過飽和操作の理論式

１．基本式

回分晶析操作において、一様な寸法をもつ結晶粒子群を製造するには、外部から添加された種晶、または装置内部で自然発生させた均質な一次結晶核を、準安定域内で等しく成長させることが基本となる。そのためには、生成される過飽和度と消費される過飽和度の双方を、操作中、速度論的に均衡させる必要がある。結晶粒子の破砕や凝集が十分に抑止される場合、次式にしたがって過飽和度を操作することが、単分散結晶製造の工学的指針となる。（過飽和速度に関する理想成長条件）

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}(V\Delta C)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t}} \tag{1.1}$$

ただし、V は液体積[m^3]、ΔC（$=C-C^*$）は過飽和度[kg/m^3]、t は時間[s]、W は結晶重量[kg]。
式(1.1)において、左辺は過飽和度の生成速度を表し、冷却、蒸発、原料供給の速度に相当する。右辺は過飽和度の消費速度を表し、外部種晶の成長速度、または一次結晶核の析出速度（核発生速度と成長速度の両方を含む）に相当する。

２．冷却晶析操作（制御冷却）

２．１　種晶が添加される場合

式(1.1)において、装置内の液体積 V を定数とみなし、温度 T の時間微分項をつくる。さらに、右辺の W を形状係数等の粒子特性を含む式に置き換え、線成長速度 G と時間 t を用いて粒径 L を消去する。

$$\frac{\mathrm{d}(V\Delta C)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} \tag{1.1}$$

$$V\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}t}+(\Delta C)\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}L^3) \tag{2.1}$$

ただし、N は結晶個数[#]、Φ_{V} は体積形状係数[-]、ρ_{c} は結晶密度[kg/m^3]、L は結晶粒径[m]。

$$V\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}t}+(\Delta C)\cdot 0=(N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}L}(L^3)\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} \tag{2.2}$$

$$V\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(C-C^*)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=(N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})(3L^2)G \tag{2.3}$$

ただし、C は溶質濃度[kg/m^3]、C^*は溶解度[kg/m^3]、G は線成長速度[m/s]。

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G(L_{\mathrm{S0}}+Gt)^2}{V\left(\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}T}-\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}\right)}\qquad (L\equiv L_{\mathrm{S0}}+Gt) \tag{2.4}$$

ただし、L_{S0} は種晶の初期粒径[m]。

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G({L_{\mathrm{S0}}}^2+2GL_{\mathrm{S0}}t+G^2t^2)}{V\left(\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}T}-\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}\right)} \tag{2.5}$$

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\mathit{\Phi}_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G{L_{\mathrm{S0}}}^2}{V\left(\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}T}-\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}\right)}\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{2.6}$$

溶解度 C*と温度 T の関係を表す溶解度曲線が直線（$C^*=aT+b$）で近似されるとき、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}T}=a \tag{2.7}$$

ただし、a は定数。

溶質濃度 C は、温度に依存しないことから、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}=0 \tag{2.8}$$

式(2.7)と式(2.8)を式(2.6)にそれぞれ代入して整理する。

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\mathit{\Phi}_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G{L_{\mathrm{S0}}}^2}{V(a-0)}\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{2.9}$$

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=k_0\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{2.10}$$

ただし、k_0 は定数。

式(2.10)を境界条件（t=0 のとき $T=T_0$、$t=t$ のとき $T=T$）の範囲で積分する。

$$\int_{T_0}^{T}(-\mathrm{d}T)=k_0\int_0^t\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\}\mathrm{d}t \tag{2.11}$$

$$T_0-T=k_0\left\{\left[t\right]_0^t+2\frac{G}{L_{\mathrm{S0}}}\left[\frac{t^2}{2}\right]_0^t+\left(\frac{G}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\left[\frac{t^3}{3}\right]_0^t\right\} \tag{2.12}$$

$$T_0-T=k_0t\left\{1+\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{2.13}$$

同様にして、式(2.13)を境界条件（t=0 のとき $T=T_0$、$t=\tau$ のとき $T=T_{\mathrm{f}}$）の範囲で積分する。

$$T_0-T_{\mathrm{f}}=k_0\tau\left\{1+\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{2.14}$$

ただし、τ は回分時間[s]

