晶化前後の自由エネルギー差で定義される。

$$\Delta G_{V,\text{melt}} \equiv G_S - G_L \quad \dots(1.3.2)$$

$$\Delta G_{V,\text{melt}} = (H_S - TS_S) - (H_L - TS_L) \quad \dots(1.3.3)$$

$$\Delta G_{V,\text{melt}} = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \quad \cdots(1.3.4)$$

$$\Delta G_{V,\text{melt}} = -[(H_L - H_S) - T(S_L - S_S)] \quad \cdots(1.3.5)$$

$$\Delta G_{V,\text{melt}} = -(\Delta H_f - T\Delta S_f) \quad [\Delta H_f \equiv H_L - H_S, \Delta S_f \equiv S_L - S_S] \quad \cdots(1.3.6)$$

ただし、 H は単位体積当たりのエンタルピー[J/m³]、 ΔH_f は融解熱[J/m³]、 ΔS_f は単位体積当たりの融解エントロピー[J/(K・m³)]、添え字 L は液体、添え字 S は固体。

熱力学第二法則より、次式が成り立つ。

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T^*} \quad \cdots(1.3.7)$$

ただし、 T^* は融点[K]。

$\Delta G_{V,\text{melt}}$ の式に代入する。

$$\Delta G_{V,\text{melt}} = -\left(\Delta H_f - \frac{T\Delta H_f}{T^*}\right) \quad \cdots(1.3.8)$$

$$\Delta G_{V,\text{melt}} = -\frac{\Delta H_f}{T^*}(T^* - T) \quad \cdots(1.3.9)$$

$$\Delta G_{V,\text{melt}} = -\frac{\Delta H_f \Delta T}{T^*} \quad [\Delta T \equiv T^* - T] \quad \cdots(1.3.10)$$

溶液系の r_c 式と ΔG_{crit} 式に含まれる ΔG_V に代入すると、融液系におけるクラスタの臨界粒径 $r_{c,\text{melt}}$ [m] と臨界自由エネルギー $\Delta G_{c,\text{melt}}$ [J] を得る。

$$r_{c,\text{melt}} = \frac{2\gamma T^*}{\Delta H_f \Delta T} \quad \cdots(1.3.11)$$

$$\Delta G_{c,\text{melt}} = \frac{16\pi\gamma^3 T^{*2}}{3(\Delta H_f)^2 (\Delta T)^2} \quad \cdots(1.3.12)$$

溶液系の J の式に代入すると、融液系における均一核発生速度 $J_{\text{melt,homo}}$ [#/(m³・s)] を得る。

$$J_{\text{melt,homo}} = A_{\text{melt,homo}} \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 T^{*2}}{3k(\Delta H_f)^2 T(\Delta T)^2}\right] \quad \cdots(1.3.13)$$

ただし、 $A_{\text{melt,homo}}$ は均一融液系の衝突頻度因子[#/(m³・s)]。

2. 不均一核発生

2. 1 溶液系 [文献 5, 6]

固体壁に生成する結晶核を曲率半径 r [m] の球欠(球を一つの平面で切り取った立体)と仮定するとき、不均一核発生前後における系の自由エネルギー変化 ΔG_{hetero} [J] は、表面自由エネルギー、体積自由エネルギー、付着自由エネルギーの和で表される。

$$\Delta G_{\text{hetero}} = A_{\text{LC}}\gamma_{\text{LC}} + V_c\Delta G_V + A_{\text{SC}}\Delta G_a \quad \cdots(2.1.1)$$

ただし、 A_{LC} は液相－結晶相間の接触面積[m²]、 γ_{LC} は液相－結晶相間の界面張力[J/m²]、 V_c は結晶体積[m³]、 ΔG_V は単位体積あたりの自由エネルギー[J/m³]、 A_{SC} は固体壁相－結晶相間の接触面積 [m²]、 ΔG_a は付着自由エネルギー(付着仕事)[J/m²]。

球冠(球欠の側面部)の面積 A_{LC} を導く [文献 7]。球冠から切り取った微小な円環の帯の面積 dA_{LC} [m²]は、横の長さ $2\pi r\sin\theta$ 、縦の長さ $r d\theta$ からなる長方形の微小面積で近似される。ここで、縦の長さ $r d\theta$ は、半径 r 、角度 $d\theta$ からなる扇形の弧の長さに対応する。近似長方形の微小面積を接触角 $0\sim\theta$ の積分区間で積分することで球冠の面積 A_{LC} [m²]を得る。

$$dA_{\text{LC}} = 2\pi r\sin\theta \cdot r d\theta \quad \cdots(2.1.2)$$

$$A_{\text{LC}} = \int_0^\theta 2\pi r^2\sin\theta d\theta \quad \cdots(2.1.3)$$

$$A_{\text{LC}} = 2\pi r^2 [(-\cos\theta)]_0^\theta \quad \cdots(2.1.4)$$

$$A_{\text{LC}} = 2\pi r^2 [(-\cos\theta) - (-1)] \quad \cdots(2.1.5)$$

$$A_{\text{LC}} = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \quad \cdots(2.1.6)$$

球欠の体積 V_c [m³]を導く。xy 平面における半径 r の円の方程式は、次式で表される。

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad \cdots(2.1.7)$$

$$y = \sqrt{r^2 - x^2} \quad (y \geq 0) \quad \cdots(2.1.8)$$

半円の一部を x 軸周りに回転してできる球欠の体積 V_c は、 x の積分区間を $r\cos\theta\sim r$ として導かれる。

$$V_c = \pi \int_{r\cos\theta}^r y^2 dx \quad \cdots(2.1.9)$$

$$V_c = \pi \int_{r\cos\theta}^r (r^2 - x^2) dx \quad \cdots(2.1.10)$$

$$V_c = \pi \left[r^2 x - \frac{x^3}{3} \right]_{r\cos\theta}^r \quad \cdots(2.1.11)$$

$$V_c = \pi \left[\left(r^3 - \frac{r^3}{3} \right) - \left[r^3 \cos\theta - \left(\frac{r^3}{3} \right) \cos^3\theta \right] \right] \quad \cdots(2.1.12)$$

$$V_c = \pi \left(\frac{1}{3} r^3 \cos^3\theta - r^3 \cos\theta + \frac{2}{3} r^3 \right) \quad \cdots(2.1.13)$$

$$V_c = \frac{\pi r^3}{3} (\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2) \quad \cdots(2.1.14)$$

$\cos\theta=X$ とおくと、上式右辺の括弧内は、次式で表される。

$$\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2 = X^3 - 3X + 2 \quad \cdots(2.1.15)$$

上式について、 $(-2)^3 - 3(-2) + 2 = 0$ が成り立つことから、 $X^3 - 3X + 2$ は -2 を因数にもつ。
したがって、上式は次式の通りに因数分解される。

$$X^3 - 3X + 2 = (X + 2)(X^2 - 2X + 1) = (X + 2)(X - 1)^2 \quad \cdots(2.1.16)$$

上式の X を $\cos\theta$ に置き換えた式を V_c の式に戻す。

$$V_c = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) \quad \cdots(2.1.17)$$

固体壁相－結晶相間の接触面積 A_{SC} [m^2]は、球欠の底面積で表される。

$$A_{SC} = \pi (r \sin\theta)^2 \quad \cdots(2.1.18)$$

$$A_{SC} = \pi r^2 (1 - \cos^2\theta) \quad \cdots(2.1.19)$$

固体壁相の付着自由エネルギー変化 ΔG_a [J/m^2]は、不均一核発生前後における界面張力変化で表される。

$$\Delta G_a = \gamma_{SC} - \gamma_{SL} \quad \cdots(2.1.20)$$

ただし、 γ_{SC} は固体壁相－結晶相間の界面張力 [J/m^2]、 γ_{SL} は固体壁相－液相間の界面張力 [J/m^2]。
液相、結晶相(球冠)、固体壁相の3相間での界面張力のつり合いは、次式で表される。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LC} \cos\theta + \gamma_{SC} \quad \cdots(2.1.21)$$

