
 解説

## フラジル液体における低温結晶化過程

引間孝明\*, 花屋 実\*\*, 小國正晴\*\*

(受取日: 1999年10月29日, 受理日: 1999年11月4日)

### Low-Temperature Crystallization in Fragile Liquids

Takaaki Hikima\*, Minoru Hanaya\*\*, and Masaharu Oguni\*\*

(Received October 29, 1999, Accepted November 4, 1999)

A homogeneous-nucleation-based (HNB) crystallization, which has been discovered at the low temperatures of glass transition temperature region in fragile liquids showing non-Arrhenius properties in the temperature dependence of structural relaxation times, is explained with summarizing classical theories for homogeneous nucleation and crystal growth. The mechanism of HNB crystallization is elucidated, which makes a microscopic homogeneous crystal nucleation process observable macroscopically as the crystallization, and the structural relaxation process of liquids which governs the homogeneous nucleation rates is discussed based on the magnitude and the temperature dependence of HNB crystallization rates.

#### 1. はじめに

結晶化は典型的な一次の相転移であり, その過程は結晶構造を持った微小領域(結晶核)が出現する結晶核生成と, 出現した結晶領域が進展する結晶成長からなる。<sup>1-3)</sup> 結晶化が進行する過冷却液体中では, 分子配置の短距離秩序が構造揺らぎにより生成・消滅を繰り返しており, 構造クラスターと呼ばれる秩序化領域は温度の低下とともに発達すると考えられている。結晶核の前駆体である結晶胚は, 結晶と同じ分子配置をもった構造クラスターの一つと考えることができ, したがって, 過冷却液体中での均一結晶核生成

は, 液体の構造揺らぎと密接に関連した現象である。一方, 結晶成長は, 結晶-液体界面で結晶表面に液体分子が一個一個取り込まれることによって進行する過程である。

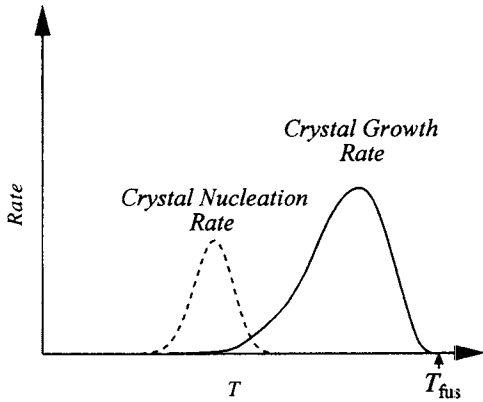
このように, 結晶核生成と結晶成長はそれぞれ異なる過程として進行するために, 両過程の進行速度は異なる温度依存性をもつ。**Fig.1**はこの様子を模式的に示す。結晶成長速度は, 融点直下から温度の低下に伴って増大する。これは, 液体と結晶のギブズエネルギー差が増大して, 液体でいること不安定性が増すことによる。さらに低温では成長速度は減少し, これは液体中での分子の再配置運動の速度が低下するためである。一方, 均一結晶核生成は, 一般

\* 東京工業大学大学院生命理工学研究科: 〒226-8501 横浜市緑区長津田町4259

Graduate School of Bioscience and Biotechnology, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama 226-8501, Japan

\*\* 東京工業大学大学院理工学研究科: 〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan



**Fig.1** Schematic diagram illustrating the temperature dependences of the rate of homogeneous nucleation and the rate of crystal growth below fusing temperature,  $T_{fus}$ .

に結晶成長よりも低温域で進行する。これは、結晶成長が進行する温度領域では臨界結晶核のサイズおよび臨界核の液体に対するギブズエネルギーが大きく、核生成が実質的に不可能であり、臨界ギブズエネルギーは過冷却度の大きい温度域で初めて核生成が実現可能な大きさまで減少するためである。そして、さらに低温域では、核生成に関わる液体中の分子再配置運動の速度が低下するために、核生成速度は減少する。<sup>1,2)</sup>

結晶成長過程は巨視的現象であり、観測が容易であることから、液体の分子再配置運動が事実上凍結するガラス転移温度近傍の低温から融点までの広い温度範囲での、数多くの観測例が報告されている。しかし、結晶核生成過程は液体の構造揺らぎに由来する微視的現象であり、直接観測の例はなく、その理解は非常に遅れた状態にある。そこで我々は、均一核生成過程に関する情報を得ることを目的として、いくつかの有機物に対して、ガラス転移温度領域での低温結晶化過程を精密に追跡した。その結果、これまで観測されてきた結晶成長に基づく結晶化とは明確に分離して、新たに「均一核生成主導結晶化」を見出した。本稿では、この均一核生成主導結晶化を中心に、我々がこれまでで得てきた核生成に関する新たな知見を紹介したい。<sup>4,9)</sup>

## 2. 均一核生成と結晶成長の古典的理論

均一核生成の古典的理論は、1920年代 Volmer と Weber によって気相中での液滴の核生成に対して提案され、<sup>10)</sup> その後、Turnbull と Fisher によって液相中の結晶核生成に拡張された。<sup>11)</sup> この理論では、次の仮定のもとに液相中での均一核生成速度を与えている。

- 1) 液体と結晶の密度は等しい。
- 2) 結晶胚は球形とし、異方性は無視する。
- 3) 結晶胚のギブズエネルギーは界面エネルギーと内部ギブズエネルギーからなり、界面エネルギーは表面積、内部ギブズエネルギーは体積に比例する。
- 4) 結晶胚の発達・収縮は分子一個一個の着脱により進行する。

この詳細は以下の通りである。

$n$  個の分子からなる結晶胚の時刻  $t$  における数密度  $N_{n,t}$  は次の時間発展方程式によって定義される。<sup>12)</sup>

$$\frac{dN_{n,t}}{dt} = k_{n-1}^+ N_{n-1,t} - (k_n^- N_{n,t} + k_n^+ N_{n,t}) + k_{n+1}^- N_{n+1,t} \quad (1)$$

ここで  $k_n^+$  は  $n$  個の分子からなる結晶胚に分子 1 個が取り込まれる頻度、 $k_n^-$  は分子 1 個が脱離する頻度であり、それぞれ、

$$k_n^+ = 4(n+1)^{2/3} \nu \exp\left(-\frac{\Delta g_n}{2kT}\right) \quad (2)$$

$$k_n^- = 4n^{2/3} \nu \exp\left(\frac{\Delta g_{n-1}}{2kT}\right) \quad (3)$$

と表せる。 $\nu$  は結晶胚に分子 1 個が着脱する頻度因子であり、 $\Delta g_n$  は  $n+1$  個の分子と  $n$  個の分子からなる結晶胚のギブズエネルギーの差である。また、結晶胚の液相に対するギブズエネルギー  $\Delta G$  は結晶胚の半径  $r$  の関数として次のように定義される。

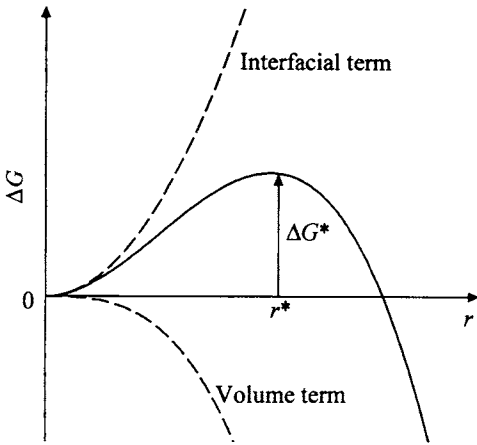
$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

$\Delta G_V$  は単位体積あたりの液体と結晶のギブズエネルギー差、 $\sigma$  は単位表面積あたりの界面エネルギーである。Fig.2 に示すように、 $\Delta G$  は結晶胚の半径  $r$  が增大するにつれて大きくなるが、臨界半径  $r^*$  で最大値  $\Delta G^*$  をとり、さらに半径が増大すると減少する。したがって、半径が  $r^*$  よりも大きい結晶胚においては発達する方向が優勢となり、半径が  $r^*$  の結晶胚は臨界結晶核と呼ばれ、 $r^*$  以上では結晶核となる。また、臨界ギブズエネルギー  $\Delta G^*$  は結晶核が生成するためのエネルギー障壁と見ることもできる。(4) 式より、 $r^*$ 、 $\Delta G^*$  はそれぞれ

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V} \quad (6)$$

で表され、液体と結晶のギブズエネルギー差  $\Delta G_V$  は温度の



**Fig.2** Schematic curve of Gibbs energy of a spherical embryo/nucleus as a function of the radius. Upper and lower dashed lines represent the contributions proportional to the interfacial area and to the volume of embryo, respectively.

