

核生成理論における平衡自由エネルギー

京都大学工学研究科材料工学科 西谷滋人

平成 15 年 9 月 11 日

1 Introduction

我々が最近提案した析出核の自由エネルギー変化の精密計算法は、核生成の自由エネルギーをエンタルピー項とエントロピー項に分け、前者を第一原理計算によって、後者を統計熱力学からの見積もりによって精確に計算する。この計算法の統計力学モデルに対していくつかの疑問が提示されている。

Becker and Doring の droplet model が、最近、再検討されている。これは Reiss らによる問題提起「基礎方程式が理解不足」に答えたものと思われる。しかし、このような問題はすでに 1960 年代までに物理の分野では問題提起は終わり、Langer によって一応の結論が与えられているようである。実際の核生成・成長プロセスをシミュレートするには、動力学的なモデルが必要であるが、平衡自由エネルギーは動力学的モデルにおいても現象を支配する。その意義と実際の計算方法についての論文内容をまとめる。¹また、我々が提案している新しい析出核生成計算でのそれらの対応を示す。

2 核生成の系の grand partition function

droplet model の熱力学的な解説はいくつもある。もっとも簡単な形で示した、Kastrup の記述にしたがって表記する。 n 個の構成原子 (constituents) で構成された droplets を考える。系の次元を $d \leq 2$ とすると、過剰エネルギー (多分自由エネルギー) ϵ_n は

$$\epsilon_n = -\hat{\mu}n - \sigma n^{1-1/d} \quad (1)$$

与えられる。ここで第一項は体積に比例する項、第二項は表面エネルギーに相当する項である。磁場中の Ising spin 模型では磁場を H とすると $\hat{\mu} = -2H$ 。過飽和ガスからの droplet の生成では $\hat{\mu} = \mu - \mu_c$ で、 μ および μ_c はそれぞれ化学ポテンシャルと凝縮点での臨界化学ポテンシャルを示す。Fisher が指摘しているような $\ln n$ に比例する項は無視している。

平均の droplet 数 $\bar{\nu}(n)$ が Boltzmann 因子で与えられ

$$\bar{\nu}(n) \propto \exp -\beta\epsilon_n, \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2)$$

そして droplet はお互いが相互作用しない希薄気体をつくると仮定すると、スピンあたりあるいは体積あたりの the grand canonical potential Ψ_d が以下のように導かれる。

$$\Psi_d(\beta, t) = \ln Z_G = p\beta = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(\beta\hat{\mu}n - \beta\sigma n^{1-1/d} \right) \quad (3)$$

¹ときどき記号が原文のままであるので注意。

$$\begin{aligned}
p &: \text{pressure} \\
d\Psi_d &= -Ud\beta + \bar{n}dt
\end{aligned} \tag{4}$$

この級数は $t \leq 0$ の時のみ, Maclaurin-Cauchy integral criterium により, 収束する. ところが, 実際には $t \geq 0$ の準安定領域での Ψ_d の振る舞いに興味を持たれるところである. これが Langer が示した解析接続の理論であるが, Penrose が示したところによると, 数学的な厳密さを欠いたものであったようである.

この級数を, n を連続変数に変えて積分形にしてみよう. $t < 0$ で

$$\bar{\psi}_d = \int_0^\infty \exp \beta \left(\hat{\mu}n - \sigma n^{1-1/d} \right) dn \tag{5}$$

さらに $n = (\sigma/\hat{\mu})^d u^d$ で変数変換すると

$$\begin{aligned}
\bar{\psi}_d &= d \left(\frac{\sigma}{\hat{\mu}} \right)^d \int_0^\infty u^{d-1} \exp \beta h(u) du \\
h(u) &= a (u^d - u^{d-1}), a = \frac{\sigma^d}{\hat{\mu}^{d-1}}.
\end{aligned} \tag{6}$$

