

第一原理手法による析出核生成の自由エネルギー

関西学院大・理工学部, 西谷 滋人, 千代延 大造

平成 21 年 11 月 28 日

1 藤田ジレンマ

熱活性化過程の必須過程のはずのエネルギーの山, この山が核生成にはない, あるいは少なくとも析出現象においては無いのではないかというのが藤田ジレンマです. これは, 阪大名誉教授で, 「金属」にいくつも連載されていた藤田英一先生が古くから提示されていた疑問でした [1, 2]. 材料研究者の間では有名な問題で, 西谷がはじめて聞いたのは, 京都大学材料工学科の若手研究会において, 現物材機構の津崎兼彰先生が熱く語ってられました. その後, 小岩昌宏先生を中心とする特定領域研究のアドバイザーをされていた藤田先生と直接話す機会があり, まじめに取り組むように何度も説得されました. 何年かして, 本腰をいれて計算を始めてみるとその悩みの深意がようやく理解できました. われわれの得た解である第一原理計算を用いた計算法は ¥citeNishitani07,Yuge05 で詳しく書きましたので, その背景を主に解説します.

2 なぜ古典的な核生成理論にこだわったか

核生成理論は広い範囲の現象を対象にしているが, 析出現象の均質核生成だけをここでは考える. 急冷によって固溶限を超えて共存領域にある過飽和状態の準安定な系から, 安定な相が析出してくる. 核あるいはエンブリオをサイズ n の球状として, そのエネルギーを表現する式,

$$\epsilon(n) = -\mu n + \sigma n^{2/3} \quad (1)$$

において, 図 1(a) に示したように n が小さいと表面エネルギー項 $\sigma n^{2/3}$ が, 体積エネルギー項 μn を優越し, 成長初期には ϵ が上昇し, エネルギーに熱活性化過程に必須となる山が現れるとされている.

核生成理論には時間発展までを記述する新しい理論がいくつかある. しかし, 藤田はあくまでも静的な取り扱いである古典的核生成理論を問題とした.

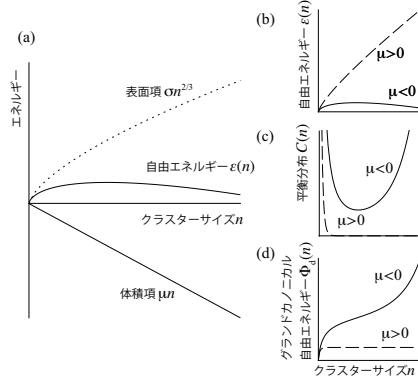


図 1: (a) 核生成のクラスターサイズによるエネルギー変化. (b) 静的なエネルギー $\epsilon(n)$ つまりヘルムホルツ自由エネルギー (カノニカル集団), (c) クラスターの平衡分布 $C(n)$, (d) グランドカノニカル集団によるギブスの自由エネルギー Φ_d . 破線が $\mu > 0$ の安定状態, 実線が $\mu < 0$ の準安定状態を示す.

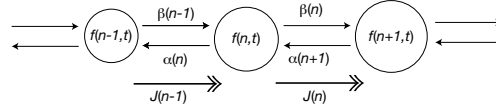


図 2: クラスターの成長にともなう原子の捕獲・放出確率とフラックス.

まず, このこだわりが理解できなかったが, その理由は, それら動的な理論が静的エネルギーの存在を前提としていたからであった. 代表的な動的理論である, 数値的シミュレーションの基礎となる Binder らのクラスターダイナミックス [6] と, 解析的に求める Langer の理論 [7] においてどのように静的エネルギーが使われているかをみよう.

2.1 クラスターダイナミックス

最初に取り上げるクラスターダイナミックスは, 図 2 に示したように, 一個の原子がくっついたり離れたりするミクロな機構によって成長すると仮定する. 動的なモンテカルロシミュレーションも基礎過程としておなじ原理に立脚している. 時間 t において原子 n 個を含んだクラスターの濃度を $f(n, t)$ とする. 原子の捕獲確率を $\beta(n)$, 放出確率を $\alpha(n+1)$ とすると, n から $n+1$ になるフラックス $J(n, t)$ は

$$J(n, t) = \beta(n)f(n, t) - \alpha(n+1)f(n+1, t) \quad (2)$$

となる. β は対象とするクラスターの方角へのジャンプ頻度と n -mer へ一回のジャンプで移れるサイト数, つまり表面積との積に比例していると仮定する.