低下とともに増加することから、 $r^*$ 、 $\Delta G^*$ は温度の低下とともに減少する。均一核生成速度は単位時間当たり液体の単位体積中に結晶核のできる数であり、Turnbullらはこの $\Delta G^*$ を用いて定常状態における均一核生成速度 $I_V$ を次のように見積った。

$$I_V \approx N_V \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (7)$$

ここで $N_V$ は液相分子の数密度であり、 $N_V \exp(-\Delta G^*/kT)$ は単位体積中の臨界核の数となる。

液相からの結晶成長機構も、結晶核生成の場合と同様に、気相あるいは希薄溶液中での結晶成長機構の拡張として検討されてきた。<sup>13-15)</sup> すなわち、結晶成長は基本的には、液相分子が結晶表面に付着した後、結晶の表面上を移動して安定なサイトに固定することによって進行すると考えられている。そして、液体-結晶界面の状況によって、結晶成長機構には3つのモデルが提案されており、<sup>16)</sup> 結晶界面の液相中への進展速度である結晶成長速度は、それぞれ以下のように見積られている。

### 2.1 Normal growth model

このモデルは、結晶表面が分子スケールで荒れている場合の結晶成長に適用される。結晶表面に付着した液相分子は表面拡散なしに結晶分子として安定化し、このときの成長速度 $u$ は、

$$u \approx \nu a \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right) \right] \quad (8)$$

で表される。ここで、 $\nu$ は液相分子が結晶表面に付着する頻度因子であり、液体の $\alpha$ 構造緩和に関与する分子再配置運動の周波数と等しいものと考えられている。また、 $a$ は分子の直径、 $\Delta g$ は分子1個あたりの液体と結晶のギブズエネルギー差である。

### 2.2 Screw dislocation growth model

このモデルは、結晶表面は分子スケールでなめらかであるが、結晶表面にらせん転位が存在する場合の結晶成長に適用される。付着分子の安定サイトはらせん転位箇所となり、成長速度 $u$ は、

$$u \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_{fus}} \nu a \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right) \right] \quad (9)$$

で表される。ここで $\Delta T$ は観測温度 $T$ と融点 $T_{fus}$ の温度差であり、他の変数はNormal growth modelの場合と同じである。

### 2.3 Two-dimensional nucleation growth model

このモデルは、結晶表面は分子スケールでなめらかであり欠陥がない場合の結晶成長に適用される。結晶成長は、なめらかな結晶表面上に二次元結晶核が生成し、これが成長して新たな結晶表面を形成する形で進行する。このときの結晶成長速度 $u$ は、成長している結晶が小さく結晶の表面が狭い場合、

$$u \approx a N_s A_0 \nu \exp\left(-\frac{\pi a \sigma^2}{k \Delta G_V}\right) \quad (10)$$

であり、結晶が大きく表面が広い場合、

$$u \approx \frac{(\pi/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} N_s^{1/3} a^{5/3} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right) \right]^{2/3} \nu \exp\left(-\frac{\pi a \sigma^2}{3kT}\right) \quad (11)$$

で表される。 $N_s$ は単位表面積あたり結晶表面に接する液相分子の数、 $A_0$ は結晶1層分の厚さ、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。

いずれの結晶成長モデルでも液相分子の結晶相への取り込みは、分子1個ずつの単独分子過程として描かれており、その結晶成長速度はFig.1に示したように一つの最大値をもつ温度依存性を示す。

Jacksonは、融解エントロピー $-\Delta_{fus}S$ の大きさと結晶表面の状態との相関を議論しており、<sup>17)</sup> 融解エントロピーが $4R$ 以上( $R$ は気体定数)の分子性結晶は、分子スケールでなめらかな液体-結晶界面をもつことを予想している。そして、今回の研究で用いている $o$ -ターフェニル ( $\Delta_{fus}S = 6.3R$ ) やザロール ( $\Delta_{fus}S = 7.2R$ ) における結晶成長速度はScrew dislocation modelあるいはTwo-dimensional nucleation growth modelで説明されている。<sup>14,18-20)</sup>

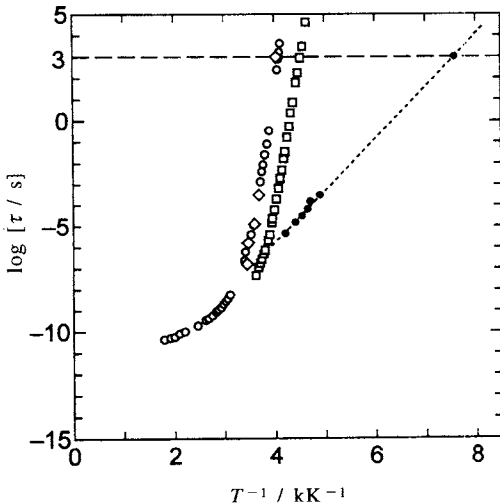
### 3. フラジル液体中での均一核生成

通常の緩和現象においては、緩和量は指数関数的に減少し、緩和時間  $\tau$  は

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\epsilon_a}{kT}\right) \quad (12)$$

で表される。ここで、 $\tau_0$  は無限大温度での緩和時間、 $\Delta\epsilon_a$  は緩和に関する活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度であり、緩和時間はアレニウスの温度依存性を示す。液体の構造緩和においては、緩和時間  $\tau$  は液体中での分子再配置運動の周波数  $\nu$  と  $\tau = (2\pi\nu)^{-1}$  の関係で結ばれ、 $\tau_0$  は赤外領域での分子の振動周波数に対応する  $10^{-13} \sim 10^{-16}$  秒程度であり、<sup>21)</sup> また、 $\Delta\epsilon_a$  は分子再配置運動の活性化エネルギーとなる。

しかし、過冷却液体の構造緩和は一般により複雑な挙動を示し、主要な構造緩和過程である  $\alpha$  過程の緩和時間は、多くの場合非アレニウスの温度依存性を示す。Angell はこの  $\alpha$  構造緩和時間の温度依存性に着目し、アレニウスの温度依存性を示すものをストロング液体、非アレニウス性を示すものをフラジル液体と分類した。<sup>22)</sup> そして、フラジル液体の特徴である  $\alpha$  構造緩和時間の非アレニウス性は、温度の低下に伴って液体中に構造クラスターが発達し、これによって  $\Delta\epsilon_a$  が増大するためと考えられている。



**Fig.3** Arrhenius plot of relaxation times in fragile liquids: ○, ●, *o*-terphenyl;<sup>21-31)</sup> □, salol;<sup>26)</sup> ◇, triphenylethylene. Open marks correspond to the  $\alpha$ -relaxation and filled marks correspond to  $\beta$ -relaxation process.