ΔG_a の式に代入すると、**接触角**(contact angle)を含む式を得る。

$$\Delta G_a = -\gamma \cos\theta \quad [\gamma = \gamma_{LC}] \quad \cdots(2.1.22)$$

液相－結晶相間の界面張力 γ_{LC} は、均一系における界面張力 γ と同じである。

A_{LC} 、 V_c 、 A_{SC} 、 ΔG_a の式を ΔG_{hetero} の式に代入する。

$$\Delta G_{\text{hetero}} = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \gamma + \frac{\pi r^3}{3} (2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V - \pi r^2 (1 - \cos^2\theta) (\gamma \cos\theta) \quad \cdots(2.1.23)$$

上式を r で微分した値を0とおいて ΔG_{hetero} の極大値を求める。

$$\frac{d\Delta G_{\text{hetero}}}{dr} = 4\pi r (1 - \cos\theta) \gamma + \pi r^2 (2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V - 2\pi r (1 - \cos^2\theta) (\gamma \cos\theta) = 0 \quad \cdots(2.1.24)$$

上式を満たす r を不均一核発生における最小粒径 $r_{c,\text{hetero}}$ と置く。

$$4(1 - \cos\theta) \gamma + r_{c,\text{hetero}} (2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V - 2(1 - \cos^2\theta) (\gamma \cos\theta) = 0 \quad \cdots(2.1.25)$$

$$r_{c,\text{hetero}} = \frac{2\gamma \cos\theta (1 - \cos^2\theta) - 4(1 - \cos\theta) \gamma}{(2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V} \quad \cdots(2.1.26)$$

$$r_{c,\text{hetero}} = \frac{2\gamma [\cos\theta (1 - \cos^2\theta) - 2(1 - \cos\theta)]}{(2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V} \quad \cdots(2.1.27)$$

$$r_{c,\text{hetero}} = \frac{2\gamma [\cos\theta (1 + \cos\theta) (1 - \cos\theta) - 2(1 - \cos\theta)]}{(2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V} \quad \cdots(2.1.28)$$

$$r_{c,\text{hetero}} = \frac{2\gamma [(1 - \cos\theta) \{ \cos\theta (1 + \cos\theta) - 2 \}]}{(2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V} \quad \cdots(2.1.29)$$

$$r_{c,\text{hetero}} = \frac{2\gamma [(1 - \cos\theta) (\cos^2\theta + \cos\theta - 2)]}{(2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V} \quad \cdots(2.1.30)$$

$$r_{c,\text{hetero}} = \frac{2\gamma[(1 - \cos\theta)(\cos\theta + 2)(\cos\theta - 1)]}{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V} \quad \cdots(2.1.31)$$

$$r_{c,\text{hetero}} = \frac{-2\gamma(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V} \quad \cdots(2.1.32)$$

$$\boxed{r_{c,\text{hetero}} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V}} \quad \cdots(2.1.33)$$

ΔG_{hetero} の式の r に代入し、 ΔG_{hetero} を不均一核発生における臨界自由エネルギー $-\Delta G_{c,\text{hetero}}$ と置く。

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = 2\pi \left(\frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \right)^2 (1 - \cos\theta)\gamma + \frac{\pi}{3} \left(\frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \right)^3 (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \Delta G_V - \pi \left(\frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \right)^2 (1 - \cos^2\theta)(\gamma \cos\theta) \quad \cdots(2.1.34)$$

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = 8\pi \left(\frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \right) (1 - \cos\theta) - \frac{8}{3}\pi \left(\frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \right) (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 - 4\pi \left(\frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \right) (1 - \cos^2\theta)(\cos\theta) \quad \cdots(2.1.35)$$

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \left[8\pi(1 - \cos\theta) - \frac{8}{3}\pi(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 - 4\pi(1 - \cos^2\theta)(\cos\theta) \right] \quad \cdots(2.1.36)$$

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \left[\frac{4}{3}\pi \left[6(1 - \cos\theta) - 2(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 - 3(1 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)(\cos\theta) \right] \right] \quad \cdots(2.1.37)$$

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{4}{3}\pi(1 - \cos\theta) \left(\frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \right) \left[6 - 2(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta) - 3(1 + \cos\theta)(\cos\theta) \right] \quad \cdots(2.1.38)$$

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{4\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} (1 - \cos\theta) \left[6 - 2(2 - \cos\theta - \cos^2\theta) - 3(\cos\theta + \cos^2\theta) \right] \quad \cdots(2.1.39)$$

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{4\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} (1 - \cos\theta)(2 + 2\cos\theta + 2\cos^2\theta - 3\cos\theta - 3\cos^2\theta) \quad \cdots(2.1.40)$$

$$\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{4\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} (1 - \cos\theta)(2 - \cos\theta - \cos^2\theta) \quad \cdots(2.1.41)$$

$$\boxed{\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{4\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2} \quad \cdots(2.1.42)$$

均一核発生の ΔG_V 式を $r_{c,\text{hetero}}$ の式と上式に代入すると、過飽和度の項を含む式が導かれる。

$$\boxed{r_{c,\text{hetero}} = \frac{2\nu_m\gamma}{kT \ln S}} \quad \cdots(2.1.43)$$

$$\boxed{\Delta G_{c,\text{hetero}} = \frac{4\pi\gamma^3\nu_m^2}{3k^2T^2(\ln S)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2} \quad \cdots(2.1.44)$$

溶液系の不均一核発生速度 J_{hetero} [#/(m³·s)] は、均一系と同様にして次式で表される。

$$J_{\text{hetero}} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{hetero}}}{kT} \right) \quad \cdots(2.1.45)$$

$$\boxed{J_{\text{hetero}} = A_{\text{hetero}} \exp\left[-\frac{4\pi\gamma^3\nu_m^2}{3k^3T^3(\ln S)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \right]} \quad \cdots(2.1.46)$$

ただし、 A_{hetero} は不均一溶液系の衝突頻度因子[#/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$)]。

均一系に対する不均一系の臨界自由エネルギー比 Φ [-] を次式のように定義する。

$$\Phi \equiv \frac{\Delta G_{\text{c,hetero}}}{\Delta G_{\text{c,homo}}} \quad (0 < \Phi < 1) \quad [\Delta G_{\text{c,homo}} = \Delta G_{\text{crit}}] \quad \dots(2.1.47)$$

均一系の ΔG_{crit} 式と不均一系の $\Delta G_{\text{c,hetero}}$ 式を代入する。

$$\Phi = \frac{4\pi\gamma^3(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / [3(\Delta G_V)^2]}{16\pi\gamma^3 / [3(\Delta G_V)^2]} \quad \dots(2.1.48)$$

$$\Phi = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad \dots(2.1.49)$$

上式は、不均一系において乗り越えるべき活性化エネルギーの障壁が、均一系におけるそれよりも Φ 倍小さくなることを意味している。また、溶質、溶媒、器壁の種類が変更された場合、接触角 θ が変更されて Φ の値に反映される。

Φ の定義式をはじめの J_{hetero} 式に代入して $\Delta G_{\text{c,hetero}}$ を消去する。

$$J_{\text{hetero}} = A_{\text{hetero}} \exp\left(-\frac{\Phi \Delta G_{\text{c,homo}}}{kT}\right) \quad \dots(2.1.50)$$

一般に、 $A_{\text{hetero}} < A_{\text{homo}}$ となることが知られている。[文献 8]

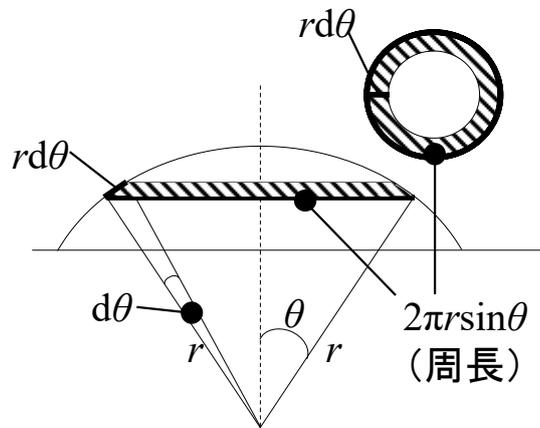


図 2.1.1 球冠の表面積を求めるための概略図 [文献 7]

