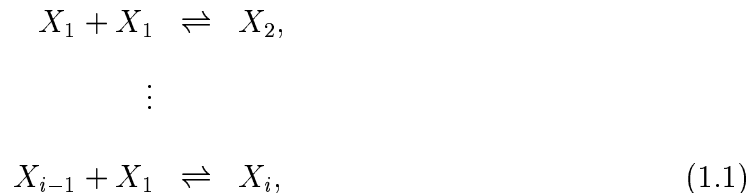


構造形成学特論セミナー 2006年11月17日 (担当: 田中今日子)

1. 均質核生成理論 (e.g., Feder et al. 1966)

1.1 核生成率の一般式

1成分系の気体を考え、核生成率を導出する。 i 個の分子から成るクラスターを i -mer と呼び、 i -mer を X_i とすると、その生成は以下の反応式により表される。



また、 i -mer の数密度 $n(i)$ の時間進化を表す方程式は

$$\frac{\partial n(i)}{\partial t} = J_{i-1} - J_i \quad \text{for } i \geq 2, \tag{1.2}$$

と表せる。ここで、 $J(i)$ は i -mer から $(i+1)$ -mer に成長する単位時間、体積当たりの正味の数である。 i -mer から $(i+1)$ -mer への遷移率を $R^+(i)$ 、 i -mer から $(i-1)$ -mer への遷移率を $R_-(i)$ とすると、 $J(i)$ は

$$J_i = R^+(i)n(i) - R^-(i+1)n(i+1). \tag{1.3}$$

と表すことができる。反応が十分に進行し、定常状態がほぼ実現している状況を考える。この場合、 $\partial n/\partial t = 0$ となり、(1.2) 式より $J(i)$ は i に依存せず、一定となる。この準定常状態の J を J_s と書き、核生成率と呼ぶ。

核生成率 J_s は、平衡状態における i -mer の数密度を用いて書き表すことができる。平衡状態では、(1.1) の反応が平衡に達し、成長と減衰はつりあうので、 J はゼロになる。つまり

$$R^+(1)n(1) = R^-(2)n_e(2), \tag{1.4}$$

$$R^+(i)n_e(i) = R^-(i+1)n_e(i+1) \quad \text{for } i \geq 2. \tag{1.5}$$

が成り立つ。 $n_e(i)$ は平衡状態における i -mer の数密度である。後に示すが、 $n_e(i)$ は温度と数密度 $n(1)$ の関数になる。上式を用いて (1.3) 式の $R^-(i)$ を消去すると以下の関係式

$$\frac{J}{R^+(1)n(1)} = 1 - \frac{n(2)}{n_e(2)}, \quad (1.6)$$

$$\frac{J}{R^+(i)n_e(i)} = \frac{n(i)}{n_e(i)} - \frac{n(i+1)}{n_e(i+1)} \quad \text{for } i \geq 2. \quad (1.7)$$

を得る。(1.6),(1.7)において、 $i = 1$ から ∞ まで足すと、

$$J_s = \left\{ \frac{1}{R^+(1)n(1)} + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{R^+(i)n_e(i)} \right\}^{-1}, \quad (1.8)$$

が得られる。ここで以下の境界条件を用いた。

$$n(i)/n_e(i) \rightarrow 0 \quad \text{for } i \rightarrow \infty. \quad (1.9)$$

(1.8) が核生成率の表式である。核生成率は、 i -mer から $(i+1)$ -mer への遷移率 $R^+(i)$ と平衡状態における数密度 $n_e(i)$ で表される。

1.2 平衡蒸気圧、 i -mer の平衡数密度

次に、核生成率の具体的表式を得るため、遷移率 $R^+(i)$ と平衡状態における数密度 $n_e(i)$ がどのように表されるのか示しておこう。まず、 i -mer から $(i+1)$ -mer への遷移率は単位時間、面積あたりに i -mer に衝突する分子数に比例するので、

$$R^+(i) = \alpha n(1) v_{\text{th}} A_i, \quad (1.10)$$

と表される。 A_i は i -mer の表面積、 α は mono-mer が i -mer に衝突したときの吸着確率、 v_{th} は mono-mer の熱速度で

$$v_{\text{th}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}}. \quad (1.11)$$