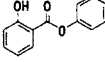

**Fig.3** に本研究で用いた *o*-ターフェニル、ザロール、および、トリフェニルエチレンの  $\alpha$  構造緩和時間のアレニウスプロットを示す。<sup>21-31)</sup> いずれも強い非アレニウス性を示す典型的なフラジル液体であり、温度の低下にともないガラス転移温度近傍で急激に  $\alpha$  緩和時間が増加していることがわかる。そして、この温度依存性から、フラジル液体においてはガラス転移温度領域で構造クラスターが急速に発達するものと予想される。結晶核は発達した構造クラスターの一種であると考えられることから、フラジル液体での均一核生成は、結晶成長が停止する低温のガラス転移温度領域で最も効率よく進行することが期待される。実際に Uhlmann らは、DTA 測定における昇温速度と巨視的な結晶化の発現温度の関係より、*o*-ターフェニルの均一核生成がガラス転移温度直上で進行することを示唆している。<sup>27)</sup> したがって、フラジル液体においては均一結晶核生成過程が結晶成長から分離して直接に観測される可能性がある。そこで、我々は解明の遅れている均一核生成過程に関する情報を得るために、*o*-ターフェニル、ザロール、および、トリフェニルエチレンの3種類のフラジル液体について、そのガラス転移温度領域の低温での結晶化過程を、断熱型熱量計を用いた精密熱測定および光学顕微鏡による直接観察によって詳細に追跡した。

### 4. 均一核生成主導結晶化の発見

結晶化への不純物効果を排除するため、測定には市販試料を再結晶、さらに昇華精製したものを用いた。測定試料の純度は、熱測定での分率融解法によって、*o*-ターフェニル  $99.97 \pm 0.01\%$ 、ザロール  $99.95 \pm 0.01\%$ 、そしてトリフェニルエチレン  $99.95 \pm 0.01\%$  と決定した。熱容量測定より得られた *o*-ターフェニル、ザロール、トリフェニルエチレンのガラス転移温度  $T_g$  と融解に関する熱力学量を **Table 1** にまとめた。これら3つの物質は同程度の融解エントロピーをもち、それぞれただ一つの安定結晶相をもつ。

**Fig.4** に、これら3つのフラジル液体の急冷ガラス試料において、ガラス転移温度領域の熱容量測定昇温時に観測された自発的溫度ドリフト速度の温度依存性を示す。正のドリフト速度は試料からの発熱を表し、負のドリフト速度は吸熱を表している。急冷ガラス試料は比較的高い温度に対応する非平衡ガラス凍結状態にあり、昇温に伴ってエンタルピー緩和による発熱とそれに引き続く吸熱現象を示す。<sup>28,29)</sup> **Fig.4** に示す *o*-ターフェニルでの  $190 \sim 245$  K、ザロールでの  $180 \sim 220$  K、トリフェニルエチレンの  $240 \sim 250$  K での発熱、吸熱現象はこのガラス転移によるものである。さらにこれら3つの試料においては、共通して、ガラス転移直上に特異な発熱現象が観測された。この発熱現象は、*o*-ターフェニルでは  $245 \sim 250$  K、ザロールでは  $220 \sim 224$

Table 1  $\alpha$ -glass transition temperatures and thermo-dynamic parameters of fusion in *o*-terphenyl, salol, and triphenylethylene;  $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

	<i>o</i> -terphenyl	salol	triphenylethylene
			
$\alpha$ -glass transition temperature, $T_g$	240 K	215 K	248 K
fusing temperature, $T_{fus}$	329.38 K	314.97 K	340.95 K
enthalpy of fusion, $\Delta_{fus}H$	17.19 kJmol <sup>-1</sup>	19.16 kJmol <sup>-1</sup>	20.35 kJmol <sup>-1</sup>
entropy of fusion, $\Delta_{fus}S$	6.3R	7.2R	7.2R

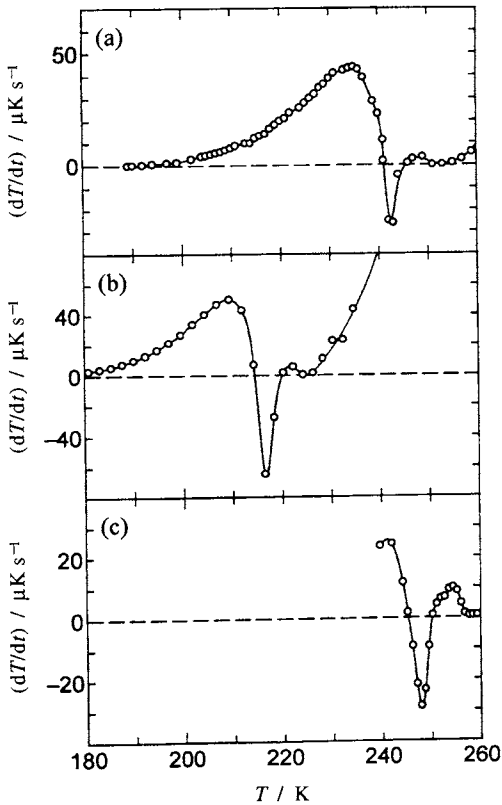


Fig.4 Spontaneous temperature drift rates of the calorimeter cell observed under adiabatic conditions in the temperature-measurement periods in the intermittent heating processes for quenched glass of (a) *o*-terphenyl, (b) salol, and (c) triphenylethylene.

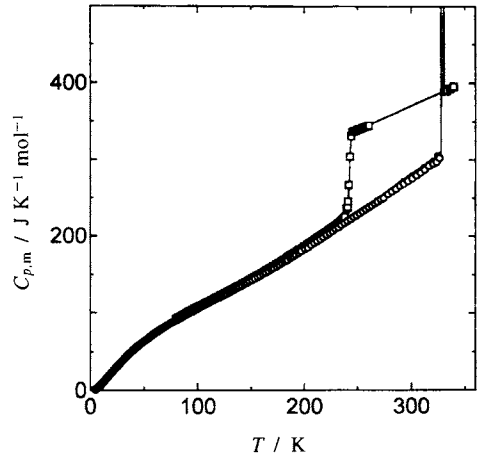
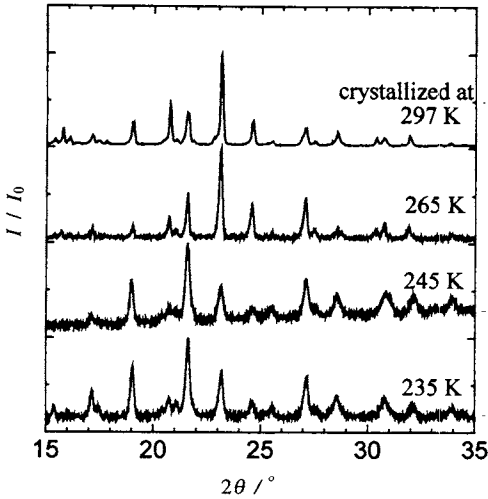


Fig.5 Molar heat capacities of *o*-terphenyl:  $\square$ , glass and liquid;  $\bullet$ , crystal formed at 248 K;  $\circ$ , crystal formed at 310 K.