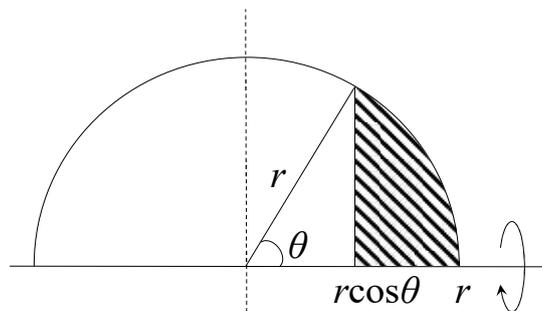


図 2.1.2 球欠の体積を求めるための概略図

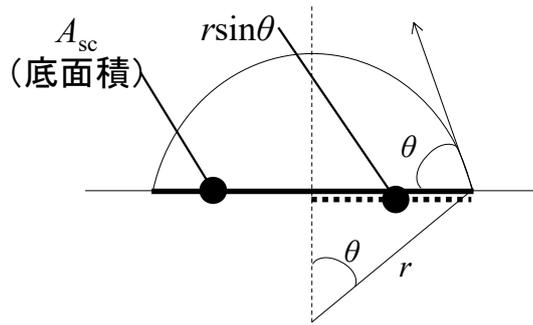


図 2.1.3 球欠の底面積を求めるための概略図

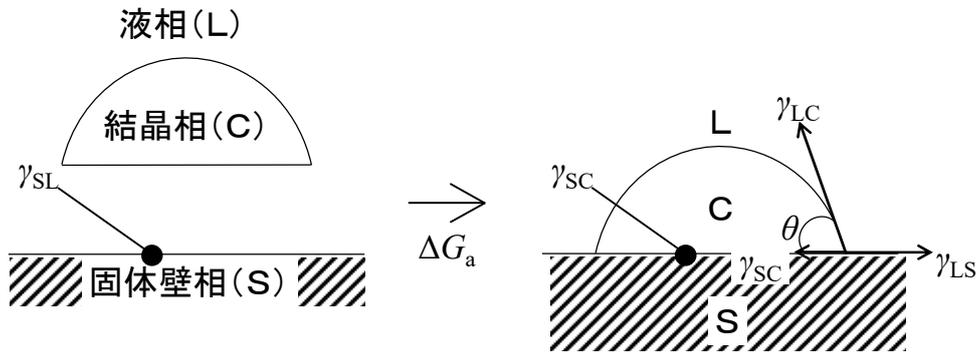


図 2.1.4 付着自由エネルギーを求めるための概略図

2. 2 融液系 [文献 4, 5, 9]

融液系の体積自由エネルギーは、均一系で導いたように、次式で与えられる。

$$\Delta G_{V,melt} = -\frac{\Delta H_f \Delta T}{T^*} \quad [\Delta T \equiv T^* - T] \quad \dots(2.2.1)$$

溶液系の r_c 式と ΔG_{crit} 式に含まれる ΔG_V に代入すると、不均一融液系におけるクラスターの臨界粒径 $r_{c,melt,het}$ [m] と臨界自由エネルギー $\Delta G_{c,melt,het}$ [J] を得る。

$$r_{c,melt,het} = \frac{2\gamma T^*}{\Delta H_f \Delta T} \quad [=r_{c,melt}] \quad \dots(2.2.2)$$

$$\Delta G_{c,melt,het} = \frac{4\pi\gamma^3}{3(-\Delta H_f \Delta T / T^*)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad \dots(2.2.3)$$

$$\Delta G_{c,melt,het} = \frac{4\pi\gamma^3 T^{*2}}{3(\Delta H_f)^2 (\Delta T)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad \dots(2.2.4)$$

融液系の不均一核発生速度 $J_{melt,het}$ [#/(m³・s)] は、これまでと同様の手順で導かれる。

$$J_{melt,het} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,melt,het}}{kT}\right) \quad \dots(2.2.5)$$

$$J_{melt,het} = A_{melt,het} \exp\left[\frac{4\pi\gamma^3 T^{*2}}{3(\Delta H_f)^2 (\Delta T)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2\right] \quad \dots(2.2.6)$$

あるいは、 Φ の定義式を用いて均一系の自由エネルギー $\Delta G_{c,melt}$ で表す。

$$\boxed{J_{melt,het} = A_{melt,het} \exp\left(-\frac{\Phi \Delta G_{c,melt}}{kT}\right)} \quad \left[\Delta G_{c,melt,het} = \Phi \Delta G_{c,melt}\right] \quad \cdots(2.2.7)$$

3. 一次核発生機構の解析 [文献 10]

一次核発生が起こるまでの待ち時間 t_{ind} は、一次核発生速度 J に反比例する。

$$t_{ind} \propto J^{-1} \quad \cdots(3.1)$$

$$\ln t_{ind} \propto -\ln J \quad \cdots(3.2)$$

溶液系の均一核発生速度式を上式の J に代入すると、次式のようにになる。

$$\ln t_{ind} \propto -\ln J_{homo} = -\ln A_{homo} + \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \quad \cdots(3.3)$$

$$\ln t_{ind} \propto -\ln A_{homo} + \frac{16\pi v_m^2}{3k^3} \left[\frac{\gamma^3}{T^3 (\ln S)^2} \right] \quad \cdots(3.4)$$

$$\boxed{\ln t_{ind} \propto \frac{\gamma^3}{T^3 (\ln S)^2}} \quad \cdots(3.5)$$

溶液系の J_{hetero} 式を $\ln t_{ind}$ の式に代入する。

$$\ln t_{ind} \propto -\ln J_{hetero} = -\ln A_{hetero} + \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2 \Phi}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \quad \cdots(3.6)$$

$$\ln t_{ind} \propto -\ln A_{hetero} + \frac{16\pi v_m^2}{3k^3} \left[\frac{\Phi \gamma^3}{T^3 (\ln S)^2} \right] \quad \cdots(3.7)$$

$$\boxed{\ln t_{ind} \propto \frac{\Phi \gamma^3}{T^3 (\ln S)^2}} \quad \cdots(3.8)$$

温度一定の下、ある溶液系に関する $(\ln S)^{-2}$ と $\ln t_{ind}$ の相関をとると、近似直線の傾きは次式で表される。

$$\text{均一系} : \text{slope} = \frac{\gamma^3}{T^3} \quad \cdots(3.9)$$

$$\text{不均一系} : \text{slope} = \frac{\Phi \gamma^3}{T^3} [0 < \Phi < 1] \quad \cdots(3.10)$$

上式より、傾きが変わる点を境に、傾きが大きい側で均一核発生、小さい側で不均一核発生が支配的となることが図上で理解される。工業的には、不均一核発生が支配的となる。 Φ を知るには、両者の傾きの比を取るか、事前に求めておいた界面張力 γ を用いる。界面張力 γ は、均一系の傾きより求めることができるほか、次の Mersmann(メルスマン)の式が知られている。

$$\gamma = 414kT \left(\frac{\rho_c N_A}{M} \right)^{\frac{2}{3}} \ln \frac{c_s}{c_L} \quad \cdots(3.11)$$