と表される。 m_1 は monomer の質量。

一方、平衡数密度 $n_e(i)$ は平衡条件により与えられる。(1.1) 式の反応において、平衡状態が成立しているときは、 i -mer と mono-mer の化学ポテンシャルを X_i と置き換え

れば良く、

$$\mu(i) = i\mu(1). \quad (1.12)$$

と表される。 $\mu(i)$ は i -mer の化学ポテンシャルは、標準圧力 P_{std} 下の化学ポテンシャル $\mu^0(i)$ を用いて

$$\mu(i) = kT \ln \left(\frac{P_i}{P_{\text{std}}} \right) + \mu^0(i), \quad (1.13)$$

と表される。 P_i は i -mer の分圧、 P_{std} は標準圧力 (=1 atm) である¹。

Eq(1.13) を (1.12) に代入し、 $n_e(i) = P_i/kT$ であることを考慮すると、 i -mer の平衡数密度が以下に得られる。

$$n_e(i) = P_{\text{std}}/kT (P_1/P_{\text{std}})^i \exp\{[i\mu^0(1) - \mu^0(i)]/kT\} \quad (1.14)$$

i -mer の平衡数密度を平衡蒸気圧を用いて書き直す。平衡蒸気圧 P_{sat} は固体の化学ポテンシャル μ_{sol} を用いて $\mu(1) = \mu_{\text{sol}}$ を満たすときの monomer 蒸気圧として定義される。よって (1.13) より平衡蒸気圧は

$$P_{\text{sat}} \equiv P_{\text{std}} \exp \left(\frac{\mu_{\text{sol}} - \mu^0(1)}{kT} \right) \quad (1.15)$$

と表される。飽和比：

$$S = \frac{P_1}{P_{\text{sat}}}. \quad (1.16)$$

を定義すると i -mer の平衡数密度は

$$n_e(i) = \frac{P_{\text{std}}}{kT} \exp \left\{ i \ln S - \frac{\mu^0(i) - i\mu_{\text{sol}}}{kT} \right\}, \quad (1.17)$$

となる。

¹ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V/N = kT/P$ より圧力依存性は $kT \ln P$ になる

1.3 古典的核生成率

i -mer の化学ポテンシャルは i が十分に大きい場合、固体の化学ポテンシャルだけで表されるが、表面の効果が無視できない場合、表面エネルギーの効果を取り入れる必要がある。古典的核生成理論において、化学ポテンシャルは

$$\mu^0(i) = i\mu_{\text{sol}} + \sigma A_1 i^{2/3} - kT \ln \left(\frac{P_1}{P_{\text{std}}} \right) \quad (1.18)$$

と表される。右辺の第2項が表面エネルギーの項で、 σ は単位面積当りの表面エネルギーである。第3項は i に依らない定数項である²。よって、 i -mer の平衡数密度は

$$n_e(i) = \frac{P_1}{kT} \exp \left\{ i \ln S - \frac{\sigma A_1 i^{2/3}}{kT} \right\}. \quad (1.19)$$

となる。Fig. 1 に平衡数密度を表す。図より分るように、平衡数密度はあるサイズ i で極値をとる。これは臨界核 i_* と呼ばれ、

$$i_* = \left(\frac{2\sigma A_1}{3kT \ln S} \right)^3. \quad (1.20)$$

となる。臨界核はクラスターが安定に存在するために必要な大きさに対応している。

Fig.1 で見られるように、 $n_e(i)$ は $i = i_*$ 付近で非常に小さくなるため、(1.8) で得られた J は、 $i = i_*$ 近傍の積分で決まる。 $n_e(i)$ を $i = i_*$ 近傍で Taylor 展開すると

$$\begin{aligned} n_e(i) &= \frac{P_1}{kT} \exp \left\{ i_* \ln S - \eta i_*^{2/3} + \frac{1}{9} \eta i_*^{-4/3} (i - i_*)^2 + \dots \right\} \\ &= n_e(i_*) \exp \{ Z^2 \pi (i - i_*)^2 \}, \end{aligned} \quad (1.21)$$