関数 $h(u)$ は $u = u_0 = 0$ と $u = u_1 = 1 - 1/d$ に極値を持つ. 一般的な解析に従うと大きな β に対して上の積分は近似 (漸近展開: the asymptotic expansion) されて

$$\bar{\psi}_d \sim \left(1 - \frac{1}{d}\right)^{d/2} \sqrt{\frac{\pi d}{2\beta\hat{\mu}}} \left(\frac{\sigma}{\hat{\mu}}\right)^{d/2} \exp \left(-\frac{\beta a}{d} (1 - 1/d)^{d-1} \right) [1 + O(1/\beta)] \tag{7}$$

を得る. ここで複素 u 平面の経路は u_0 から u_1 をとおり, その後複素数軸にそって $+i\infty$ まで向っている. したがって, 最急降下に添った関連するガウス積分の片側のみが寄与する. 支配的な項は純粋に複素数である.

さらに Langer は積分を Saddle point 法によって導出しているが, それらの問題点とより厳密な解法とが Kastrop により与えられている.

3 核生成の kinetic 理論

Langer は自由エネルギーの虚数部が核生成の頻度を表すことを導いた. これは前述の系の grand partition function を用いている.

Binder and Stauffer らがおこなった cluster ダイナミックスは, 古典的な droplet モデルの拡張である. したがって, detailed balance の議論で出てくるものとおなじクラスターの平衡分布が問題となる.

いくつかの論文がこれらを発展させたり, 検証を試みている. 特に coarse-graining approximation は重要なようであるが ...

4 核生成の自由エネルギー

Reiss and Bowless[9] の指摘は上記の eq.1 式において定義される n 分子を含んだクラスターの平衡平均個数 $\bar{\nu}(n)$ が

$$\bar{\nu}(n) = \bar{\nu}(n) \exp(-W/kT) \tag{8}$$

で与えられるという式の根拠を怪しんでいる. ここで W は n - クラスターを形成する可逆仕事を意味している (このあたりの用語は化学の分野では普通か?).

4.1 Drossinos and Kevrekidis

ほぼ同じ問題提起が 2003 年に Drossinos and Kevrekidis [2] によってなされている．彼らの指摘通り，この問題は 1960 年代に Lothe-Pound によって translation-rotation paradox として取り上げられている．Lothe-Pound を引き継いだ Feder ら [6] によると，この問題は Kuhrt によって [8]1952 年に初めて取り上げられたらしい．

Dillmann and Meier[1] がまとめている (16) 式に長年にわたる議論の結果が凝集している．一個の n - クラスターに対する自由エネルギーは

$$\beta\Delta\Omega(n) = -n \ln S + k_N \sigma n^{2/3} + \tau \ln n - \ln(q_0 V) \quad (9)$$

とまとめられる．ここで S は super saturation ratio(例えば p_e/p)， k_N はクラスター表面エネルギーのマクロな液滴からの N 個の独立な”ふれ”を意味する．一方， τ, q_0 は可変パラメータである．最初の 2 項は古典的なモデルでの体積項と表面項を表し，後ろの 2 項が位置および配置のエントロピーを表している．

この式は Fisher[3, 4] によってまとめられた droplet モデルをもとに，Dillmann and Meier[1] が精巧に再構築した． $\tau = 0$ が古典的な Droplet モデルに対応する． τ の依存性は Dillmann and Meier で詳しく論じられているが，面白いのはこの値は理論的に確定しているわけではなさそうなところである．

4.2 平衡クラスター分布に関する Feder らによる記述 [6]

サイズ n の全てのクラスターは単位体積あたり，

$$F_n = c(n)f_n - c(n)kT \ln \frac{e}{c(n)} \quad (10)$$

という Helmholtz の自由エネルギーを持った sub-system を形成する．一個のクラスターの単位体積あたりの自由エネルギーを f_n とする．これにはクラスターの並行移動 (translation) あるいは回転 (rotation) の自由エネルギーも含まれる．