ただし、 ρ_c は結晶密度[kg/m³]、 N_A はアボガドロ数、 c_s は固体中の溶質濃度[kg/m³]、 c_L は溶液中の溶質濃度[kg/m³]。

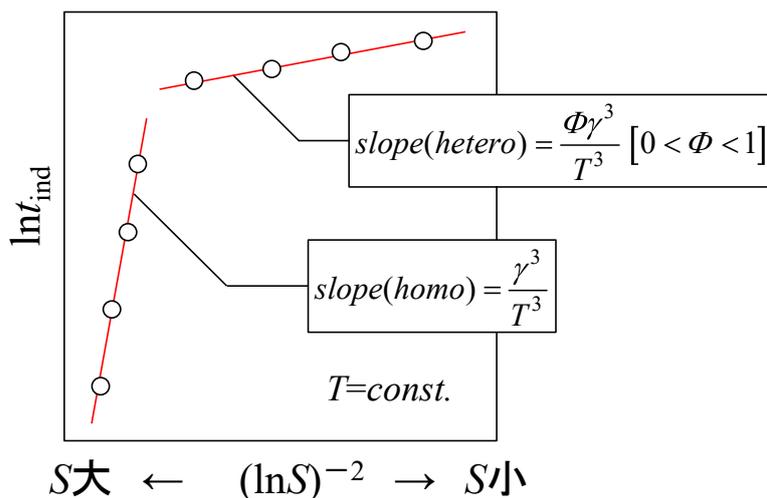


図 3.1 均一核発生機構の解析

4. 二次核発生

二次核発生は、結晶の存在下で起こる核発生である。経験的には、親結晶の粒径が 100 μm 程度以上で起こる [文献 11]。二次核発生の要因として、次の四つがよく知られている。すなわち、①種晶投入時の表面剥離(initial breeding)、②攪拌翼・器壁・結晶との衝突(contact nucleation)、③流体のせん断力による表面剥離(fluid shear nucleation)、④凝集晶や針状晶の崩壊(poly-crystal and needle breeding)である [文献 12, 13]。ここでは、Ottens & De Jong の contact nucleation モデル [文献 14] に基づいて述べる。

結晶-攪拌翼間の衝突による二次核発生速度 B [#/(m³·s)]は、過飽和度 ΔC [kg/m³]、衝突頻度 ω [1/s]、衝突エネルギー E [J]、液体積あたりの結晶個数 N/V [#m³]に比例することから、次式で表される。

$$B = k_1 (\Delta C)^\alpha \omega E \left(\frac{N}{V} \right) \quad \dots(4.1)$$

ただし、 k_1 と α は定数。

上式において、衝突頻度 ω と衝突エネルギー E は測定が困難であるため、これらの因子を攪拌条件や粒子特性などの代入しやすい因子に置き換える。

攪拌翼と衝突した結晶が、装置内を周回して再び攪拌翼と衝突することを考える。このときの衝突頻度 ω は、(結晶を乗せた)液の循環時間 t_c [s]に反比例する。

$$\omega \propto \frac{1}{t_c} \quad \dots(4.2)$$

循環時間 t_c は、液の循環流量 Q_c [m³/s]に対する液体積 V [m³]の比で表される。

$$t_c = \frac{V}{Q_c} \quad \dots(4.3)$$

循環流量 Q_c [m³/s]は、翼の回転数 n [1/s]と翼径 d [m]の 3 乗に比例する。

$$Q_c \propto nd^3 \quad \dots(4.4)$$

上式を t_c の式に代入したものを ω の式に代入する。

$$\omega = k_2 \left(\frac{nd^3}{V} \right) \eta \quad [0 < \eta < 1] \quad \cdots(4.5)$$

ただし、 k_2 は定数、 η は衝突効率[-]。

衝突効率 η は、とくに微結晶の場合、攪拌翼をすり抜けて衝突しない場合(スリップ現象)も含まれることを考慮している(修正 Ottens モデル)。**[文献 15]**

衝突エネルギー E は、結晶一個の重量 m [kg]と翼先端速度 u [m/s]を用いて表される。

$$E \propto \frac{1}{2} mu^2 \quad \cdots(4.6)$$

結晶一個の重量 m は、次式で表される。

$$m = \phi_V \rho_c L^3 \quad \cdots(4.7)$$

ただし、 ϕ_V は体積形状係数[-]、 ρ_c は粒子密度[kg/m³]、 L は粒径[m]。

翼先端速度 u (周速)は、一回転の距離(周長)と一回転にかかる時間(周期)の比で表される。

$$u = \frac{2\pi(d/2)}{1/n} = \pi nd \quad \cdots(4.8)$$

上式と m の式を E の式に代入する。

$$E = k_3 (\phi_V \rho_c L^3) (\pi nd)^2 \quad \cdots(4.9)$$

ω と E の式を B の式に代入すると、攪拌条件や粒子特性を含む式を得る。

$$B = k_4 (\Delta C)^\alpha \left(\frac{n^3 d^5}{V} \right) \left(\frac{N \phi_V \rho_c L^3}{V} \right) \eta \quad \cdots(4.10)$$

$$B = k_4 (\Delta C)^\alpha \left(\frac{n^3 d^5}{V} \right) M \eta \quad \left[M \equiv \frac{N \phi_V \rho_c L^3}{V} \right] \quad \cdots(4.11)$$

ただし、 M は懸濁密度[kg/m³]。

上式の $n^3 d^5/V$ を単位液重量あたりの攪拌所要動力 ε [W/kg]で表すことを考える。攪拌所要動力 P [W]は、翼が受ける抵抗力 R_f [N]と翼先端速度 u [m/s]の積で表される。**[文献 16]**

$$P = R_f u \quad \cdots(4.12)$$

上式の成立は、単位を計算することで理解される。すなわち、動力[W]=仕事[J]÷時間[s]であり、仕事[J]=力[N]×距離[m]であることから、動力[W]=(力[N]×距離[m])÷時間[s]=抵抗力 R_f [N]×先端速度 u [m/s]となる。

抵抗力 R_f は、流体力学に基づき次式で定義される。

$$R_f \equiv C_D A \left(\frac{1}{2} \rho u^2 \right) \quad \cdots(4.13)$$

ただし、 C_D は抵抗係数[-]、 A は投影面積[m²]、 ρ は液密度[kg/m³]。

上式は、攪拌条件因子を用いて次式のように導かれる。

$$R_f = C_D A \left(\frac{1}{2} \rho u^2 \right) \propto \rho A u^2 \propto \rho d^2 (\pi nd)^2 \propto \rho d^2 (nd)^2 = \rho n^2 d^4 \quad \cdots(4.14)$$

上式と u の式を P の式に代入すると、攪拌条件因子を含む攪拌所要動力 P [W]を得る。

$$P = R_f u \propto (\rho n^2 d^4) (\pi nd) \propto (\rho n^2 d^4) (nd) \quad \cdots(4.15)$$

$$P = N_p \rho n^3 d^5 \quad \cdots(4.16)$$

ただし、 N_p は動力数[-]。

固液系の場合は、液密度 ρ を懸濁液密度 ρ_{sl} に置き換えることで、液相系と同様の取り扱いができる。

単位液重量あたりの攪拌所要動力 ε [W/kg]は、次式で表される。

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho_{sl} V} \quad \left[P = N_p \rho_{sl} n^3 d^5 \right] \quad \cdots(4.17)$$

$$\varepsilon = \frac{N_p n^3 d^5}{V} \quad \cdots(4.18)$$

$$\frac{n^3 d^5}{V} = \frac{\varepsilon}{N_p} \quad \cdots(4.19)$$

B の式に代入すると、攪拌特性 ε と溶液特性 M を含む式を得る。

$$B = k(\Delta C)^a \varepsilon M \eta \quad \cdots(4.20)$$

二次核発生は、粒径分布の多分散化の要因となることから、なるべく抑止される必要がある。対応策としては、①操作前に種晶の表面を洗浄する、②攪拌速度を緩やかにする、③余剰の結晶核(二次核)を溶解する、④結晶形状を針状から粒状に変更する(アスペクト比を小さくする)、などが挙げられる。以下、具体的な方法について述べる。①の種晶の洗浄については、小型の攪拌機に飽和溶液と種晶を仕込み、ゆるやかに攪拌することで行う。③の余剰核の溶解については、冷却晶析であれば内部液を加熱する[文献 17, 18]、蒸発晶析であれば差し水を添加する[文献 19]、貧溶媒晶析であれば良溶媒を添加する。④の形状変更については、溶媒の変更や媒晶剤の添加が挙げられる。