が得られる。但し、 $\eta = \sigma A_1 / (kT)$ とした。 Z は Zeldovich factor と呼ばれ、

$$Z = \frac{1}{3} i_*^{-2/3} \sqrt{\frac{\eta}{\pi}}. \quad (1.22)$$

²近年ではこの定数項は $-kT \ln \left(\frac{P_1}{P_{\text{std}}} \right)$ ではなく、(1.17) において、 $i = 1$ を満すように $-kT \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{std}}} \right)$ とするのが一般的である (e.g., Laaksonen et al. 1994)。

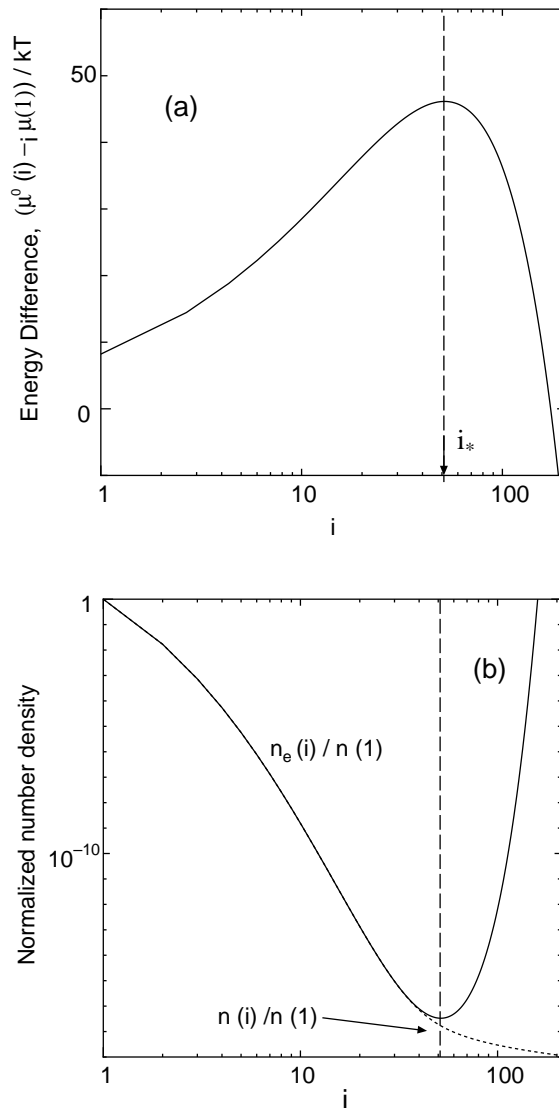


Fig. 1. 上の図は i 個の分子から構成されるクラスター (i -mer) と i 個の分子の化学ポテンシャルの差を表す。臨界核を境に傾きが正と負の領域に分かれる。傾きが正の場合はクラスターが成長するために余分なエネルギーが必要であり、クラスターはマイナス方向に遷移しやすい。一方、傾きが負の領域では、クラスターはプラス方向に遷移し、成長可能となる。下の図は対応するクラスターの数密度を示す。実線が平衡数密度 $n_e(i)$ であり、点線は実際の数密度 (定常状態) に対応する。クラスター分布はポテンシャルの差により決まり、差が大きいかほど数は減少する。図に示されているように臨界核付近では、クラスターはゆらぎ程度のわずかしかな存在していない。ゆらぎとしてわずかに存在しているクラスターが、臨界核付近のポテンシャルの壁を越えて成長する (図では $S=6$, $\sigma A_1 / (kT)=10$ とした)。

で定義される。(1.8)を積分形に直して(1.21)を用いると、以下の核生成率の表式

$$J_s \simeq R^+(i_*)n_e(i_*)Z. \quad (1.23)$$

が得られる。(1.10), (1.19), (1.22)を(1.23)に代入し

$$J_s = \alpha \frac{4\pi}{3} r_1^3 \left(\frac{2\sigma}{\pi m_1} \right)^{1/2} n(1)^2 \exp \left\{ \frac{-4\eta^3}{27(\ln S)^2} \right\}, \quad (1.24)$$

を得る(但し r_1 は monomer 半径)。(1.24)は古典的核生成率(: classical nucleation rate)と呼ばれる³。

2. 非平衡凝縮過程

特徴的な時間 τ_T で冷却するガスを考える: T_0 を初期温度として温度変化は以下で与えられる。

$$T = T_0 \exp(-t/\tau_T), \quad \text{for } t \geq 0, \quad (1.25)$$

このガス中の凝縮過程を考える。凝縮核の成長方程式は、

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \alpha \frac{4\pi}{3} r_1^3 n_1(t) v_{\text{th}}, \quad (1.26)$$