式(2.13)と式(2.14)の比をとり T について整理すると、種晶添加系における厳密な制御冷却曲線を得る。

$$\frac{T_0-T}{T_0-T_{\mathrm{f}}}=\left(\frac{t}{\tau}\right)\frac{1+\dfrac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2}{1+\dfrac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}+\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2} \tag{2.15}$$

$$\boxed{T = T_0 - (T_0 - T_{\mathrm{f}})\left(\frac{t}{\tau}\right)\frac{1 + \dfrac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}} + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2}{1 + \dfrac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}} + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2}} \quad \text{(seeded)} \tag{2.16}$$

初期粒径 L_{S0} に対する成長粒径（Gt または $G\tau$）の比が非常に大きい場合、次の近似式が成り立つ。

$$1 + \frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2 \approx \frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2 \tag{2.17}$$

$$1 + \frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2 \approx \frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2 \tag{2.18}$$

式(2.17)と式(2.18)をそれぞれ式(2.16)に代入して T について整理すると、種晶添加系における近似的な制御冷却曲線を得る。

$$\boxed{T = T_0 - (T_0 - T_{\mathrm{f}})\left(\frac{t}{\tau}\right)^3} \quad \text{(seeded)} \tag{2.19}$$

２．２　種晶が添加されない場合

一次核発生を伴うことから、装置内の結晶個数が操作中に変化する。式(2.1)の結晶個数 N を時間の変数 $N(t)$に置き換えて整理する。

$$V\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}t} + (\Delta C)\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\{N(t)\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}L^3\} \tag{2.20}$$

$$V\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}t} + (\Delta C)\cdot 0 = (\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}L}\{N(t)L^3\}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} \tag{2.21}$$

$$V\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(C - C^*)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = (\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})\left\{L^3\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} + N(t)\frac{\mathrm{d}L^3}{\mathrm{d}t}\right\} \tag{2.22}$$

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{(\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})\left[L^3\left\{\dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}\right\} + \dfrac{N(t)}{V}\left\{\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}L}(L^3)\dfrac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t}\right\}\right]}{\left(\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}T} - \dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}\right)} \tag{2.23}$$

右辺の分母について、式(2.7)と(2.8)をそれぞれ用いる。

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}}{a}\right)\left\{L^3 B + \frac{N(t)}{V}(3L^2)G\right\} \qquad \left(B \equiv \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}\right) \tag{2.24}$$

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}}{a}\right)[(Gt)^3 B + (Bt)\{3(0 + Gt)^2\}G] \qquad \left(Bt \equiv \frac{N(t)}{V}\right) \tag{2.25}$$

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}}{a}\right)(4BG^3t^3) \tag{2.26}$$

$$-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = k_1 t^3 \tag{2.27}$$

ただし、B は核発生速度[#/(m^3･s)]、k_1 は定数。

式(2.27)を境界条件（t=0 のとき T=T_0、t=t のとき T=T）の範囲で積分する。

$$\int_{T_0}^{T}(-\mathrm{d}T)=k_1\int_0^t t^3\mathrm{d}t \tag{2.28}$$

$$T_0-T=\frac{k_1t^4}{4} \tag{2.29}$$

同様にして、式(2.27)を境界条件（t=0 のとき T=T_0、t=τ のとき T=T_f）の範囲で積分する。

$$T_0-T_\mathrm{f}=\frac{k_1\tau^4}{4} \tag{2.30}$$

式(2.29)と式(2.30)の比をとり T について整理すると、種晶無添加系における制御冷却曲線を得る。

$$\boxed{T=T_0-(T_0-T_\mathrm{f})\left(\frac{t}{\tau}\right)^4}\quad \text{(unseeded)} \tag{2.31}$$

３．蒸発晶析操作（制御蒸発）

３．１　種晶が添加される場合

式(1.1)において、装置内の液体積 V を時間の変数とみなし、V の時間微分項をつくる。さらに、右辺の W を形状係数等の粒子特性を含む式に置き換え、線成長速度 G と時間 t を用いて粒径 L を消去する。

$$\frac{\mathrm{d}(V\Delta C)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} \tag{1.1}$$

$$(\Delta C)_\mathrm{const}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}+V_\mathrm{const}\left\{\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right\}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}L^3) \tag{3.1}$$

$$\left\{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\right\}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=3N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}G(L_\mathrm{S0}+Gt)^2 \tag{3.2}$$

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}G(L_\mathrm{S0}{}^2+2GL_\mathrm{S0}t+G^2t^2)}{-\left\{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}(C-C^*)\right\}} \tag{3.3}$$

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}GL_\mathrm{S0}{}^2}{-(\Delta C)_\mathrm{const}-V_\mathrm{const}\left(\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V}-\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}\right)}\left\{1+2\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}+\left(\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}\right)^2\right\} \tag{3.4}$$