α の方はちょっとむづかしい．なぜなら，析出物表面の結合力によるポテンシャルを感じている原子の放出は， β で考えたような単純なランダムウォークが成り立たない．そこで，クラスター成長の非平衡過程でも，平衡状態とそれほど変わらないという仮定を置く．平衡状態では，個々のプロセスがその逆プロセスと同じ頻度で起こるとする，詳細釣り合いの原理 (the principle of detailed balancing) が成立する．すると (2) 式で， $C(n)$ を平衡分布， $J(n) = 0, f(n, t) = C(n)$ として

$$\alpha(n+1) = \beta(n) \frac{C(n)}{C(n+1)} \quad (3)$$

が得られる．この平衡分布は (1) 式の $\epsilon(n)$ を用いて

$$C(n) = \exp(-\epsilon(n)/kT) \quad (4)$$

で求められる．

2.2 解析解

次は Langer 流の解析的な取り扱い．(1) 式の $\epsilon(n)$ は，カノニカル集団つまり n を一定とした集団のエネルギー変化に相当する．一方，現実の系ではグランドカノニカル集団の自由エネルギー Φ_d を求める必要がある．これは $k_B T$ を温度因子として，次の指数和

$$\Phi_d = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\epsilon(n)}{k_B T} \right\} \quad (5)$$

で求まる．ところがこの和は図 1(d) に示したとおり μ が正ならば収束して定義できるが， μ が負では発散する．そこで，Langer は解析接続した最急降下法を用いて和の漸近的な挙動を見積もった．これは，Becker-Döring らが示した，もっとも影響する活性化の山の周りでエネルギー展開して積分するのと原理的に同じである [8]．Langer はその漸近解の虚の関数が駆動力に相当することを導いている [9]．さらに Langer-Schwartz [10] を経て，Kampmann-Wagner が合金の析出現象に適用し，実験結果との良好な一致が報告されている [11]．しかし，Langer-Schwartz の論文にある通り，駆動力に関しては論理的に導かれた物ではなく，最善の見積もり程度で，現在でも数学の問題としてどう取り扱うかが議論されている．

いずれにしろ，kinetics を扱う第一原理的な核生成理論においても，droplet model を起源とする静的な古典的核生成理論を前提としていることが理解できたと思う．

2.3 古典的核生成理論の問題点

藤田はこの古典的核生成理論の自由エネルギーを構成する表面エネルギー項の本性を問題とした。彼の著書 [12] から抜粋引用すると、「表面エネルギーとは、凝集体の表面原子が内部原子ほどには周囲と十分な結合を持たない（結合ボンドが遊んでいる）からエネルギー的に浮き上がっている状態にあり、この表面の結合不足を内部に比した余分なエネルギーとして把握したものである。表面原子といえども結合には加わっており、その欠損分が表面エネルギーなのであるから、 r （核の半径）が小さいときには欠損分（不足分）が全体分を凌駕するという矛盾に至る。」

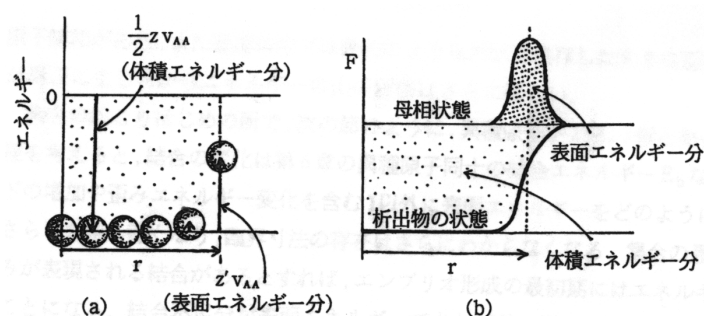


図 3: 析出エンブリオにおける体積エネルギーと表面エネルギーの関係。(a) は気体の凝縮, (b) は固体中の析出。[12] 図 5.6 を転載。

表面エネルギーだけでなく、駆動力となる体積項にもいくつか疑問点がある。析出の駆動力は終状態を無限に大きな β 相が持つ自由エネルギーとしていいのか。また、エネルギーの基準をどう取ればいいのか。図 1(a) に示したエネルギーのサイズ依存性には多くのなぞが含まれていることが認識できる。

3 新しい計算法

先程のキネティックな取り扱いから分かる通り、核生成の自由エネルギー変化は現実の核生成の挙動を再現する必要はなく、仮想的な状態で求めればよい。自由エネルギーは完全微分関数であるので、経路によらず状態だけで決まる。核生成の自由エネルギー変化は溶質原子数を固定して、始状態と終状態を図 4 のように仮想的に考えることに相当する。析出過程では高温の均質固溶体から過飽和な温度へ焼き入れられる。始状態は、原子の配置が高温のランダムな状態で凍結されていると考え、孤立・分散した溶質原子が溶媒原子中にばらばらに浮いている状態とする。一方、終状態は全てがサイズ n のクラスターを作った状態となる。すべての溶質原子はこのようなように反応しそれ以外に余る原子を考えなくてよい。このような系がいくつも存在する集団