と表される。 r は時刻 t での凝縮核の半径である。

また、ガスの数密度は

$$n_1(t) = n_1(0) - \int_0^t J(t') \left(\frac{r(t, t')}{r_1} \right)^3 dt', \quad (1.27)$$

で表される。 $r(t, t')$ は時刻 t' で核生成した時刻 t の凝縮核の半径を表す。右辺第2項は凝縮核の成長によるガスの消費を示している。

³核生成理論から予想される核生成率は核生成実験と比較すると数桁から10桁程度も合わない場合があることが分っている(Dillmann and Meier 1991)。表面エネルギーの見積り方に問題があると指摘されている。

(1.26) と (1.27) と核生成率 (例えば (1.24)) を合せたものが非平衡凝縮を支配する基礎方程式である。凝縮の計算例を Fig.2 に示す。上で述べた方程式系は、Yamamoto and Hasegawa (1977) により、解析的に解かれている。冷却速度と粒子サイズの関係を図.3 に示す。

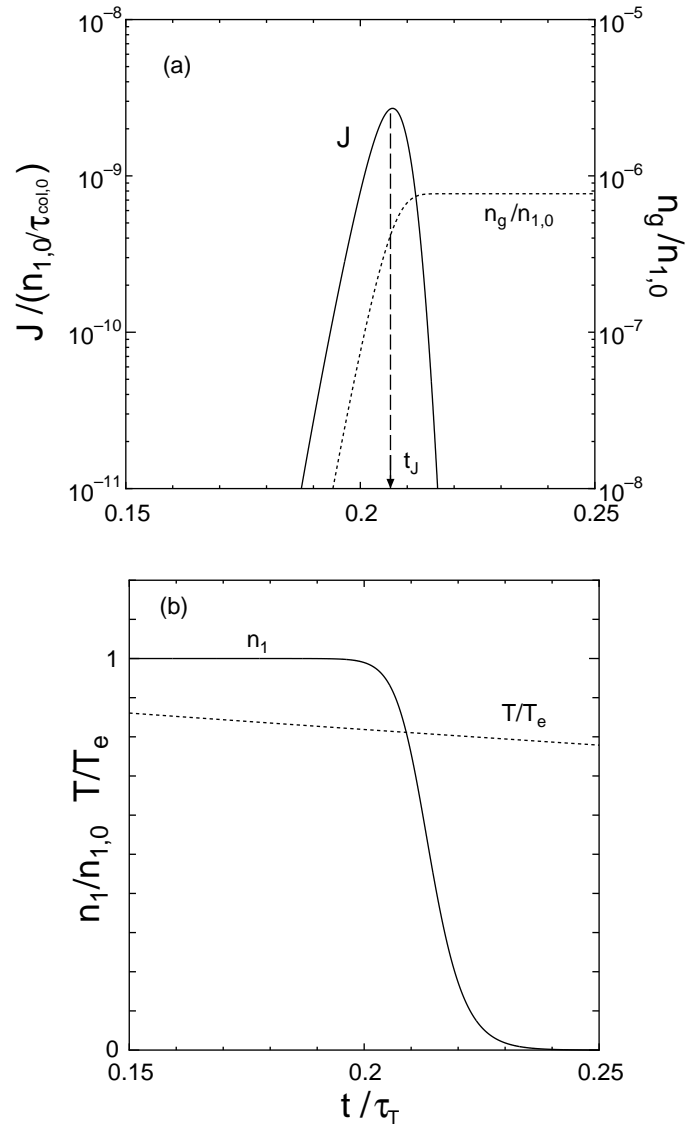


Fig. 2. (a) 核生成率と凝縮核数密度の時間進化 (b) 分子数密度と温度の時間進化

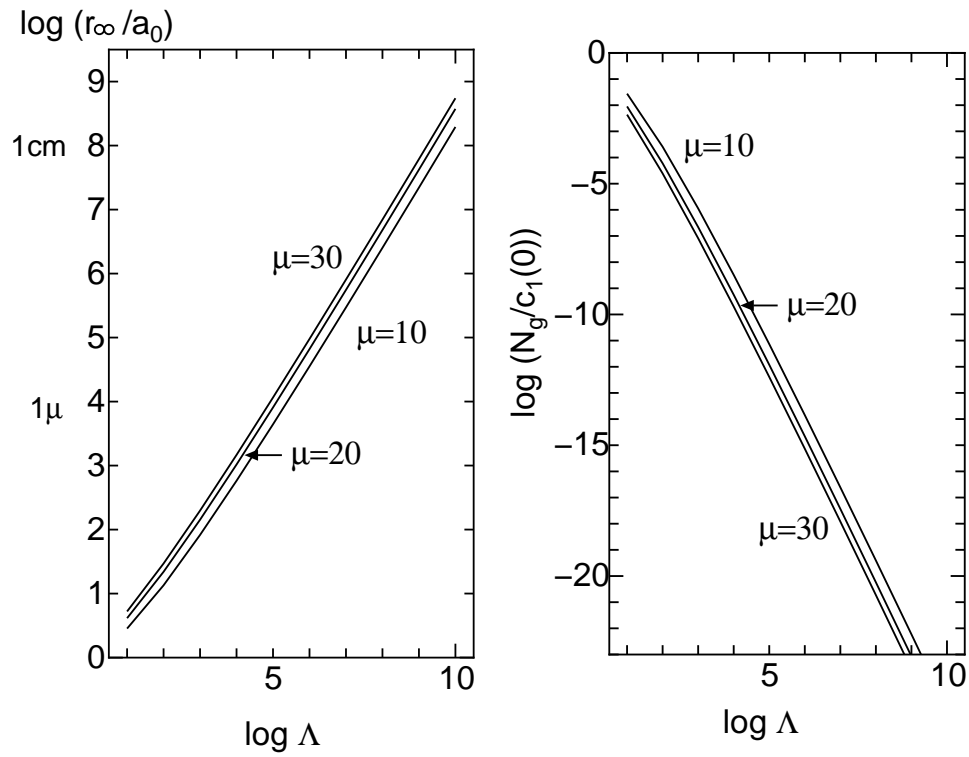


Fig. 3. Yamamoto and Hasegawa (1977) による結果。section 2 で述べた方程式系の解は 2 つの無次元量

$$\mu = \frac{\sigma A_1}{kT_e}, \tag{1.28}$$

$$\Lambda = \frac{\tau_\Gamma}{\tau_{\text{col}} h / (kT_e)} \tag{1.29}$$

で特徴づけられる (但し h は潜熱、 τ_{col} は分子の衝突時間)。図は Λ に対する粒子サイズ、粒子数を示す。

3. References

- DILLMANN, A., AND G. E. A. MEIER 1991. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase. *J. Chem. Phys.* **94**, 3872-3884.