5. 核発生速度の測定法

様々な事例が報告されているものの、核発生挙動の複雑さゆえに、確たる測定法は存在しないと言ってよい。一次核発生速度を測定しているつもりでも二次核発生由来の結晶が混入する。二次核発生速度の場合は、複数のメカニズムが同時に進むので、厳密にはメカニズムごとに分けて検討する必要がある。古くから有名なのは、比較的測定のしやすい準安定域幅をもとに、一次核発生速度を間接的に求める方法である。近年は、結晶個数をその場計測する分析ツールが進展してきている。

5. 1 Nyvlt の方法

Nyvlt(ニーブルト)らは、目視による測定が比較的容易な準安定域幅を用いて核発生速度を決定するためのモデル式を提案している[文献 20, 21]。経験則に基づく質量基準核発生速度 J [kg/(m³·s)]は、次式で表される。

$$J = k_n \Delta C_{\max}^n \quad \cdots(5.1.1)$$

ただし、 k_n と n は定数、 ΔC_{\max} は最大過飽和度[kg/m³]。

溶解度曲線が直線で近似される場合、次式が成り立つ。

$$C^* = a + b\theta \quad \cdots(5.1.2)$$

$$\frac{dC^*}{d\theta} = b \quad \cdots(5.1.3)$$

ただし、 a と b は定数、 θ は液温度[°C]。

濃度差と温度差が最大となるような境界条件のもとで積分する。

$$\int_{C_1}^{C_2} dC^* = b \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \quad \cdots(5.1.4)$$

$$\Delta C_{\max} = b \Delta \theta_{\max} \quad \cdots(5.1.5)$$

ただし、 $\Delta \theta_{\max}$ は最大準安定域幅[°C]。

$dC^*/d\theta$ の式を代入して定数 b を消去する。

$$\Delta C_{\max} = \left(\frac{dC^*}{d\theta} \right) \Delta \theta_{\max} \quad \cdots(5.1.6)$$

J の式に代入する。

$$J = k_n \left[\left(\frac{dC^*}{d\theta} \right) \Delta \theta_{\max} \right]^n \quad \cdots(5.1.7)$$

上式とは別に、質量基準一次核発生速度 J を冷却速度 $\dot{\theta}$ [°C/s] を用いて表す。

$$J = -\varepsilon \frac{dC^*}{dt} \left[\varepsilon \equiv \frac{R}{[1-w(R-1)]^2} \right] \quad \cdots(5.1.8)$$

$$J = \left(\varepsilon \frac{dC^*}{d\theta} \right) \left(-\frac{d\theta}{dt} \right) \quad \cdots(5.1.9)$$

$$J = q \dot{\theta} \left[q \equiv \varepsilon \frac{dC^*}{d\theta}, \dot{\theta} \equiv -\frac{d\theta}{dt} \right] \quad \cdots(5.1.10)$$

ただし、 q は 1°C 冷却するとき析出する溶媒体積あたりの結晶重量[kg/(m³·°C)]、 R は水和物塩と無水物塩の分子量比[-]、 w は単位重量あたりの溶媒中に含まれる無水物塩の重量[-]、 ε は定数[-]。

溶解度 C^* は、時間 t の関数である。これは冷却の進行に伴い、内部液の溶解度が減少するためである。

このとき、 dC^*/dt 自体は負であることから、負号を付して正の値にする。

上の 2 式を等置すると、冷却速度 $\dot{\theta}$ と最大準安定域幅 $\Delta \theta_{\max}$ の相関式が得られる。

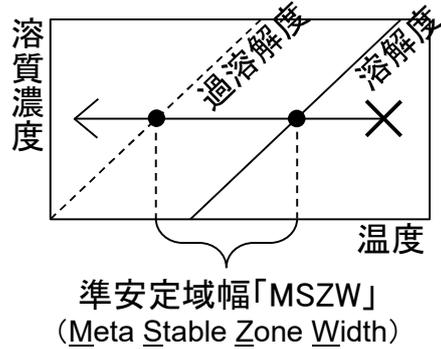
$$\left(\varepsilon \frac{dC^*}{d\theta} \right) \dot{\theta} = k_n \left[\left(\frac{dC^*}{d\theta} \right) \Delta \theta_{\max} \right]^n \quad \cdots(5.1.11)$$

$$\log \left(\varepsilon \frac{dC^*}{d\theta} \right) + \log \dot{\theta} = \log k_n + n \log \left[\left(\frac{dC^*}{d\theta} \right) \Delta \theta_{\max} \right] \quad \cdots(5.1.12)$$

$$\log \varepsilon + \log \left(\frac{dC^*}{d\theta} \right) + \log \dot{\theta} = \log k_n + n \log \left(\frac{dC^*}{d\theta} \right) + n \log \Delta \theta_{\max} \quad \cdots(5.1.13)$$

$$\log \dot{\theta} = (n-1) \log \left(\frac{dC^*}{d\theta} \right) - \log \varepsilon + \log k_n + n \log \Delta \theta_{\max} \quad \cdots(5.1.14)$$

冷却速度 $\dot{\theta}$ と最大準安定域幅 $\Delta \theta_{\max}$ の関係をプロットし、直線近似で整理すると、傾きと切片より質量基



準核発生速度 J のパラメーター n と k_n がそれぞれ決まる。ここで、 $dC^*/d\theta$ および ε 、すなわち q の値は、予め計算できるため、既知である。

上式に対する Mullin(マリン)らの当てはめ結果を以下に示す。[文献 21]

$$\dot{\theta} = (1.38 \pm 0.9) \Delta \theta_{\max}^{2.64 \pm 0.92} \quad (\text{seeded; primary nucleation occurred}) \quad \cdots(5.1.15)$$

$$\dot{\theta} = (1.28 \pm 0.91) \times 10^{-2} \Delta \theta_{\max}^{6.43 \pm 1.62} \quad (\text{unseeded; primary and secondary nucleation occurred}) \quad \cdots(5.1.16)$$

J の式に代入すると、最大準安定域 $\Delta \theta_{\max}$ を含む一次核発生速度式を得る。

$$J = q(1.38 \pm 0.9) \Delta \theta_{\max}^{2.64 \pm 0.92} \quad (\text{primary}) \quad \cdots(5.1.17)$$

$$J = q(1.28 \pm 0.91) \times 10^{-2} \Delta \theta_{\max}^{6.43 \pm 1.62} \quad (\text{primary and secondary}) \quad \cdots(5.1.18)$$

上式において、 1°C 冷却するとき析出する溶媒体積あたり結晶重量 q は、溶解度データより事前に計算できる。したがって、比較的測定しやすい最大準安定域幅 $\Delta \theta_{\max}$ を用いることで、直接の測定が難しい核発生速度 J を間接的に決定することができる。

5. 2 久保田の方法

Nývlt らが定義した核発生速度は、個数基準ではなく質量基準であることから、目視による核発生が認められるようになるまで結晶成長した分(結晶重量が増加した分)も、核発生速度として見なされることになる。しかし、Nývlt らは、この成長分を核発生速度に含めないとしており、この点において、Nývlt らの課題が残される。これに対して久保田は、溶液が過飽和状態にある限り、一次核発生は結晶核が見え始める前から起こると考え、結晶核の個数密度がある一定の値 $(N/V)_{\text{det}}$ に達した時点を核化点と定義することで、Nývlt らのモデルの修正を試みている。[文献 22-25]

個数基準一次核発生速度 J_n [$\#/(m^3 \cdot s)$] は、次式で表される。

$$J_n = k_n (\Delta T)^n \quad \cdots(5.2.1)$$

ただし、 ΔT は過冷却度 [$^\circ\text{C}$]。

結晶核の個数密度 N/V [$\#/\text{m}^3$] の積分形は、次式で表される。

$$\frac{N}{V} = \int_0^N d\left(\frac{N}{V}\right) \quad \cdots(5.2.2)$$

なお、個数密度の表記は、原報[文献 22]では溶媒体積基準 (N/V) としているが、それ以降の報文では、溶媒質量基準 (N/M) に変更されている。

ここで、個数基準一次核発生速度 J_n は、次式のように表すこともできる。

$$J_n = \frac{d(N/V)}{dt} \quad \cdots(5.2.3)$$

N/V の式に代入して微小個数密度 $d(N/V)$ を消去し、積分区間を変更する。

$$\frac{N}{V} = \int_0^t J_n dt \quad \cdots(5.2.4)$$

個数密度 N/V と時間 t を結晶核が検出された時点での個数密度 $(N/V)_{\text{det}}$ と検出されるまでの待ち時間 t_m にそれぞれ置き換える。