K, トリフェニルエチレンにおいては250～258 Kに見出され、この発熱がいったん停止したのち、より高温で結晶成長による発熱が観測されている。また、急冷ガラス試料をそれぞれの発熱ピーク温度に熱量計の断熱条件下で保持した場合には、1～2週間程度で発熱が完了し、液体試料がすべて結晶化していることが確認された。したがって、ここで観測されたガラス転移直上の発熱現象は、試料の結晶化によるものと判明した。そして、その特異な温度依存性から、これら試料においてはこれまでに知られている結晶成長に基づく結晶化とは異なる別の機構で進行する低温結晶化過程が存在することが明らかとなった。

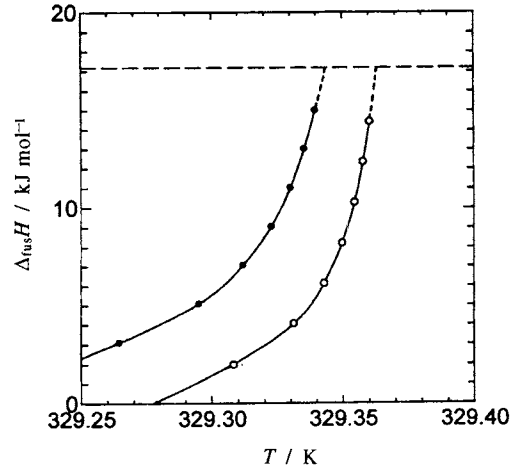
Fig.5に、*o*-ターフェニルの液体および結晶試料に対する



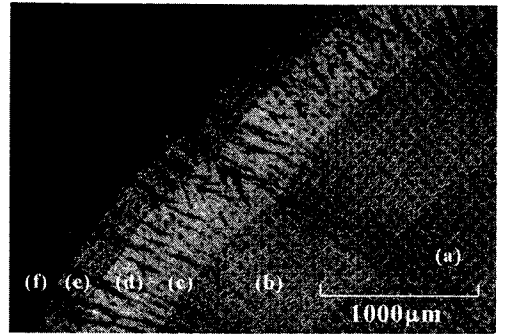
**Fig.6** X-ray diffraction patterns of *o*-terphenyl crystals formed at different temperatures in situ in the diffractometer cryostat. The measurements were carried out at the same temperatures as the crystals were formed.

精密熱容量測定の結果を示す。ここに見られるように、新たに見出された低温結晶化によって生成した結晶試料は、従来の結晶化による結晶試料と、測定温度域全域にわたってほぼ等しい熱容量を与える。またFig.6には、低温結晶化温度領域（235 K、245 K）と結晶成長温度領域（265 K、297 K）で結晶化した結晶試料の粉末X線回折パターンを示す。この測定は、液体用セルを用いて粉末X線回折装置のステージ上で結晶化させた試料に対するものであり、結晶化過程での異方性を反映してピークの相対強度に違いは見られるものの、ピーク位置は等しく、すべての結晶試料が生成した温度にかかわらず同じ結晶構造をもつことがわかる。ザロール、トリフェニルエチレンについても、熱測定および粉末X線回折実験において同様の結果が得られ、これら試料において新たに見出された低温結晶化過程が、従来の高温での結晶成長に基づく結晶化過程と同じ結晶相を与えることが明らかになった。

しかし、低温結晶化による結晶試料と通常の結晶試料との間には融解挙動に差が見られ、Fig.7に、熱測定より得られた*o*-ターフェニル結晶試料の融解エンタルピーの温度変化を示す。この図から明らかなように、低温結晶化試料は通常の結晶試料に比べてより低温から融解が進行している。これは、低温結晶化試料の結晶粒径が、通常の結晶化試料の場合に比べて非常に小さいことに起因していると考えられる。粉末X線回折ピークの線幅も、低温結晶化試料にお



**Fig.7** Temperature dependence of the enthalpy associated with the fusion of *o*-terphenyl crystal: ○, crystal formed at 310 K; ●, crystal formed at 248 K. The upper dashed line indicates the total enthalpy of fusion.



**Fig.8** Photograph of crystallization in *o*-terphenyl at 247 K; (a), (b), (c), (d), and (e) represent crystalline region formed at 245 K, 241 K, 235 K, 231 K, and 247 K, respectively; (f) represents liquid phase.

いて広幅化しており (Fig.6)、この結晶試料が通常結晶試料に比べてより小さい結晶子から成っていることを示している。

この低温結晶化過程についてより詳細な知見を得るために、我々は光学顕微鏡による結晶化過程の直接観察を試みた。Fig.8に、*o*-ターフェニルにおいて低温結晶化により生成した結晶の顕微鏡写真を示す。暗い部分が液体領域であり、明るい扇状の部分が結晶化領域である。結晶化は、微

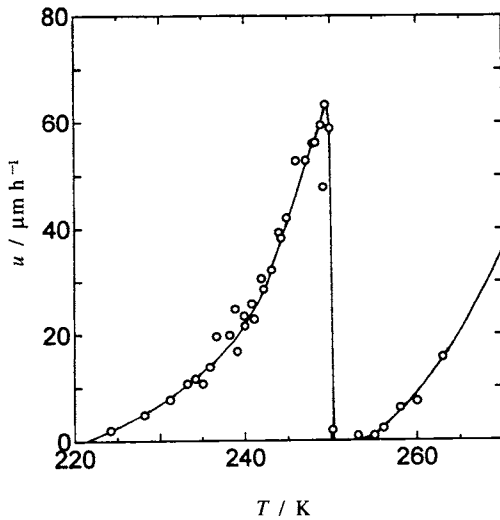


Fig.9 Crystal growth rate vs. temperature relation for *o*-terphenyl.

結晶から成る結晶領域が液相中に同心円状に進展するかたちで進行する。結晶領域内の円弧状の縞模様は、低温結晶化が発現する温度領域内で結晶化温度を変えたことによるものである。Fig.9に、顕微鏡観察によって得られた、低温結晶化過程における液体-結晶界面の液相中への進展速度(結晶成長速度)の温度依存性を示す。低温結晶化はガラス転移温度 ( $T_g = 240$  K) 以下の220 K付近から観測され、成長速度は温度の上昇とともにめらかに増大する。しかし、250 K付近で結晶化は突然停止し、さらに254 K以上まで昇温することによって従来の結晶成長に基づく結晶化の進行が開始する。ザロール、トリフェニルエチレンにおいても同様な観測結果が得られ、低温結晶化はガラス転移温度以下の低温から開始し、温度の上昇に伴って成長速度が連続的に増大した後、ある温度で突然停止する特異な温度依存性をもつことが明らかとなった。

このような低温結晶化過程の存在と、その特異な温度依存性は、これまでの結晶成長の理論では説明できない。一方、フラジル液体においては、低温結晶化が巨視的に観測されたガラス転移温度領域で、結晶核生成が急速に進行していることが予想される。そこで我々は、この低温結晶化が結晶核生成を直接に反映した現象であると考え、液体-結晶界面に生成した均一結晶核がつつぎと結晶表面に取り込まれるかたちで進行する「均一核生成主導結晶化」であると解釈した。

### 5. 均一核生成主導結晶化の結晶化機構

Fig.10(a)に、*o*-ターフェニルにおける低温結晶化と従来

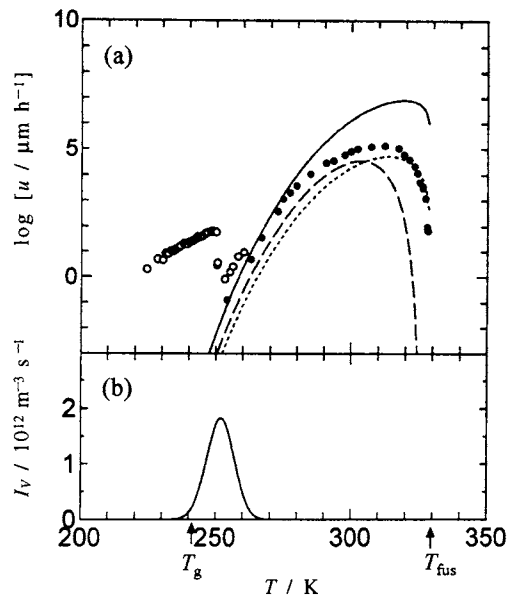
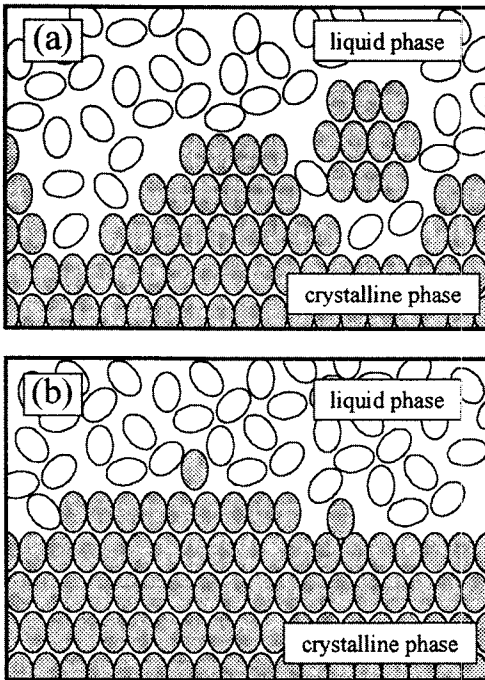


Fig.10 (a) Crystal-growth rate vs. temperature relation for *o*-terphenyl: ○, data obtained in this study; ●, data cited from Ref.18; solid line, calculated with normal growth model; dotted line, screw dislocation growth model; dashed line, two-dimensional nucleation growth model (of large crystal case). (b) Temperature dependence of homogeneous nucleation rate in *o*-terphenyl calculated by using Eq.(7).