4.3 Lothe and Pound

A much more contribution arises from further consideration of the absolute entropy of the embryos or nuclei. The translational and rotational components of the free energy of formation are given by

respectively. In the case of homogeneous nucleation of water droplets from vapor at 300K ($i^* 100$), $DG_{trans} = -24.4\text{kT}$, and $DG_{rot} = -20.8\text{kT}$. これらの entropy はまわりの原子からの拘束を考えない，vapor 中の droplet でなされたものである．したがって，自由エネルギーへの寄与はやたらと大きくなっている．しかし，固体中の析出の場合にこれほど大きくなるかどうかは実際に計算する必要がある．F. Kuhrt は 1952 にすでに同様の議論を行なっている．Z. Physik, 131(1952), 185–204. ドイツ語故，ちゃんとは読んでいない．

5 析出核のエントロピー変化

我々が提案した第一原理計算法を用いた析出核の自由エネルギー変化の精密計算法の概略を示した後，エントロピー計算について議論する．

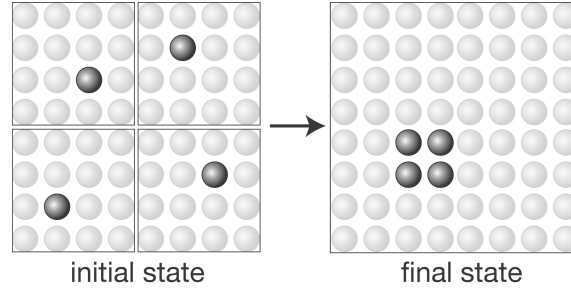


図 1: 核生成の初期状態，終状態の模式図．

5.1 新しい計算法の概略

新しい取り扱いでは，自由エネルギー ΔG を

$$\Delta G = (\Delta H_V + H_{\text{surface}}) - T\Delta S \quad (11)$$

のようにエネルギー項とエントロピー項 S に分ける．前者は内部エンタルピーの変化 ΔH_V と界面エネルギー H_{surface} を含んでおり，密度汎関数理論にもとづいた精密計算が可能である．後者は単純な理想溶体近似によって， x を初期溶質濃度とすると

$$\Delta S = k_B(n-1)\ln(x) \quad (12)$$

と見積もられる [7]．

新しい核生成自由エネルギーの計算法は，核生成の初期状態と終状態を図 1 のように単純に考えることに相当する．初期状態は孤立分散した溶質原子が溶媒原子中に浮いている状態であり，終状態は個のクラスターを作った状態である．この二つの状態のエントロピー，エントロピー変化をそれぞれ計算することによって核生成の自由エネルギーを求めることが出来る．

モデル計算を bccFe 中の bccCu の析出でおこなった．第一原理計算には VASP を用いた．bccFe と bccCu では格子歪エネルギーは 0.02eV/atom であるので，これを無視した．bccFe の一部のサイトを Cu 原子に置き換えてクラスターエネルギーを計算した．ここには，Cu 原子同士の結合生成にともなうエネルギー変化と界面の Fe-Cu 原子間の結合による界面エネルギーとが含まれている．図 2 は segregation limit から測ったクラスターエネルギーである．(11) 式のエネルギー変化は孤立した溶質原子エネルギー (dilution limit) からのズレであるので，図 2 の直線からの差がこれに相当する．これに (12) 式のエントロピー変化を加えると図 3 のようなクラスター生成自由エネルギー変化が得られる．Fitting によって求めた臨界半径や活性化エネルギーはそれぞれ 10-25 個， $0.4\text{-}0.8\text{eV}$ であった．これらは Goodman ら [5] が理論的に推測し，その後の実験の解釈に用いられている値と一致している．