ただし、$(\Delta C)_\mathrm{const}$ と V_const は定数。

溶質濃度 C が蒸発に伴う液体積の減少とともに直線的に増大するとき、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V}=-a \tag{3.5}$$

ただし、a は正の定数。

溶解度 C^*は、液体積に依存しないことから、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}=0 \tag{3.6}$$

式(3.5)と式(3.6)をそれぞれ式(3.4)に代入して整理する。

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G{L_{\mathrm{S0}}}^{2}}{-(\Delta C)_{\mathrm{const}}-V_{\mathrm{const}}(-a-0)}\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}\right\} \tag{3.7}$$

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G{L_{\mathrm{S0}}}^{2}}{aV_{\mathrm{const}}-(\Delta C)_{\mathrm{const}}}\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}\right\} \tag{3.8}$$

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k_2\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}\right\} \tag{3.9}$$

ただし、k_2 は定数。

ここで、式(3.8)において、左辺は正であることから、右辺の分母について次式が成り立つ。

$$aV_{\mathrm{const}}-(\Delta C)_{\mathrm{const}}>0 \tag{3.10}$$

式(3.9)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=t のとき V=V）の範囲で積分する。

$$\int_{V_0}^{V}(-\mathrm{d}V)=k_2\int_0^t\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}\right\}\mathrm{d}t \tag{3.11}$$

$$V_0-V=k_2t\left\{1+\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}\right\} \tag{3.12}$$

同様にして、式(3.9)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=τ のとき V=V_{f}）の範囲で積分する。

$$V_0-V_{\mathrm{f}}=k_2\tau\left\{1+\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}\right\} \tag{3.13}$$

式(3.12)と式(3.13)の比をとり V について整理すると、種晶添加系における厳密な制御蒸発曲線を得る。

$$\frac{V_0-V}{V_0-V_{\mathrm{f}}}=\left(\frac{t}{\tau}\right)\frac{1+\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}}{1+\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}} \tag{3.14}$$

$$\boxed{V=V_0-(V_0-V_{\mathrm{f}})\left(\frac{t}{\tau}\right)\frac{1+\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}}{1+\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^{2}}}\quad \text{(seeded)} \tag{3.15}$$

初期粒径 L_{S0} に対する成長粒径（Gt または $G\tau$）の比が非常に大きい場合、式(2.17)と式(2.18)をそれぞれ式(3.15)に代入して整理すると、種晶添加系における近似的な制御蒸発曲線を得る。

$$\boxed{V=V_0-(V_0-V_{\mathrm{f}})\left(\frac{t}{\tau}\right)^{3}}\quad \text{(seeded)} \tag{3.16}$$

３．２　種晶が添加されない場合

一次核発生を伴うことから、式(3.1)の結晶個数 N を時間の変数 $N(t)$に置き換えて整理する。

$$(\Delta C)_{\mathrm{const}}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}+V_{\mathrm{const}}\left\{\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right\}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\{N(t)\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}L^3\} \tag{3.17}$$

$$\left\{(\Delta C)_{\mathrm{const}}+V_{\mathrm{const}}\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\right\}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=(\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})\left\{L^3\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}+N(t)\frac{\mathrm{d}L^3}{\mathrm{d}t}\right\} \tag{3.18}$$

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})\{L^3B'+N(t)(3L^2)G\}}{-\left\{(\Delta C)_{\mathrm{const}}+V_{\mathrm{const}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}(C-C^*)\right\}}\qquad\left(B'\equiv\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}\right) \tag{3.19}$$

式(3.5)と式(3.6)をそれぞれ式(3.19)に代入して整理する。

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})[(Gt)^3B'+(B't)\{3(0+Gt)^2\}G]}{-(\Delta C)_{\mathrm{const}}-V_{\mathrm{const}}(-a-0)}\qquad\big(B't\equiv N(t)\big) \tag{3.20}$$

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}})(4BG^3t^3)}{aV_{\mathrm{const}}-(\Delta C)_{\mathrm{const}}} \tag{3.21}$$

$$-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k_3t^3 \tag{3.22}$$

ただし、B' は核発生速度[#/s]、k_3 は定数。

式(3.22)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=t のとき V=V）の範囲で積分する。

$$\int_{V_0}^{V}(-\mathrm{d}V)=k_3\int_0^t t^3\mathrm{d}t \tag{3.23}$$

$$V_0-V=\frac{k_3t^4}{4} \tag{3.24}$$

同様にして、式(3.22)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=τ のとき V=V_{f}）の範囲で積分する。

$$V_0-V_{\mathrm{f}}=\frac{k_3\tau^4}{4} \tag{3.25}$$

式(3.24)と式(3.25)の比をとり V について整理すると、種晶無添加系における制御蒸発曲線を得る。

$$\boxed{V=V_0-(V_0-V_{\mathrm{f}})\left(\frac{t}{\tau}\right)^4}\qquad\text{(unseeded)} \tag{3.26}$$