から観測されてきた高温側の結晶化それぞれの結晶成長速度の実測値<sup>18)</sup>を、第2章で述べた結晶成長モデルに基づく計算結果とあわせて示す。計算には、精密熱容量測定データから求めた液体と結晶のギブズエネルギー差 $\Delta G_v$ 、交流熱容量測定によって求められている $\alpha$ 構造緩和に関する分子再配置運動の周波数 $\nu$ を用い、また、界面エネルギーについてはUhlmannがDTA測定の上昇速度と結晶化温度の関係から求めている $12.6 \text{ mJ m}^{-2}$ の値を用いた。<sup>27, 30)</sup> またFig.10(b)には、均一核生成速度の温度依存性に対する古典論に基づく計算結果を示した。高温側での結晶化においては、いずれのモデルを用いた場合でも、結晶成長速度に対する計算値は実測値を比較的良好に再現している。しかし、これらのモデルから低温結晶化過程を再現することは不可能である。一方、低温結晶化が発現する温度域は、均一核生成が進行する温度領域とよく一致しており、ザロールおよびトリフェニルエチレンにおいても同様の関係が得られた。したがって、今回見出されたフラジル液体のガラス転移温度領域における低温結晶化が、均一核生成が主導的な



**Fig.11** Schematic diagram of two different ways of crystal growth in the liquid-crystal interface: (a), growth proceeding through the HNB crystallization in which crystal embryos appear/disappear homogeneously everywhere in the liquid as the structural fluctuation but are stabilized as crystal nuclei or part of crystal only close to the liquid-crystal interface due to their coalescence with the pre-existent crystal; (b), growth proceeding by the molecule-by-molecule fashion as usually found at high temperatures.

役割を果たす均一核生成主導結晶化であるとする解釈に矛盾はない。

**Fig.11**に、従来の結晶成長に基づく結晶化と均一核生成主導結晶化について、それぞれの結晶化機構を模式的に示す。従来の結晶成長は、**Fig.11(b)**に描いたように分子一個一個が結晶表面に取り込まれていくかたちで進行するものと考えられている。これに対して均一核生成主導結晶化は、**Fig.11(a)**に示すように液体-結晶界面近傍に生成した結晶核が次々に結晶表面に取り込まれるかたちで進行すると予想される。

次に、微視的過程である核生成がいかんにして均一核生成主導結晶化として巨視的に観測されるようになるのか、その巨視的発現機構について考察を進める。

### 6. 均一核生成主導結晶化の成長速度の見積り

均一核生成主導結晶化における結晶成長速度について、以下の仮定を導入して計算を試みた。

- 1) 液体-結晶界面，すなわち結晶表面は分子スケールでなめらかである。
- 2) 結晶成長は結晶表面近傍に生成した臨界結晶核が結晶に取り込まれるかたちで進行する。
- 3) 液体中で結晶核は移動しない。

臨界結晶核が結晶表面に取り込まれるには、結晶表面から距離 $r^*$ 以内に出現しなければならない。結晶の表面積を $A$ とにおいて結晶核自身の体積を無視すると、結晶表面上の体積 $Ar^*$ の液相中での単位時間当たりの核生成数は、均一核生成速度 $I_V$ を用いて $I_V Ar^*$ となる。結晶表面を臨界結晶核で覆い尽くすには約 $A/(2r^*)^2$ 個の臨界結晶核が必要であり、このためには $[A/(2r^*)^2]/(I_V Ar^*)$ の時間が必要である。そして、これによって結晶表面は距離 $2r^*$ 進展する。したがって、均一核生成主導結晶化による結晶成長速度 $u$ は

$$u \approx 2r^* \cdot \frac{(2r^*)^2 (I_V Ar^*)}{A} = 8I_V (r^*)^4 \quad (13)$$

と表現される。この(13)式を用いて、*o*-ターフェニルの均一核生成主導結晶化における成長速度を計算した結果を**Fig.12**に点線で示す。この計算から得られた成長速度の最大値は約 $10^{-13} \mu\text{m h}^{-1}$ と観測不可能な大きさであり、実測値とは $10^{-14}$ の開きがある。

そこで、均一核生成主導結晶化が液体-結晶界面の連続的な進展として進行すること、また、一週間以上におよぶ核生成主導結晶化の顕微鏡観察中に液相中で結晶の発生が観察されなかったことを考慮に入れて、結晶表面近傍での核生成について検討を進めた。

**Fig.13**に結晶表面近傍での核生成の模式図を示し、**Fig.14**には、結晶表面からそれぞれ異なる距離にある点で結晶胚が発達した場合のギブズエネルギー変化を示す。(a)は結晶胚が結晶表面に発生した場合、(b)、(c)は結晶表面から距離 $0.2r^*$ 、 $0.5r^*$ 、(d)は均一な液相中に発生した場合に対応しており、ここで $r^*$ は臨界結晶核半径である。結晶表面から $r^*$ 以下の距離に発生した結晶胚は、発達に伴って結晶表面と接触する。この接触によって結晶胚が液体と接する面積は減少し、結晶胚の実効的な界面エネルギーは減少する。したがって、この接触により、**Fig.14(b)**、(c)に示すように結晶胚のギブズエネルギーは均一な液相中に比べて減少し、(7)式の関係を通して結晶核生成速度は飛躍的に増大する。結晶核生成速度および臨界核半径を結晶表面からの距離 $l$ の関数 $I_V(l)$ 、 $r^*(l)$ として、距離 $l$ の点に結晶核ができたときに結晶表面が $(r^*(l) + l)$ だけ進展すると仮定する



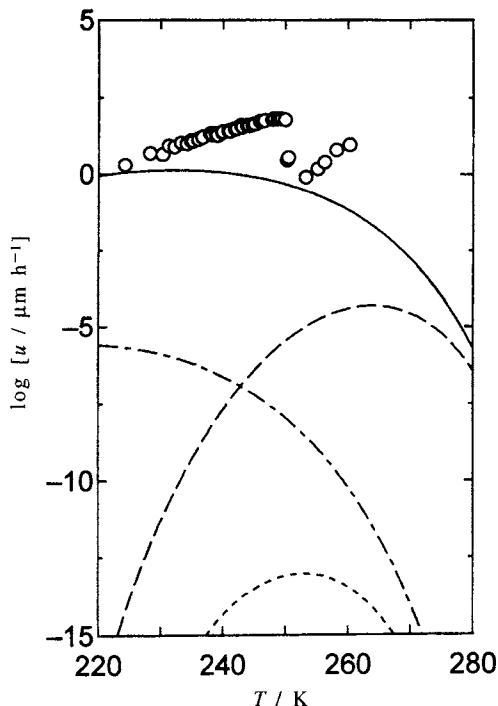


Fig.12 Crystal-growth rate vs. temperature relation for *o*-terphenyl: ○, data obtained experimentally in the present study; dotted line, the HNB crystallization rate calculated according to a classical nucleation theory; dashed line, the rate calculated with including the nucleation enhancement effect in the vicinity of the crystalline surface; dot-dashed line, the rate calculated with assuming that the  $\beta$ -molecular rearrangement process governs the homogeneous-nucleation rate; solid line, the rate calculated with including the nucleation enhancement effect and assuming that the  $\beta$ -process governs the homogeneous-nucleation rate.