ここで提案した計算法の特徴は以下の通りである．

1. 界面エネルギーを求める必要がない，
2. 信頼できる第一原理計算から直接求まる，
3. 核生成の初期・終状態を明確に定義している．

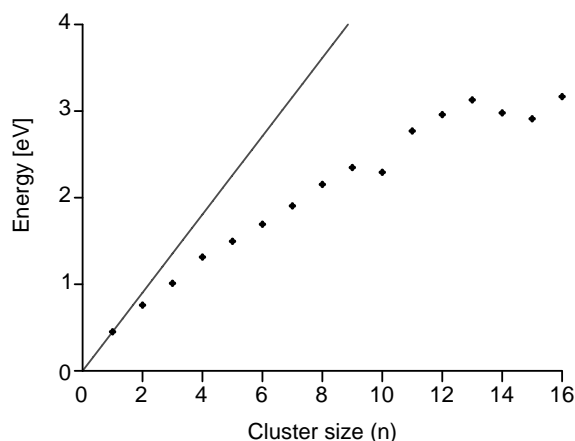


図 2: クラスターエネルギーのサイズ依存 .

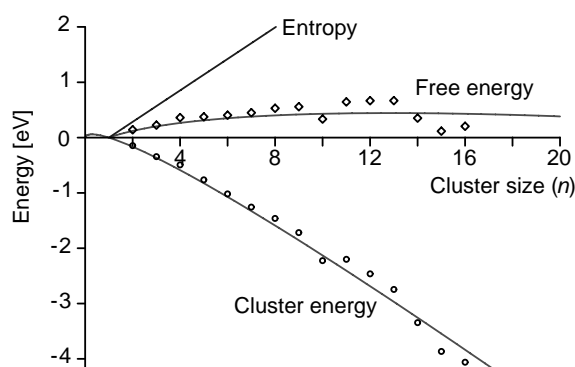


図 3: クラスターの自由エネルギー変化 .

Fe-Cu 系は構成元素間のサイズ，質量，剛性率にほとんど差がなく，有限温度の振動エントロピーによる影響を無視することが可能である．また，析出クラスターが極めて小さいことから終状態の配置エントロピーを無視してもよからう．このような理想的な系においては，分散した溶質原子がクラスターへ凝集することによる配置エントロピーのロスによって，活性化エネルギーが現れていることが明らかとなった．異方性や歪の大きい系に対しても，本方法を発展させて適用することが可能と考えられる．

5.2 エントロピー変化 (並進)

前節に示した通り，析出核生成に伴う自由エネルギー変化のなかで，エンタルピー変化は第一原理計算法によって適切に扱うことが可能である．そこでは，比べるべき，始状態と終状態が明確に定義されている．では，エントロピーはどうであろうか？

前節の取り扱いではエントロピー変化は単純な Bragg-Williams 近似が成り立つと仮定した．しかし，実際のエントロピー変化は，より正確に場合の数を数える必要がある．析出核の形状として球形を仮定した場合には場合の数が発生しないが，多原子分子クラスターが高温で回転の自由度を持つように，回転にともなう場合の数が発生することが期待される．図 4 にこの様子を模式的に示した．ある形状のクラスターがとる配置は，代表点 (中心) を決めると，

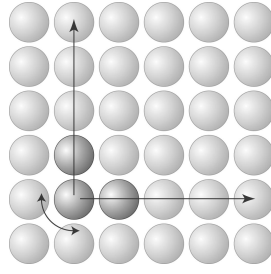


図 4: クラスターの場合の数 .

その並進とそのまわりの回転の単純な積である．クラスターがとる場合の数は，

$$W = W_{\text{trans}} \times W_{\text{rot}} \quad (13)$$

となる．まずは並進にともなうエントロピー変化の導出を示す [?, 小田垣卒論] .