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{det}} = \int_0^{t_m} J_n dt \quad \cdots(5.2.5)$$

冷却速度 R [°C/s] は、次式で表される。

$$R = \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad \cdots(5.2.6)$$

$(N/V)_{\text{det}}$ の式に代入して微小時間 dt を消去し、積分区間を変更する。

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{det}} = \int_0^{\Delta T_m} \frac{J_n}{R} d(\Delta T) \quad \cdots(5.2.7)$$

ただし、 ΔT_m は準安定域幅[°C]。

はじめの J_n 式を代入すると、個数基準一次核発生速度 J_n と準安定域幅 ΔT_m の相関式が導かれる。

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{det}} = \int_0^{\Delta T_m} \frac{k_n (\Delta T)^n}{R} d(\Delta T) \quad \cdots(5.2.8)$$

$$\left[\frac{(N/V)_{\text{det}}}{k_n}\right] R = \frac{(\Delta T_m)^{n+1}}{n+1} \quad \cdots(5.2.9)$$

$$\Delta T_m = \left[\frac{(N/V)_{\text{det}}}{k_n} (n+1)\right]^{\frac{1}{n+1}} R^{\frac{1}{n+1}} \quad \cdots(5.2.10)$$

$$\log(\Delta T_m) = \frac{1}{n+1} \log\left[\frac{(N/V)_{\text{det}}}{k_n} (n+1)\right] + \frac{1}{n+1} \log R \quad \cdots(5.2.11)$$

冷却速度 R と準安定域幅 ΔT_m の関係をプロットし、直線近似で整理すると、傾きと切片より個数基準一次核発生速度 J_n のパラメーター n と k_n がそれぞれ決まる。しかし、切片の式に含まれる k_n と $(N/V)_{\text{det}}$ を分離できないため、この点に久保田の課題が残される。久保田は、肉眼とコールターカウンターの二種類の検出器を用いて冷却速度 $\log R$ と準安定域幅 $\log(\Delta T_m)$ の関係を方眼紙上にプロットして直線近似を実施した結果、近似直線の傾き $(1/n+1)$ は両者ともほぼ同じであったが、切片の値は肉眼の方が小さくなったことを報告している [文献 23]。ここで、かりに k_n を両者とも同じ値と仮定すると、肉眼の方がコールターカウンターよりも結晶核の検出までに要する個数密度 $(N/V)_{\text{det}}$ の値が大きいことになる。このことは、肉眼の方が、結晶核を検出するまでにより多くの結晶個数密度を要することから、肉眼の方が、核の検出感度が悪いことを意味する。 $(N/V)_{\text{det}}$ は検出器の感度を表すパラメーターであり、同様の実験を種々の検出器で行うことで、 $(N/V)_{\text{det}}$ を検出器ごとに明らかにできる。

久保田の主張は、溶解度曲線を少し越えて過飽和状態となった時点で核発生は起こっており、「核化準備領域」としての準安定領域は存在しないというものである。準安定域とは、結晶個数密度 (N/V) が検出感度 $(N/V)_{\text{det}}$ まで蓄積されるのに必要な過冷却領域、すなわち「結晶粒子蓄積領域」である。 [文献 25]

5. 3 直接計数法

回分式で生成させた結晶の個数を顕微鏡観察により計数する。簡便ではあるが、かなり大雑把であることから、大局をつかむ程度に考えておく。一次核発生速度 J [#/(m³·s)] を次式で定義する。

$$J = \frac{N_t}{V\tau} \quad \cdots(5.3.1)$$

ただし、 N_t は結晶個数[#]、 V は懸濁液量[m³]、 τ は核発生までの待ち時間[s]。

核発生までの待ち時間 τ は、目視や導電率などで測定する。過飽和を完全に消費させた後の懸濁液を固液分離し、乾燥結晶の全重量を測定する(W_t [kg])。そこから一部の試料結晶を採取して秤量し(W_a [kg])、底面積 S_t [m²] の乾いた方眼シャーレ(通常のガラスシャーレに油性ペンでマス目を描いてもよい)に乗せ、ガラス棒などで均一にならす。顕微鏡を通してマス目(面積 S_a [m²])の枠内にある結晶個数 N_a [#] をカウンターで計数し、次式により全結晶個数 N_t [#] を概算する。

$$N_t = N_a \times \frac{S_t}{S_a} \times \frac{W_t}{W_a} \quad \cdots(5.3.2)$$

同様の計算を複数のマス目に対して行い、最後に平均するとよい。なお、固液分離を行わずに晶析槽内の全懸濁液 V_t [m³] から一部の懸濁液 V_a [m³] を採取して計数した場合は、重量比 W_t/W_a のかわりに体積比 V_t/V_a を用いる。

一次核発生速度 J には二次核発生の分が含まれること、待ち時間 τ は測定条件によって変化すること、に留意する必要がある。

補 遺

補遺 1 均一核発生

1. 1 溶液系

クラスター A_g の生成速度 J_g [#/(m³·s)] は、溶質の付加速度と脱離速度の差をとって次式で表される。

$$J_g = (A_{g-1} + A_1) - (A_g - A_1) = f_{g-1}\beta - f_g\alpha \quad \cdots(1.1.1)$$

ただし、 f_g は非平衡状態におけるクラスター A_g の個数密度[#/m³]、 β は溶質のクラスターへの衝突頻度[1/s]、 α は溶質のクラスターからの離脱頻度[1/s]。

平衡状態の場合、クラスターの生成速度は溶質数 g に関わらずある一定の値 J_s [#/(m³·s)] をとる。

$$J_1 = J_2 = J_3 = \cdots = J_g = \cdots = J_{g\infty} \quad [\equiv J_s] \quad \cdots(1.1.2)$$

クラスター A_g の生成と消滅の速度が見かけ上等しい $J_s=0$ の条件を仮定する。このとき、クラスター A_g の非平衡状態における個数密度 n_{g-1} [#/m³] と平衡状態における個数密度 n_g [#/m³] はほぼ等しいとみなせることから、 J_g の式は次式のようなになる。

$$J_s = f_{g-1}\beta - f_g\alpha \approx n_{g-1}\beta - n_g\alpha = 0 \quad \cdots(1.1.3)$$

$$\frac{n_{g-1}}{n_g} = \frac{\alpha}{\beta} \quad \cdots(1.1.4)$$

上式を用いると、 J_g の式は次式のように導かれる。

$$J_g = n_{g-1}\beta \left(\frac{f_{g-1}}{n_{g-1}} - \frac{f_g \alpha}{n_{g-1}\beta} \right) \quad \cdots(1.1.5)$$

$$J_g = n_{g-1}\beta \left(\frac{f_{g-1}}{n_{g-1}} - \frac{f_g}{n_g} \right) \quad \cdots(1.1.6)$$

$$J_g = \left(\frac{f_{g-1}}{n_{g-1}} - \frac{f_g}{n_g} \right) / \frac{1}{n_{g-1}\beta} \quad \cdots(1.1.7)$$

$g=2 \sim g_{\infty}$ まで辺々加える。

$$J_s = \left[\left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_2}{n_2} \right) + \left(\frac{f_2}{n_2} - \frac{f_3}{n_3} \right) + \cdots + \left(\frac{f_{g_{\infty}-1}}{n_{g_{\infty}-1}} - \frac{f_{g_{\infty}}}{n_{g_{\infty}}} \right) \right] / \sum_{g=2}^{g_{\infty}} \frac{1}{n_{g-1}\beta} \quad [J_s \equiv J_g] \quad \cdots(1.1.8)$$

$$J_s = \beta \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_{g_{\infty}}}{n_{g_{\infty}}} \right) / \sum_{g=2}^{g_{\infty}} \frac{1}{n_{g-1}} \quad \cdots(1.1.9)$$