と、結晶成長速度  $u$  は、

$$u \approx \int_0^{r^*} (r^*(l) + l)(2r^*(l))^2 v N_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*(l)}{kT}\right) dl \quad (14)$$

として表現される。

(14)式を用いた *o*-ターフェニルの結晶成長速度の計算結果を Fig.12 に破線で示す。結晶胚の実効的な界面エネルギーの減少を考慮することで結晶成長速度は  $10^8$  倍も増大しており、この効果によって均一核生成主導結晶化の巨視的発現が可能になったものと考えられる。

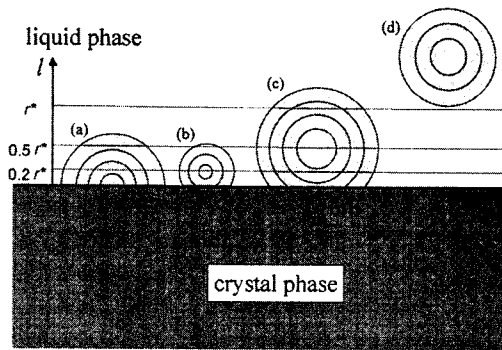


Fig.13 Schematic diagram illustrating the formation of embryos/nuclei nearby the liquid-crystal interface: (a), formation at a point just on the liquid-crystal interface; (b), formation at a point in the liquid phase apart by  $0.2r^*$  from the interface; (c), by  $0.5r^*$ ; (d), formation in bulk liquid.

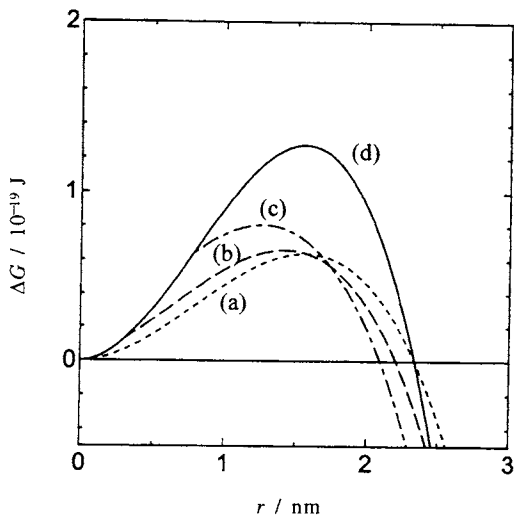
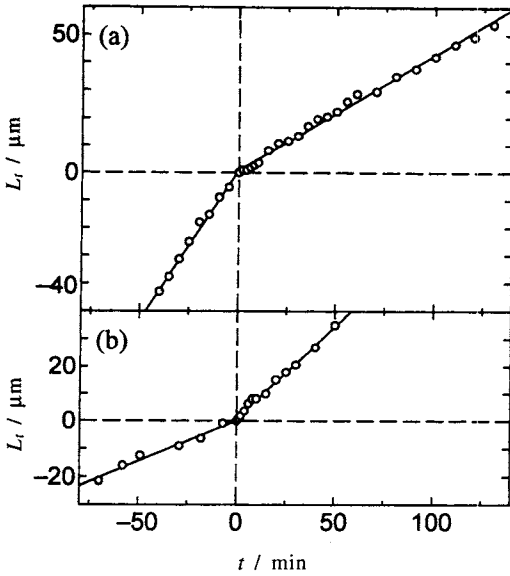


Fig.14 Gibbs energy of a spherical embryo/nucleus in *o*-terphenyl at 248 K as a function of the radius with including the effect of the reduction in the interfacial energy on the liquid-crystal interface: (a), embryo/nucleus formed at a point just on the liquid-crystal interface; (b), embryo/nucleus formed at a point in the liquid phase apart by  $0.2r^*$  from the liquid-crystal interface; (c), by  $0.5r^*$ ; (d), formation in bulk liquid.



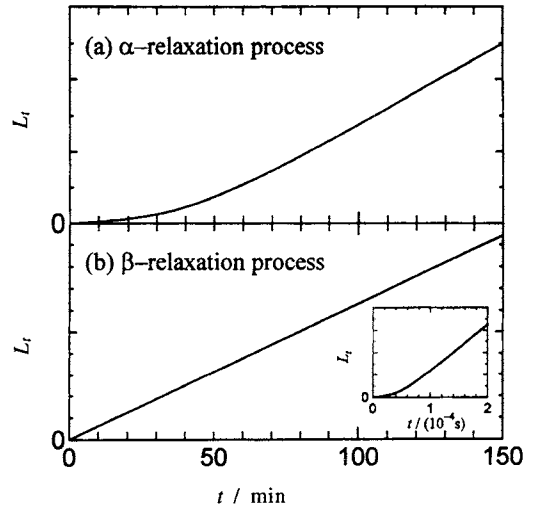
**Fig.15** Time dependence of the advance length of the crystal front in *o*-terphenyl before and after the temperature jump: (a) from 248 to 240 K; (b) from 240 to 245 K. Solid straight lines represent of the fitting to the data before and after the temperature jump, respectively.

7. 液体の構造緩和過程と均一核生成速度

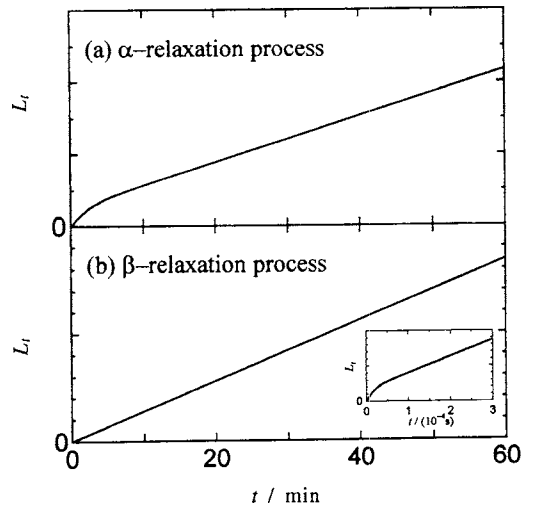
従来、均一核生成速度は、暗黙の了解のもとに液体の $\alpha$ 構造緩和過程によって支配されているとされてきた。均一核生成主導結晶化はガラス転移温度領域で発現しており、この温度領域での $\alpha$ 構造緩和時間は $1 \sim 10^4$ 秒程度である。したがって、均一核生成主導結晶化による結晶成長速度を、熱履歴の異なる試料において追跡することにより、核生成速度が真に $\alpha$ 構造緩和過程によって支配されているのか否かを実験的に検証することが可能である。

そこで我々は、均一核生成主導結晶化温度領域内で試料の温度をジャンプさせ、液体-結晶界面の進展を時間の関数として追跡した。**Fig.15**に顕微鏡観察から得た*o*-ターフェニルにおける温度ジャンプ前後の結晶表面の進展を示す。(a)は248 Kから240 K、(b)は240 Kから245 Kへそれぞれ温度ジャンプさせた場合の結果である。降温、昇温のいずれの方向への温度ジャンプにおいても、結晶表面は温度ジャンプ直後からその温度での定常的な速度で進展することが観測された。

均一核生成速度は（臨界核に液相分子が取り込まれる頻度） $\times$ （臨界核の数）として考えることができる。これを(1)、(2)式を用いて表すと



**Fig.16** Time dependence of the advance length of the crystal front in *o*-terphenyl calculated at 240 K after a temperature jump from 248 K: (a), assuming the  $\alpha$ -relaxation process to govern the growth rate of embryos/nuclei; (b), assuming the  $\beta$ -relaxation process.