核生成前後の配置の場合の数からエントロピー変化の導出を考える．2 元系においてクラスターサイズを n 原子，溶質濃度を x とおく．核生成に関わる領域 M を $M = n/x$ 原子と定義する．溶質原子の数は Mx ，母相原子の数は $M(1-x)$ である．よって核生成前の場合数 W_1 は

$$W_1 = \frac{M!}{(Mx)![M(1-x)]!} \quad (14)$$

である．一方，核生成後の場合の数 W_2 はクラスター 1 個と Fe 原子 $M(1-x)$ 個の配置を考えて

$$W_2 = \frac{[M(1-x) + 1]!}{[M(1-x)]!} \quad (15)$$

である．クラスター内部はすべて Cu 原子なので場合の数は発生しない．配置のエントロピーの定義より

$$\begin{aligned} \Delta S_V &= k_B (\ln W_2 - \ln W_1) \\ &= k_B \ln \frac{[M(1-x) + 1]! (Mx)!}{M!} \end{aligned} \quad (16)$$

を得る．式中 k_B は Boltzmann 定数である．溶質が希薄かつ M が大きい極限ではこの式は 2 元系理想溶体での近似式

$$\Delta S_V = k_B (n-1) \ln(x) \quad (17)$$

と一致する．(17) 式は理想溶体の混合の自由エネルギーからエントロピー変化の式を導き，クラスターの組成を 1 としたときの極限である．

5.3 回転エントロピー

では回転の場合の数はどうやって求めればいいのか．もっとも単純には格子の点対称性が最大数になることが分かる．例えば，先程の 2 次元正方格子では 4 が最大数である．bcc 格子ではこれが 24 になる．しかし，クラスター形状自身の対称性からこの数は下がる．前節で求め

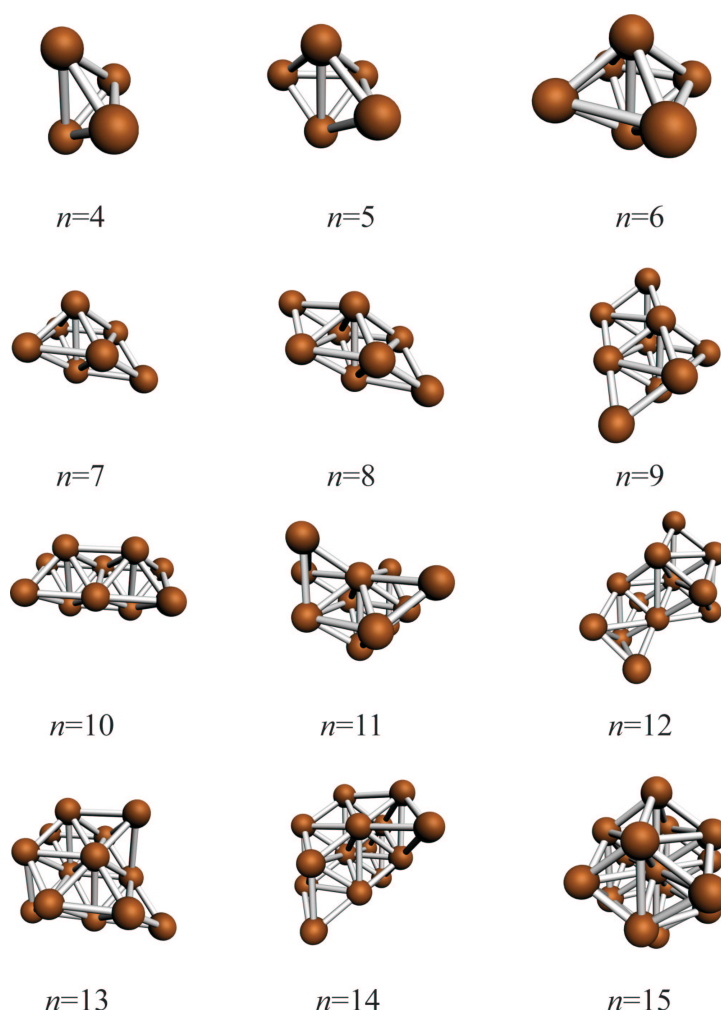


図 5: クラスターの場合の数 .

た最もエネルギーの低いクラスターの形状を図 5 にまとめた . また , それぞれのクラスターに対応する回転の場合の数を表 1 にまとめた .