４．貧溶媒晶析操作（制御供給）

４．１　種晶が添加される場合

式(1.1)において、装置内の液体積 V を時間の変数とみなし、V の時間微分項をつくる。さらに、右辺の W を形状係数等の粒子特性を含む式に置き換え、線成長速度 G と時間 t を用いて粒径 L を消去する。

$$\frac{\mathrm{d}(V\Delta C)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} \tag{1.1}$$

$$(\Delta C)_{\mathrm{const}}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}+V_{\mathrm{const}}\left\{\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right\}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}L^3) \tag{4.1}$$

$$\left\{(\Delta C)_{\mathrm{const}}+V_{\mathrm{const}}\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\right\}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G(L_{\mathrm{S0}}+Gt)^2 \tag{4.2}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G({L_{\mathrm{S0}}}^2+2GL_{\mathrm{S0}}t+G^2t^2)}{(\Delta C)_{\mathrm{const}}+V_{\mathrm{const}}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}(C-C^*)} \tag{4.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G{L_{\mathrm{S0}}}^2}{(\Delta C)_{\mathrm{const}}+V_{\mathrm{const}}\left(\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V}-\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}\right)}\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{4.4}$$

ただし、$(\Delta C)_{\mathrm{const}}$と$V_{\mathrm{const}}$は定数。

溶質濃度Cが貧溶媒添加に伴う液体積の増大とともに直線的に減少するとき、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V}=-a \tag{4.5}$$

ただし、aは正の定数。

溶解度C^*は、液体積の増大とともに直線的に減少することから、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}=-b \tag{4.6}$$

ただし、bは正の定数。

式(4.5)と式(4.6)をそれぞれ式(4.4)に代入して整理する。

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_{\mathrm{V}}\rho_{\mathrm{c}}G{L_{\mathrm{S0}}}^2}{(\Delta C)_{\mathrm{const}}+V_{\mathrm{const}}(b-a)}\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{4.7}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k_4\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{4.8}$$

ただし、k_4は定数。

ここで、式(4.7)において、左辺は正であることから、右辺の分母について次式が成り立つ。

$$(\Delta C)_{\mathrm{const}}+V_{\mathrm{const}}(b-a)>0 \tag{4.9}$$

式(4.8)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=t のとき V=V）の範囲で積分する。

$$\int_{V_0}^{V}\mathrm{d}V=k_4\int_0^t\left\{1+2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\}\mathrm{d}t \tag{4.10}$$

$$V-V_0=k_4t\left\{1+\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{4.11}$$

同様にして、式(4.8)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=τ のとき V=V_{f}）の範囲で積分する。

$$V_{\mathrm{f}}-V_0=k_4\tau\left\{1+\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}+\frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2\right\} \tag{4.12}$$

式(4.11)と式(4.12)の比をとり V について整理すると、種晶添加系における厳密な制御供給曲線を得る。

$$\frac{V-V_0}{V_\mathrm{f}-V_0}=\left(\frac{t}{\tau}\right)\frac{1+\dfrac{Gt}{L_\mathrm{S0}}+\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{Gt}{L_\mathrm{S0}}\right)^2}{1+\dfrac{G\tau}{L_\mathrm{S0}}+\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{G\tau}{L_\mathrm{S0}}\right)^2} \tag{4.13}$$

$$\boxed{V=V_0+(V_\mathrm{f}-V_0)\left(\frac{t}{\tau}\right)\frac{1+\dfrac{Gt}{L_\mathrm{S0}}+\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{Gt}{L_\mathrm{S0}}\right)^2}{1+\dfrac{G\tau}{L_\mathrm{S0}}+\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{G\tau}{L_\mathrm{S0}}\right)^2}}\quad \text{(seeded)} \tag{4.14}$$

初期粒径 L_S0 に対する成長粒径（Gt または $G\tau$）の比が非常に大きい場合、式(2.17)と式(2.18)をそれぞれ式(4.14)に代入して整理すると、種晶添加系における近似的な制御供給曲線を得る。

$$\boxed{V=V_0+(V_\mathrm{f}-V_0)\left(\frac{t}{\tau}\right)^3}\quad \text{(seeded)} \tag{4.15}$$