**Fig.17** Time dependence of the advance length of the crystal front in *o*-terphenyl calculated at 245 K after a temperature jump from 240 K: (a), assuming the  $\alpha$ -relaxation process to govern the growth rate of embryos/nuclei; (b), assuming the  $\beta$ -relaxation process.

$$I_{V,t} \approx k_n^+ \cdot N_{n,t} \quad (15)$$

となり、ここで $n^*$ は臨界核に含まれる分子数である。定温条件下における定常状態では、液体中の結晶胚の数密度分布は一定である。系の温度が変わると、 $\Delta g_n$ が変化することによって(1)式にしたがって新しい定常状態への変化が起こり、数密度分布は結晶胚に分子一個が着脱する頻度因子 $\nu$ の時間スケールで緩和する。したがって、この緩和現象を反映して、核生成速度さらに均一核生成主導結晶化による結晶成長速度は時間依存性を示すことになる。

Fig.16 (a), Fig.17 (a)は、均一核生成速度は液体の $\alpha$ 構造緩和過程に支配されていると仮定して頻度因子 $\nu$ を $\alpha$ 緩和時間から見積もり、 $\sigma$ -ターフェニルにおける温度ジャンプ後の結晶表面の進展を(1), (13)式を用いて計算した結果であり、それぞれ248 Kから240 K, 240 Kから245 Kへの温度ジャンプに対応している。 $\sigma$ -ターフェニルの $\alpha$ 構造緩和時間は240 K, 245 Kにおいてそれぞれ245秒, 6秒であり、これに対応して計算結果にも観測可能な時間のスケールでの緩和現象が現れている。しかし、この緩和現象は実際の顕微鏡観察では観測されなかった。このことは、均一核生成速度が $\alpha$ 緩和過程よりも速い過程によって支配されていることを示している。

液体、過冷却液体およびガラスの構造緩和については、その複雑な挙動の解明を目指して、多くの研究者によって幅広い研究が進められている。Goldsteinは、 $\alpha$ 構造緩和時間の非アレニウス性を説明するために、より短い緩和時間をもつ $\beta$ 緩和過程の存在を予言した。実際にいくつかの系においてその存在が実験的に観測されており、本研究で用いている $\sigma$ -ターフェニルにおいても $\beta$ 構造緩和過程が観測され、 $\beta$ 緩和時間の温度依存性をFig.3に黒丸で示した。<sup>21,31)</sup>  $\beta$ 構造緩和過程は、緩和時間が一般にアレニウスの温度依存性を示し、フラジル液体において普遍的に存在するものと考えられている。そしてその起源は、 $\alpha$ 構造緩和過程が液体中に発達する構造クラスターの内部での互いに強く相関しているクラスターを構成する分子の再配置運動に基づくものであるのに対して、構造クラスターの間が存在する分子間相互作用の小さい領域の分子の再配置運動によるものと考えられており、<sup>32)</sup> これに対応して、ガラス転移温度領域で $\alpha$ 過程に比べて遙かに短い緩和時間をもつ。

結晶核の生成が、結晶胚(あるいは、より一般的に液体中に生成する構造クラスター)に対する分子一個一個の着脱によって進行する過程であることを考えると、均一核生成速度が $\alpha$ 構造緩和過程ではなく $\beta$ 過程に支配されていると考えることは妥当である。そこで、頻度因子 $\nu$ を $\beta$ 緩和時間から見積もり、温度ジャンプ後の均一核生成主導結晶化による結晶成長速度の計算を行った。Fig.16 (b), Fig.17

(b)にその結果を示す。240 K, 245 Kでの $\beta$ 構造緩和時間はそれぞれ $4 \times 10^{-6}$ 秒,  $3 \times 10^{-6}$ 秒であり、図に示されるように、観測時間スケールでは温度ジャンプ直後から結晶表面が定常的な速度で進展する、実測をよく再現する結果が得られた。またFig.12に、均一核生成主導結晶化の結晶成長速度を均一核生成が $\beta$ 構造緩和過程に基づくと仮定して計算した結果を、 $\alpha$ 緩和を仮定して計算した結果とあわせて示した。ここで、一点鎖線は $\beta$ 過程を考えた場合、実線は $\beta$ 過程と液体-結晶界面での結晶胚の実効的な界面エネルギーの減少を考慮に入れた計算の結果であり、この2つの効果を取り入れることで実測の結晶成長速度がその大きさにおいて比較的良好に再現されることが明らかとなった。

以上の結果は、均一核生成速度がこれまで考えられてきた液体の $\alpha$ 構造緩和過程ではなく $\beta$ 過程によって支配されている可能性を強く示唆している。そして、核生成主導結晶化は、 $\beta$ 構造緩和過程に関わる早い分子再配置運動と結晶胚の実効的な界面エネルギーの減少によって、巨視的発現速度をもつものと結論した。

## 8. 結晶粒径の見積り

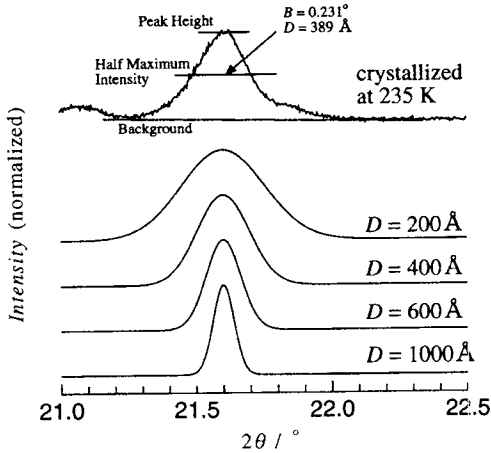
粉末X線回折実験から、均一核生成主導結晶化は高温での従来の結晶成長に基づく結晶化と同じ結晶相を与えることが確認された。しかし、核生成主導結晶化による結晶試料においては、X線回折ピークの広幅化と、融解がより低い温度から幅広い温度域で進行することが観測された。いずれの現象も結晶試料を構成する結晶粒径が小さいことに基づくものと考えられる。そこで、均一核生成主導結晶化試料の結晶粒径を実際に求めてみた。

粉末X線回折実験における回折ピークの線幅と結晶粒径の関係はシェラの式<sup>33,34)</sup>

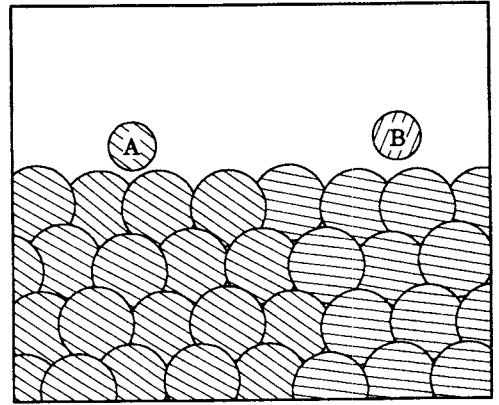
$$D = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (16)$$

で与えられる。 $D$ は平均結晶粒径、 $\lambda$ はX線の波長、 $B$ は回折ピークの半値幅、 $\theta$ は回折角である。Fig.18に、 $\sigma$ -ターフェニルの235 K結晶化試料の(211)面による回折ピークと、シェラの式を用いてそれぞれ $D$ を変えた場合に計算された回折ピークを示す。実測と計算結果の比較から、ここでの結晶粒径は約400 Åと見積もられた。一方、均一核生成の古典論に基づく(5)式からは、ガラス転移温度領域での $\sigma$ -ターフェニルの臨界核の大きさは30 Å程度と見積もられ(Fig.14)、実測の結晶粒径は予想される臨界核サイズよりはるかに大きいものとなった。

第6章で述べたように、均一核生成主導結晶化の巨視的発現は、結晶界面近傍での結晶胚の実効的な界面エネルギーの減少に基づいている。したがって、結晶胚と結晶界面



**Fig.18** Line shapes of the (211) diffraction peak of crystalline *o*-terphenyl in the powder X-ray diffractometry: the upper curve, the experimental result for crystalline samples formed by the HNB crystallization at 235 K; the lower curves, the results obtained by simulations for crystalline particles with different sizes according to the Scherrer formula. Figures written in the right portion indicate the diameter of the particles assumed in the simulation.