5.4 実際のエントロピー変化が与える影響

図 6 には並進 , 回転の場合の数を含めた場合のエントロピー変化を示した . $W(BW)$ が前節で示した単純な Brag-Williams 近似を用いた場合のエントロピー変化を示す . $W(BW)+W(rot24)$ はこれに回転の最大の場合の数 (24) を加えた場合の変化 , $W(Trans)+W(rot24)$ はさらに並進の場合の数を精確に求めた場合のエントロピー変化を示す . 回転の場合の数をそれぞれのクラスターの配置を考慮して求めた結果は点で示してある . これより回転の場合の数が与えるエントロピーへの影響はわずかな平行移動でしかないことが分かる ($x:=0.014$; $k:=0.8617 \cdot 10^{-4}$; $T:=273+500$; では $k \cdot T \cdot \ln(24)=0.21\text{eV}$ 程度) . それよりも並進のスターリング近似を用いる影響が大きいことが分かる .

さらにエンタルピー変化を加えて求めた自由エネルギー変化は図 7 のようである . 回転の場合の数の違いによりクラスターごとのばらつきは大きくなっている . しかし , それよりも

表 1: それぞれのクラスターにおける場合の数 W . 場合の数は axis x rotation / symmetry で求めた .

cluster size(n)	axis	rotation (\times)	symmetry ($/$)	W ($=$)	Non-relaxed [eV]	Relaxed [eV]
2	8	1	8	1	-.144	-.163
3	6	4	2(?)	12	-.344	-.358
4	6	4	8(?)	3	-.493	-.563
5	6	4	2	12	-.763	-.952
6	6	1	2	3	-1.017	-1.162
7	6	4	1	24	-1.257	-1.432
8	6	4	2	12	-1.46	-1.658
9	6	4	1	24	-1.717	-1.964
10	6	4	2	12	-2.224	-2.227
11	6	4	1	24	-2.199	-2.512
12	6	4	1	24	-2.462	-2.818
13	6	4	1	24	-2.744	-3.127
14	6	4	1	24	-3.345	-3.728
15	1	1	1	1	-3.865	-4.271
16	6	4	1	24		-4.511

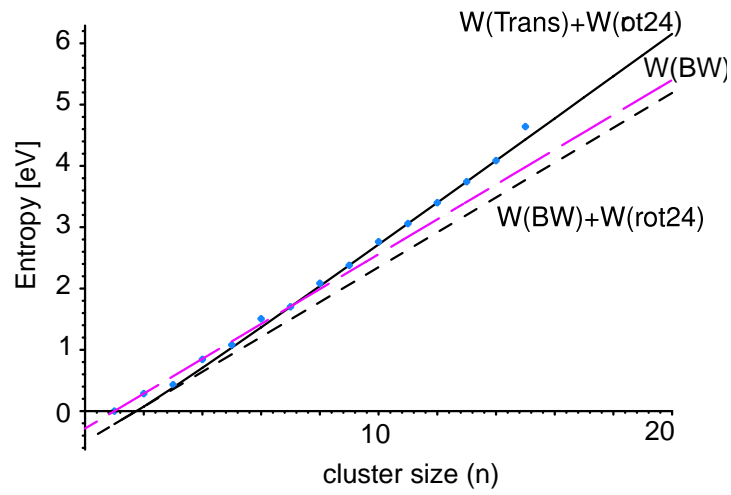


図 6: 並進, 回転の場合の数を含めた場合のエントロピー変化 .