上式において、クラスターを形成する溶質数 g が十分に小さい場合($g=1$)、平衡状態における微小クラスター A_g の個数密度 n_1 は、非平衡状態における個数密度 f_1 に等しいとみなすことができる。(クラスターの寸法が十分に小さいので、平衡に達する以前の非平衡状態であっても、平衡状態とほぼ同じ数の微小クラスターがすでに生成していると考えられる。[文献 26])

$$\frac{f_1}{n_1} \approx 1 \quad \cdots(1.1.10)$$

一方、溶質数 g が十分に大きい場合($g=g_{\infty}$)、平衡状態における巨大なクラスター A_g の個数密度 n_g は、非平衡状態における個数密度 f_g よりも十分に大きいとみなすことができる。(平衡状態ではすでに十分な数の巨大クラスター A_g が生成しているが、平衡に達する以前の非平衡状態では、まだ十分に生成していないと考えられる。[文献 26])

$$\frac{f_{g_{\infty}}}{n_{g_{\infty}}} \approx 0 \quad \cdots(1.1.11)$$

上の2式を J_s の式に代入する。

$$J_s = \frac{\beta}{\sum_{g=2}^{g_{\infty}} \frac{1}{n_{g-1}}} \quad \cdots(1.1.12)$$

$$J_s = \frac{\beta}{\int_1^{\infty} \frac{1}{n_g} dg} \quad \cdots(1.1.13)$$

クラスター A_g の平衡状態における個数密度 n_g [#/ m^3]は、次式で表される。

$$n_g = N_T \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \cdots(1.1.14)$$

ただし、 N_T は溶質の全個数密度[#/ m^3]。

いま、結晶核を生成するのに必要な臨界の溶質数 g^* の近傍に着目しているので、上式の ΔG を $g=g^*$ のまわりで Taylor 展開する。

$$\Delta G = \Delta G_{\text{crit}} + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial g}\right)_{g=g^*} (g - g^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} (g - g^*)^2 + \cdots \quad \cdots(1.1.15)$$

上式は、 $y=\Delta G(g)$ が $g=g^*$ 近傍でどのような関数形になるのかを近似的に表している。右辺第一項と第二項の和は $g=g^*$ における接線の式を表しており、 $y=\Delta G(g)$ の式に $g=g^*$ を代入した第一項の定数 ΔG_{crit} は、接点の y 座標を表している。 $\Delta G-g$ 線図に示されるように、理論的な個数基準の自由エネルギー式 $y=\Delta G(g)$ は曲線で表されるものの、理論曲線上を動く点 $P(g)$ と上式の近似接線上を動く別の点 $P'(g')$ は、 $g=g^*$ 近傍でかなり接近する。このように、非常に狭い範囲であれば、曲線の式を直線の式で近似的に表すことができる。ここに、関数の曲がり具合を表す右辺第三項以降を加えることで、理論曲線と上の近似曲線の $g=g^*$ 近傍における一致の精度を限りなく高めることができる。

$\Delta G-g$ 線図において、臨界点($g^*, \Delta G_{\text{crit}}$)での勾配は 0 であることから、上式の右辺第二項は 0 となる。

$$\Delta G \approx \Delta G_{\text{crit}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} x^2 \quad [x \equiv g - g^*] \quad \cdots(1.1.16)$$

$$\Delta G \approx \Delta G_{\text{crit}} - \frac{1}{2} Q x^2 \quad \left[Q \equiv -\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} \right] \quad \cdots(1.1.17)$$

ただし、 Q は ΔG の Taylor 展開式における二次の偏微分項。

n_g の式に代入する。

$$n_g = N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}} - Qx^2/2}{kT}\right) \quad \cdots(1.1.18)$$

$$n_g = N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right) \exp\left(\frac{Qx^2}{2kT}\right) \quad \cdots(1.1.19)$$

$$\frac{1}{n_g} = \frac{1}{N_T} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Qx^2}{2kT}\right) \quad \cdots(1.1.20)$$

$$\frac{1}{n_g} = \frac{1}{n_g^*} \exp\left(-\frac{Qx^2}{2kT}\right) \quad \left[n_g^* \equiv N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right) \right] \quad \cdots(1.1.21)$$

J_s の式に代入する。

$$J_s = \frac{\beta}{n_g^* \int_1^\infty \exp\left(-\frac{Qx^2}{2kT}\right) dg} \quad \cdots(1.1.22)$$

積分項について変数変換を行う。上で定義したように、 $x=g-g^*$ であることから $dg=dx$ 。核発生に必要な溶質数 g^* が十分に大きいとき、変数 x での積分区間 $1\sim\infty$ は、変数 g での積分区間 $-\infty\sim+\infty$ に対応する。

$$J_s = \frac{\beta}{n_g^* \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{Qx^2}{2kT}\right) dx} \quad \cdots(1.1.23)$$

ガウス積分公式を適用すると、均一核発生速度 J [#/($m^3 \cdot s$)]の一般式が導かれる。

$$J_s = \frac{\beta}{\frac{1}{n_g^*} \sqrt{\frac{2\pi kT}{Q}}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \right] \quad \cdots(1.1.24)$$

$$J_s = \beta n_g^* \sqrt{\frac{Q}{2\pi kT}} \quad \cdots(1.1.25)$$

$$\boxed{J = \beta n_g^* Z} \quad \left[J \equiv J_s, Z \equiv \sqrt{\frac{Q}{2\pi kT}} \right] \quad \cdots(1.1.26)$$

ただし、 Z は Zeldovich(ゼルドビッチ)因子であり、核発生に伴う臨界個数密度 n_g^* のずれを補正している。溶質のクラスターへの衝突頻度 β [1/s]は、溶質拡散のエネルギー障壁を考慮して次式で表される。

$$\beta = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) \quad \cdots(1.1.27)$$

ただし、 ΔG_d は溶質拡散の活性化エネルギー[J]、 ν は溶質の振動数[1/s]。

J の式に n_g^* の式と上式を代入すると、均一核発生速度 J [#/($m^3 \cdot s$)]を得る。

$$J = \left[\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) \right] \left[N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \right] Z \quad \cdots(1.1.28)$$

$$J = N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) Z \quad \cdots(1.1.29)$$

$$\boxed{J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right)} \quad \left[A \equiv N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) Z \right] \quad \cdots(1.1.30)$$

ただし、 A は衝突頻度因子[#/($m^3 \cdot s$)]。

A のオーダーは $10^{39\pm 3} s^{-1} \cdot m^{-3}$ となることが理論上知られているが、実験的に得られるオーダーは実験系によって大きく変動する。【文献 27】

Z 因子は、次式のように導かれる。

$$Z = \sqrt{\frac{Q}{2\pi kT}} \quad \left[Q \equiv -\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} \right] \quad \cdots(1.1.31)$$

$$Z = \sqrt{-\frac{\partial^2}{\partial g^2} \left[4\pi\gamma \left(\frac{3v_m}{4\pi}\right)^{2/3} g^{2/3} - gkT \ln S \right]_{g=g^*}} / 2\pi kT \quad \left[\Delta G \equiv 4\pi\gamma \left(\frac{3v_m}{4\pi}\right)^{2/3} g^{2/3} - gkT \ln S \right] \quad \cdots(1.1.32)$$

$$Z = \sqrt{-\frac{\partial}{\partial g} \left[\frac{8}{3}\pi\gamma \left(\frac{3v_m}{4\pi}\right)^{2/3} g^{-1/3} - kT \ln S \right]_{g=g^*}} / 2\pi kT \quad \cdots(1.1.33)$$

$$Z = \sqrt{\frac{8}{9} \pi \gamma \left(\frac{3v_m}{4\pi} \right)^{2/3} (g^*)^{-4/3} / 2\pi kT} \quad \cdots(1.1.34)$$

$$Z = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{\gamma v_m^{2/3} (g^*)^{-4/3}}{kT}} \quad \cdots(1.1.35)$$

$$Z = 0.414 \sqrt{\frac{\gamma v_m^{2/3} (g^*)^{-4/3}}{kT}} \quad \cdots(1.1.36)$$