の平均を取ることが、カノニカル集団の自由エネルギーを考えることに相当する。この2つの状態のエンタルピー変化は第一原理計算法によって精度よく扱うことが可能である。では、エントロピーはどうであろうか？

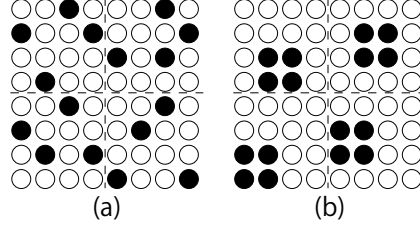


図 4: カノニカル集団で考えている模式的な析出の (a) 始状態と, (b) 終状態モデル。全ての溶質原子はそれぞれ同じサイズ (n) のクラスターを作ると考える。

析出にともなうエントロピー変化 ΔS は近似的に

$$\Delta S = k_B(n-1) \ln(x_0) \quad (6)$$

となると上条と福富によって見積もられた [13]。彼らはこれを理想溶体近似から導出しているが、原論文は難解なので、ここでは、先ほど示した析出の始状態、終状態のモデルにもとづいた Bragg-Williams 近似の「場合の数」からの導出を示しておこう。

溶質原子 n 個で始状態と終状態を作ると仮定する。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。そうすると、析出の始状態の場合数 W_1 は

$$W_1 = \frac{M!}{(Mx)![M(1-x)]!} \quad (7)$$

である。一方、終状態の場合の数 W_2 は、サイズ n のクラスター 1 個と溶媒原子 $M(1-x)$ 個の配置を考えて

$$W_2 = \frac{[M(1-x) + 1]!}{[M(1-x)]!} \quad (8)$$

である。臨界サイズが小さい場合には、クラスター内部はすべて溶質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

$$\Delta S_V = k_B(\ln W_2 - \ln W_1) = k_B \ln \frac{[M(1-x) + 1]!(Mx)!}{M!} \quad (9)$$

を得る。溶質が希薄かつ M が大きい極限ではこの式は理想溶体での近似式 (6) と一致する。厳密にはクラスターの回転に伴う場合の数が発生するが、こ

れは単純には格子の点対称程度で、並進のエントロピーにくらべてそれほど大きくない。

モデル計算を bcc Fe 中の bcc Cu の析出でおこなった。第一原理計算には VASP を用いた [14]。bcc Fe と bcc Cu 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。bcc Fe 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 5 には小さいクラスターサイズでいろいろ形状を変えた時にエネルギーがどのように変わるかを示した。例えば、 $n=4$ の場合には、線状あるいは面上の配置も考えられるが、Cu はできるだけ Fe との結合を避けるために tetragonal になる。こうして図 1(a) のエネルギーがクラスターサイズを横軸にしている理由がわかる。つまり、新たに原子が着いて成長するよりも、内部緩和で最安定形に落ち着く方が早いと仮定していることになる。

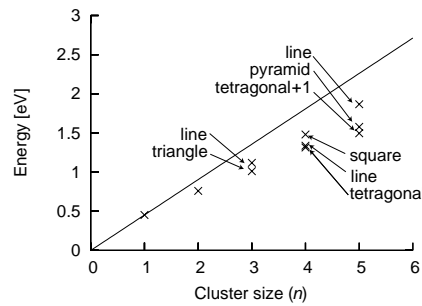


図 5: 小さいクラスターのいろいろな形状に対するエネルギーの違い。

図 6(a) には、最低のクラスターエネルギーをサイズに従ってプロットした。縦軸は純組成の bcc Fe と bcc Cu のエネルギーを結んだ線分である偏析極限 (segregation limit) から測っている。析出の始状態から分かる通り、析出に伴うエネルギー変化は孤立した溶質原子エネルギーからのズレである。したがって図 6(a) で原点と $n=1$ の点を結んだ直線、つまり希薄極限 (dilution limit) からの差がこれに相当する。例えば $n=8$ の場合を例にとると、析出に伴うエンタルピー変化は、図の矢印で書いた変化となる。こうすると軸がずれて、図 6(b) に Cluster energy と記した曲線が得られる。これに (6) 式のエントロピー変化を加えると図 6(b) の自由エネルギーが得られる。曲線近似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 [15]。