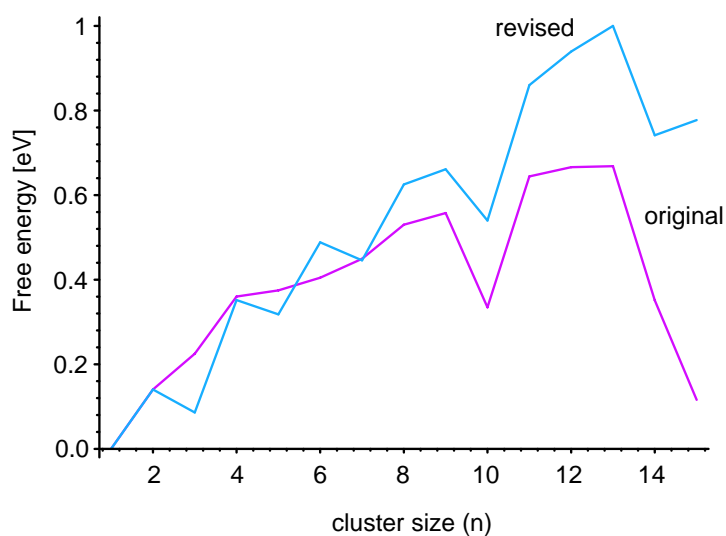


図 7: 並進, 回転のエントロピーを精密に求めた場合の自由エネルギーの変化 .

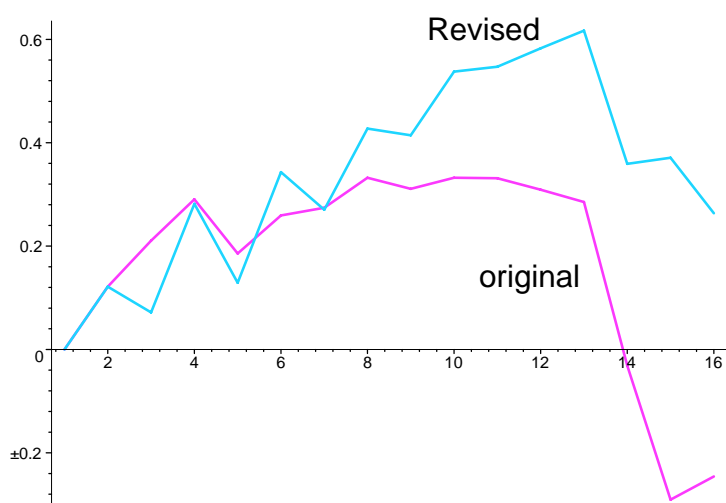


図 8: relaxation 後のエンタルピー変化に, 並進, 回転のエントロピーを精密に求めた場合の自由エネルギーの変化 .

並進の場合の数の影響で全体の傾向が右肩上がりとなり, $n = 15$ においても自由エネルギーが下がり始めているのか疑わしくなっている .

さらにエンタルピー変化として relaxation 後の値を加えて求めた自由エネルギー変化は図 8 のようである .

参考文献

- [1] A. Dillmann and G. E. A. Meier. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase. *J. Chem. Phys.*, Vol. 94, No. 5, pp. 3872–3884, 1991.

-
- [2] Yannis Drossinos and Panayotis G. Kevrekidis. Classical nucleation theory revisited. *Phys. Rev. E*, Vol. 67, p. 026127, 2003.
 - [3] Michael E. Fisher. The nature of critical point. *Lecture in theoretical physics*, Vol. 7C, pp. 1–159, 1965.
 - [4] Michael E. Fisher. The theory of condensation and the critical point. *Physics*, Vol. 1, No. 5, pp. 255–283, 1967.
 - [5] R. Goodman, S. S. Brenner, and Jr. J. R. Jow. *Metal. Trans.*, Vol. 4, p. 2371, 1973.
 - [6] J.Feder, K.C.Russell, J.Lothe, and G.M.Pound. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours. *Adv. Phys.*, Vol. 15, p. 111, 1966.
 - [7] T. Kamijo and H. Fukutomi. *Phil. Mag. A*, Vol. 48, pp. 685–693, 1983.
 - [8] Freidrich Kuhrt. Das tropfchenmodell realer gase. *Zeitschrift fur Physik*, Vol. 131, pp. 185–204, 1952.
 - [9] Howard Reiss and Richard K. Bowles. Some fundamental statistical mechanical relations concerning physical clusters of interest to nucleation theory. *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, No. 16, pp. 7501–7504, 1999.