**Fig.19** Schematic diagram illustrating the crystalline phase formed by the HNB crystallization and the formation of embryos/nuclei in the vicinity of the crystalline surface. Hatched lines indicate molecular orientations in the embryos/nuclei.

の分子の配向が結晶化の進行に大きく影響していることは十分に考えられ、この様子を **Fig.19** に示す。結晶胚は液体の構造揺らぎの結果として生じるランダムな配向をもつものであり、図中の結晶胚 A、B は、斜線で示すように互いに異なる分子配向をもつ。結晶胚 A が成長して結晶界面に接合した場合には、結晶界面と同じ分子配向をもつことから、実効的な界面エネルギーの減少が起こり、これにより結晶胚 A は安定化して結晶に取り込まれる。一方、結晶胚 B の場合には、分子配向の不整合によって界面エネルギーの減少はなく、結晶胚 B は液体の構造揺らぎによって消滅する傾向をもつ。この結果、均一核生成主導結晶化による結晶化領域は、かなりそろった（整合のとれた）分子配向をもち、見かけ上大きな結晶粒径を示すことになる。粉末 X 線回折から得られた結果は、この見かけ上の結晶粒径を反映したものであろう。

*o*-ターフェニルにおける均一核生成主導結晶化では、結晶化温度によって生成する結晶の巨視的発現形態に違いが見られ、温度変化に伴う縞模様を観察された (**Fig.8**)。

第 2 章の (5) 式に示したように結晶核の臨界半径には温度依存性があり、この発現形態の違いは結晶の一次粒子である結晶核のサイズの温度変化によるものと考えられる。均一核生成主導結晶化の速度は温度の上昇に伴って急激に減

少し、結晶化は停止することが観測された。しかし、その急激な減少は計算で再現することができなかった。臨界核のサイズは温度が上昇するにつれて大きくなることから、高温では臨界核と結晶表面の分子配向が整合する確率が急速に小さくなることが予想される。一次粒子径と実効的な結晶粒径を結ぶこの分子配向選択性が結晶化の停止という特異な温度依存性の原因である可能性は大きい。今後、分子配向選択性を取り入れたシミュレーションなどによる検討が必要であろう。

## 9. おわりに

フラジル液体において見出された均一核生成主導結晶化は、観測が困難である過冷却液体中での均一核生成過程を直接に反映する現象である。したがって、この核生成主導結晶化に関する知見は、未解明なままである均一核生成過程を定量的に理解するための新たな糸口を与えるものと期待できる。そして、均一核生成主導結晶化における結晶成長速度とその温度依存性の解析から、均一核生成速度がこれまで考えられてきた液体の  $\alpha$  構造緩和過程ではなく、その素過程ともいえる  $\beta$  緩和過程によって支配されている可能性が示された。近年いくつかの有機化合物においては、均一核生成がガラス転移温度よりも遙かに低温で進行することが報告されており、<sup>35,36)</sup> 核生成過程が  $\beta$  緩和によって支配されている可能性は極めて高いものと考えられる。また、結晶成長が、結晶核生成過程の場合と同様に、結晶上に分子が一個ずつ取り込まれることによって進行することを考えると、この結晶成長過程も  $\beta$  緩和過程によって制御

されていることは十分に予想される。結晶核生成過程、結晶成長過程に対しては、液体構造や $\beta$ 緩和過程の存在を考慮に入れた、新たな理論の構築が必要であろう。

今後さらに多くの物質において均一核生成主導結晶化が見出され、この結晶化に関する情報が蓄積することによって、複雑な液体の構造やその揺らぎを統一的に理解するための新たな指針が得られるものと期待する。

## 文 献

- 1) C. N. Rao and K. J. Rao, Phase Transition in Solids, McGraw-Hill, New York (1978).
- 2) A. E. Owen, Amorphous Solids and the Liquid State, Plenum, New York (1985).
- 3) 黒田登志雄, 結晶は生きている, サイエンス社 (1984).
- 4) T. Hikima, M. Hanaya, and M. Oguni, *Solid State Commun.* **93**, 713 (1995).
- 5) T. Hikima, M. Hanaya, Y. Adachi, and M. Oguni, *Phys. Rev. B* **52**, 3900 (1995).
- 6) T. Hikima, M. Hanaya, and M. Oguni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1893 (1996).
- 7) T. Hikima, N. Okamoto, M. Hanaya, and M. Oguni, *J. Chem. Thermodynamics* **30**, 509 (1998).
- 8) T. Hikima, M. Hanaya, and M. Oguni, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 539 (1998).
- 9) T. Hikima, M. Hanaya, and M. Oguni, *J. Mol. Structure* **479**, 245 (1999).
- 10) M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- 11) D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949).
- 12) K. F. Kelton, *J. Non-Cryst. Solids* **163**, 283 (1993).
- 13) J. C. Brice, Crystal Growth Processes, John Wiley and Sons, New York (1986).
- 14) K. A. Jackson, D. R. Uhlmann, and J. D. Hunt, *J. Cryst. Growth* **1**, 1 (1967).
- 15) 大川章哉, 結晶成長, 裳華房, (1977).
- 16) D. R. Uhlmann, *Adv. Ceram.* **4**, 80 (1982).
- 17) K. A. Jackson, Liquid Metals and Solidification, American Society for Metals, Cleveland (1958).
- 18) J. H. Magill and Hin-Mo Li, *J. Cryst. Growth* **20**, 135 (1973).
- 19) R. J. Greet, *J. Cryst. Growth* **1**, 195 (1967).
- 20) G. Scherer, D. R. Uhlmann, C. E. Miller, and K. A. Jackson, *J. Cryst. Growth* **23**, 323 (1974).
- 21) H. Fujimori and M. Oguni, *Solid State Commun.* **94**, 157 (1995).
- 22) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**, 13 (1991).
- 23) H. E. Hagy, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 93 (1963).
- 24) R. J. Greet and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **46**, 1243 (1967).
- 25) J. N. Andrews and A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. Ser A* **228**, 435 (1955).
- 26) W. T. Laughlin and D. R. Uhlmann, *J. Phys. Chem.* **76**, 2317 (1971).
- 27) P. I. K. Onorato, D. R. Uhlmann, and R. W. Hopper, *J. Non-Cryst. Solids* **41**, 189 (1980).
- 28) H. Suga and S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids* **16**, 171 (1974).
- 29) H. Suga and S. Seki, *Faraday Discussions* **69**, 221 (1980).
- 30) P. K. Dixon and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 341 (1988).
- 31) G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970) ; **55**, 4245 (1971).
- 32) 小國正晴, 高分子論文集 **53**, 636 (1996).
- 33) R. C. Rau, *Advance in X-ray Analysis* **6**, 191 (1962).
- 34) 加藤誠軌, X線回折分析, 内田老鶴圃 (1990).
- 35) N. Okamoto and M. Oguni, *Solid State Commun.* **99**, 53 (1996).
- 36) N. Okamoto, M. Oguni, and Y. Sagawa, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 9187 (1997).

## 要 旨

構造緩和時間が強い非アレニウスの温度依存性を示すフラジル液体のガラス転移温度領域で見出された「均一核生成主導結晶化」について、均一核生成および結晶成長に対する古典的理論の紹介を含めて、解説する。そして、微視的過程である均一核生成がいかにして核生成主導結晶化として巨視的に観測されるのか、その発現機構を検討するとともに、均一核生成速度を支配する液体の構造緩和過程について、核生成主導結晶化による結晶成長速度の温度依存性に基づいて議論する。