４．２　種晶が添加されない場合

一次核発生を伴うことから、式(4.1)の結晶個数 N を時間の変数 $N(t)$に置き換えて整理する。

$$(\Delta C)_\mathrm{const}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}+V_\mathrm{const}\left\{\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right\}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\{N(t)\varPhi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}L^3\} \tag{4.17}$$

$$\left\{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\right\}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=(\varPhi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c})\left\{L^3\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}+N(t)\frac{\mathrm{d}L^3}{\mathrm{d}t}\right\} \tag{4.18}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\varPhi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c})\{L^3B'+N(t)(3L^2)G\}}{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}\left(\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V}-\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}\right)}\qquad\left(B'\equiv\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}\right) \tag{4.19}$$

式(4.5)と式(4.6)をそれぞれ式(4.19)に代入して整理する。

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\varPhi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c})[(Gt)^3B'+(B't)\{3(0+Gt)^2\}G]}{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}(b-a)}\qquad\left(B't\equiv N(t)\right) \tag{4.20}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\varPhi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c})(4B'G^3t^3)}{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}(b-a)} \tag{4.21}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k_5t^3 \tag{4.22}$$

ただし、B' は核発生速度[#/s]、k_5 は定数。

式(4.22)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=t のとき V=V）の範囲で積分する。

$$\int_{V_0}^{V}\mathrm{d}V=k_5\int_0^t t^3\mathrm{d}t \tag{4.23}$$

$$V-V_0=\frac{k_5t^4}{4} \tag{4.24}$$

同様にして、式(4.22)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=τ のとき V=V_f）の範囲で積分する。

$$V_\mathrm{f}-V_0=\frac{k_5\tau^4}{4} \tag{4.25}$$

式(4.24)と式(4.25)の比をとり V について整理すると、種晶無添加系における制御供給曲線を得る。

$$\boxed{V=V_0+(V_\mathrm{f}-V_0)\left(\frac{t}{\tau}\right)^4}\quad \text{(unseeded)} \tag{4.26}$$

５．反応晶析操作（制御供給）

５．１　種晶が添加される場合

貧溶媒晶析操作の場合とほぼ同様に整理される。

$$\frac{\mathrm{d}(V\Delta C)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} \tag{1.1}$$

$$(\Delta C)_\mathrm{const}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}+\left\{V_\mathrm{const}\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\right\}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}L^3) \tag{5.1}$$

$$\left\{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}\frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V}\right\}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=3N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}G(L_\mathrm{S0}+Gt)^2 \tag{5.2}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}G(L_\mathrm{S0}{}^2+2GL_\mathrm{S0}t+G^2t^2)}{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}(C-C^*)} \tag{5.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}GL_\mathrm{S0}{}^2}{(\Delta C)_\mathrm{const}+V_\mathrm{const}\left(\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V}-\dfrac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}\right)}\left\{1+2\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}+\left(\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}\right)^2\right\} \tag{5.4}$$

ただし、$(\Delta C)_\mathrm{const}$ と V_const は定数。

ここで、溶質濃度 C が溶質供給に伴う液体積の増大とともに直線的に増大するとき、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V}=a \tag{5.5}$$

ただし、a は正の定数。

溶解度 C^*は、溶質供給によって pH が大きく変更されない限り、液体積にほとんど依存しないことから、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}=0 \tag{5.6}$$

式(5.5)と式(5.6)をそれぞれ式(5.4)に代入して整理する。

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{3N\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c}GL_\mathrm{S0}{}^2}{(\Delta C)_\mathrm{const}+aV_\mathrm{const}}\left\{1+2\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}+\left(\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}\right)^2\right\} \tag{5.7}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k_6\left\{1+2\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}+\left(\frac{Gt}{L_\mathrm{S0}}\right)^2\right\} \tag{5.8}$$

ただし、k_6 は定数。

ここで、式(5.7)の右辺の分母について次式が成り立つ。

$$(\Delta C)_{\mathrm{const}} + aV_{\mathrm{const}} > 0 \tag{5.9}$$

式(5.8)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=t のとき V=V）の範囲で積分する。

$$\int_{V_0}^{V} \mathrm{d}V = k_6 \int_0^t \left\{ 1 + 2\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}} + \left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2 \right\} \mathrm{d}t \tag{5.10}$$

$$V - V_0 = k_6 t \left\{ 1 + \frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2 \right\} \tag{5.11}$$