A の式に代入する。

$$A = 0.414 N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) \sqrt{\frac{\gamma v_m^{2/3} (g^*)^{-4/3}}{kT}} \quad \cdots(1.1.37)$$

1. 2 融液系

融液系の一次核発生速度 J_{melt} [#/(m³·s)] は、溶液系と同様にして次式で与えられる。

$$J_{\text{melt}} = \beta_{\text{melt}} (n_g^*)_{\text{melt}} Z \quad \cdots(1.2.1)$$

β_{melt} と $(n_g^*)_{\text{melt}}$ は、溶液系の場合と同様にして次式で与えられる。

$$\beta_{\text{melt}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{melt}}}{kT}\right) \quad \cdots(1.2.2)$$

$$(n_g^*)_{\text{melt}} = N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{melt}}}{kT}\right) \quad \cdots(1.2.3)$$

J_{melt} の式に代入する。

$$J_{\text{melt}} = N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{melt}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{melt}}}{kT}\right) Z \quad \cdots(1.2.4)$$

$$J_{\text{melt}} = A_{\text{melt}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{melt}}}{kT}\right) \left[A_{\text{melt}} \equiv N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{melt}}}{kT}\right) Z \right] \quad \cdots(1.2.5)$$

ただし、 A_{melt} は均一融液系の衝突頻度因子 [#/(m³·s)]。

補遺 2 不均一核発生

2. 1 溶液系

不均一核発生速度 J_{hetero} [#/(m³·s)] は、均一系と同様にして次式で与えられる。

$$J_{\text{hetero}} = \beta_{\text{hetero}} (n_g^*)_{\text{hetero}} Z \quad \cdots(2.1.1)$$

β_{hetero} と $(n_g^*)_{\text{hetero}}$ は、均一系の場合と同様にして次式で与えられる。

$$\beta_{\text{hetero}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{hetero}}}{kT}\right) \quad \cdots(2.1.2)$$

$$(n_g^*)_{\text{hetero}} = N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{hetero}}}{kT}\right) \quad \dots(2.1.3)$$

J_{hetero} の式に代入する。

$$J_{\text{hetero}} = N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{hetero}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{hetero}}}{kT}\right) Z \quad \dots(2.1.4)$$

$$\boxed{J_{\text{hetero}} = A_{\text{hetero}} \exp\left(-\frac{\Phi \Delta G_{c,\text{hetero}}}{kT}\right)} \quad \left[A_{\text{hetero}} \equiv N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{hetero}}}{kT}\right) Z, \Phi \equiv \frac{\Delta G_{c,\text{hetero}}}{\Delta G_{c,\text{hetero}}}\right] \quad \dots(2.1.5)$$

ただし、 A_{hetero} は不均一系の衝突頻度因子[#/(m³・s)]。

2. 2 融液系

融液系の不均一核発生速度 $J_{\text{melt,het}}$ [#/(m³・s)]は、均一系と同様にして次式で与えられる。

$$J_{\text{melt,het}} = \beta_{\text{melt,het}} (n_g^*)_{\text{melt,het}} Z \quad \dots(2.2.1)$$

$\beta_{\text{melt,het}}$ と $(n_g^*)_{\text{melt,het}}$ は、溶液系の場合と同様にして次式で与えられる。

$$\beta_{\text{melt,het}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{melt,het}}}{kT}\right) \quad \dots(2.2.2)$$

$$(n_g^*)_{\text{melt,het}} = N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{melt,het}}}{kT}\right) \quad \dots(2.2.3)$$

$J_{\text{melt,het}}$ の式に代入する。

$$J_{\text{melt,het}} = N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{melt,het}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{melt,het}}}{kT}\right) Z \quad \dots(2.2.4)$$

$$\boxed{J_{\text{melt,het}} = A_{\text{melt,het}} \exp\left(-\frac{\Phi \Delta G_{c,\text{melt,het}}}{kT}\right)} \quad \left[A_{\text{melt,het}} \equiv N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{d,\text{melt,het}}}{kT}\right) Z, \Phi \equiv \frac{\Delta G_{c,\text{melt,het}}}{\Delta G_{c,\text{melt,het}}}\right] \quad \dots(2.2.5)$$

ただし、 $A_{\text{melt,het}}$ は不均一融液系の衝突頻度因子[#/(m³・s)]。

参考文献

- [1] J.W. Mullin; *Crystallization* 4th Ed., Butterworth-Heinemann(2001), pp.182-195
- [2] 久保田徳昭, 松岡正邦; 改訂・分かり易い晶析操作, 分離技術会(2009), pp.18-24
- [3] 高橋幹二; エアロゾル学の基礎, 森北出版(2003), pp.167-170
- [4] A.C. Zettlemoyer; *Nucleation*, Marcel dekker Inc., New York (1969), pp.151-308
- [5] 中江秀雄; 結晶成長と凝固, アグネ承風社(1998), pp.54-71
- [6] 後藤芳彦; 結晶成長(材料学シリーズ), 内田老鶴圃(2003), pp.35-44
- [7] 後藤芳彦; 結晶成長(材料学シリーズ), 内田老鶴圃(2003), p.178
- [8] J. Garside and O. Söhnel; *Precipitation*, Butterworth-Heinemann(1993), pp.41-65
- [9] B. Chalmers, 岡本 平(訳), 鈴木 章(訳); 金属の凝固, 丸善(1971), pp.59-72
- [10] J.W. Mullin; *Crystallization* 4th Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.210-212
- [11] K. Toyokura, J. Mogi, I. Hirasawa, *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 35-39 (1977)
- [12] 久保田徳昭, 松岡正邦; 改訂・分かり易い晶析操作, 分離技術会(2009), pp.24-26
- [13] 久保田徳昭, 平沢 泉, 小針昌則; 晶析工学, 東京電機大学出版局(2016) pp.46-50

- [14] E.P.K. Ottens, A.H. Janse, E. J. De Jong; *J. Crystal Growth*, **13/14** (1972), 500-505
- [15] J. Garside and S.J. Jančic; *AIChE J.*, **25** (1979), 948-958
- [16] 大野光之; 初歩から学ぶ化学装置設計, 工業調査会(2009), 4 章
- [17] M. Moscosa-Santillán *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3759-3770 (2000)
- [18] H. Takiyama, S. Kayo, M. Matsuoka, *J. Chem. Eng. Japan.*, **35**,1072-1077 (2002)
- [19] H. Takiyama, K. Kawana, *Bull. Soc. Sea Water. Sci. Japan*, **61**, 24-28 (2007)
- [20] J. Nyvlt; *J. Crystal Growth*, **3/4** (1968), 377-383
- [21] J.W. Mullin; *Crystallization* 4th Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.201-210
- [22] N. Kubota; *J. Crystal Growth*, **310** (2008), 629-634
- [23] 久保田徳昭; 分離技術会誌, **42** (2012), 361-367
- [24] 化学工学会編; 晶析工学はどこまで進歩したか(最近の化学工学 64)(2015), pp.1-14
- [25] 久保田徳昭, 平沢 泉, 小針昌則; 晶析工学, 東京電機大学出版局(2016) pp.77-97
- [26] 木村達人; 固液接触と核生成の分子動力学, 東京大学博士論文(2001), pp.5-8
- [27] J. Garside and O. Söhnel; *Precipitation*, Butterworth-Heinemann(1993), pp.41-65

謝 辞

不均一核発生における球欠の体積 V_c の式は、佐藤 優君(2018 年度修士卒)により導出されました。

令和 1(2019)年 8 月 23 日作成

令和 2(2020)年 5 月 19 日修正

令和 3(2021)年 9 月 3 日修正