こうして、活性化の山は存在し、現在の先進的な核生成理論の根拠が崩れるわけではないことが確認できた。藤田が考えていたエネルギーの変化は、

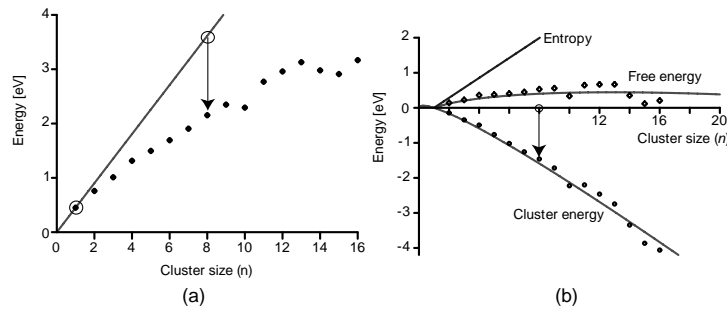


図 6: (a) サイズ n のクラスターエネルギー, bcc Fe と bcc Cu を結んだ偏析極限を基準にしている. (b) サイズ n のクラスターエネルギー, エントロピーおよび自由エネルギー. クラスターエネルギーは (a) においてクラスターサイズ 1 と原点を結んだ希薄極限の値の延長からクラスターエネルギーを求めている. エントロピーは 1.4at%Cu, 773K に対応.

ここでは cluster energy に相当し, 確かに山は存在せず, 単調に減少する関数となっている. 藤田の指摘した通り, もっとも高い孤立した原子のエネルギー, つまり希薄極限を自由エネルギーの図の原点にとることはまちがいでない. 核生成のエネルギー変化を言い換えると, 界面形成にともなう化学的なエンタルピーの得と, 溶質原子がまとまることによるエントロピーの損との兼ね合いで活性化エネルギーが出ていると解釈することができる.

4 事後談

藤田研究室ではずっと「核生成を誰か研究しろ」と学生や研究者にハッパをかけられていたそうです. 西谷は藤田先生の講演を聴いて手紙で質問を投げたところ, 丁寧な返信をいただき, さらに学会で「西谷君が研究してくれるので」とおだてられて, あとにひけなくなりました. 藤田翁には直接お会いして報告したかったのですが, 体調を崩されて入院されていました. 2007 年の夏に知り合いの太田健一先生がお見舞いに行かれた折に, 論文を託しました. 「熱力学は巧妙だなー」という感想を頂いたそうです. 藤田先生はすぐに学会活動に復帰されると聞いていましたので, その冬の急逝が残念でなりません [16]. アグネから出されている書籍 [17, 18] を読んでいますと, マンガや語り口に若手をあおったり, そそのかす細工がそこかしこにあり, 「不思議だなー」という言葉のなかに, 将来の重要な研究のたねを仕込んでいただいているようです. いくつかでもまじめに取り組みたいものです.

5 謝辞

Fe-Cu の研究・計算は，九大の高木節雄先生，茨城大の榎本正人先生のお誘いで参加した NDEO の研究費で実施しました．感謝申し上げます．

参考文献

- [1] 藤田英一, 材料科学, 10(1973),105-111.
- [2] 藤田英一, 「21 世紀の格子欠陥研究に残された課題」 (吉岡書店, 2003).
- [3] 西谷滋人, まてりあ,46(2007), 216-219.
- [4] K. Yuge, A. Seko, I. Tanaka and S.R. Nishitani, Physical Review B, 72, (2005), 174201(7 pages).
- [5] K. Binder, and D. Stauffer, Adv. Phys., 25(1976), 343396.
- [6] J. S. Langer, Annals of Physics, 41(1967), 108157.
- [7] R. Von Becker and W. Döring, Annalen der Physik., 5(1935), 719–752.
- [8] J. S. Langer, Annals of Physics, 54(1969), 258275.
- [9] J. S. Langer and A. J. Schartz, Phys. Rev. A 21(1980), 948.
- [10] R. Kampmann and R. Wagner, *"Decomposition of Alloys: the Early Stages"*, Eds. P. Haasen, V. Gerold, R. Wanger, and M. F. Ashby, (Pergamon Press, Oxford, 1984), pp.91-103.
- [11] 藤田英一, 「金属物理」 (アグネ, 1996).
- [12] T. Kamijo and H. Fukutomi, Phil. Mag. A, 48(1983), 685693.
- [13] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47(1993), RC558.
- [14] S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Jow, Jr. Metal. Trans., 4(1973), 23712378.
- [15] 金属, 78 (2008) 219.
- [16] 藤田英一, 「金属物理博物館」 (アグネ, 2004).
- [17] 藤田英一, 大嶋隆一郎, 「ダイヤモンド博物館」 (アグネ, 2005).