同様にして、式(5.8)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=τ のとき V=V_{f}）の範囲で積分する。

$$V_{\mathrm{f}} - V_0 = k_6 \tau \left\{ 1 + \frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2 \right\} \tag{5.12}$$

式(5.11)と式(5.12)の比をとり V について整理すると、種晶添加系における厳密な制御供給曲線を得る。

$$\frac{V - V_0}{V_{\mathrm{f}} - V_0} = \left(\frac{t}{\tau}\right) \frac{1 + \frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2}{1 + \frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2} \tag{5.13}$$

$$\boxed{V = V_0 + (V_{\mathrm{f}} - V_0)\left(\frac{t}{\tau}\right) \frac{1 + \frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2}{1 + \frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}} + \frac{1}{3}\left(\frac{G\tau}{L_{\mathrm{S0}}}\right)^2}} \quad \text{(seeded)} \tag{5.14}$$

初期粒径 L_{S0} に対する成長粒径（Gt または $G\tau$）の比が非常に大きい場合、式(2.17)と式(2.18)をそれぞれ式(5.14)に代入して整理すると、種晶添加系における近似的な制御供給曲線を得る。

$$\boxed{V = V_0 + (V_{\mathrm{f}} - V_0)\left(\frac{t}{\tau}\right)^3} \quad \text{(seeded)} \tag{5.15}$$

５．２　種晶が添加されない場合

一次核発生を伴うことから、式(5.1)の結晶個数 N を時間の変数 $N(t)$に置き換えて整理する。

$$(\Delta C)_{\mathrm{const}} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} + V_{\mathrm{const}} \left\{ \frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} \right\} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\{N(t) \Phi_{\mathrm{V}} \rho_{\mathrm{c}} L^3\} \tag{5.16}$$

$$\left\{ (\Delta C)_{\mathrm{const}} + V_{\mathrm{const}} \frac{\mathrm{d}(\Delta C)}{\mathrm{d}V} \right\} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = (\Phi_{\mathrm{V}} \rho_{\mathrm{c}}) \left\{ L^3 \frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} + N(t) \frac{\mathrm{d}L^3}{\mathrm{d}t} \right\} \tag{5.17}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{(\Phi_{\mathrm{V}} \rho_{\mathrm{c}})\{L^3 B' + N(t)(3L^2)G\}}{(\Delta C)_{\mathrm{const}} + V_{\mathrm{const}}\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}V} - \frac{\mathrm{d}C^*}{\mathrm{d}V}\right)} \quad \left(B' \equiv \frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} \right) \tag{5.18}$$

式(5.5)と式(5.6)をそれぞれ式(5.18)に代入して整理する。

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c})[(Gt)^3B'+(B't)\{3(0+Gt)^2\}G]}{(\Delta C)_\mathrm{const}+aV_\mathrm{const}} \quad (B't\equiv N(t)) \tag{5.19}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\frac{(\Phi_\mathrm{V}\rho_\mathrm{c})(4B'G^3t^3)}{(\Delta C)_\mathrm{const}+aV_\mathrm{const}} \tag{5.20}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k_7t^3 \tag{5.21}$$

ただし、B'は核発生速度[#/s]、k_7は定数。

式(5.21)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=t のとき V=V）の範囲で積分する。

$$\int_{V_0}^{V}\mathrm{d}V=k_7\int_0^t t^3\mathrm{d}t \tag{5.22}$$

$$V-V_0=\frac{k_7t^4}{4} \tag{5.23}$$

同様にして、式(5.21)を境界条件（t=0 のとき V=V_0、t=τ のとき V=V_f）の範囲で積分する。

$$V_\mathrm{f}-V_0=\frac{k_7\tau^4}{4} \tag{5.24}$$

式(5.23)と式(5.24)の比をとり V について整理すると、種晶無添加系における制御供給曲線を得る。

$$\boxed{V=V_0+(V_\mathrm{f}-V_0)\left(\frac{t}{\tau}\right)^4} \quad \text{(unseeded)} \tag{5.25}$$

参考文献

1) Mullin, J.W. and J. Nývlt; “Programmed cooling of batch crystallizers”, *Chemical Engineering Science*, **26**, 369-377 (1971)

2) J. Nývlt; Design of Crystallizers, CRC Press (1992), pp.60-72

3) J.W. Mullin; Crystallization 4th ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.423-426

以上