- FEDER, J., K. C. RUSSELL, J. LOTHE, AND G. M. POUND 1966. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapors. *Adv. in Phys.* **15**, 111-178.
- LAAKSONEN, A., I. J. FORD, AND M. KULMALA 1994. Revised parameterization of the Dillmann-Meier theory of homogeneous nucleation. *Phys. Rev. E* **49**, 5517-5524.
- YAMAMOTO, T. AND H. HASEGAWA 1977. Grain formation through nucleation process in astrophysical environment. *Prog. Theor. Phys.* **58**, 816-828.
1. その他、均質核生成で化学反応がある場合：
- YAMAMOTO ET AL. 2001. *Astron. Astrophys.*, 380, 373.
- YAMAMOTO, T. 2002. Lecture note at Chem02 conference. Proc. Chem02, Cairo University, 438-452.
2. Nucleation 全般
- Binary homogeneous nucleation($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系) に関する文献：
- SEINFELD AND PANDIS 1998. Atmospheric chemistry and physics
3. 不均質核生成に関する文献：
- core-mantle presolar grain の形成：
- CHIGAI ET AL. 2002. *Meteoritics Planetary Sciences*, 37. 1937.
- 火星大気の核生成過程：
- MAATTANEN ET AL. 2005. *J. Geophysical Research* 110, E02002.