

# 1 The rate of steady heterogeneous nucleation involving chemical reactions

Chigai et al (2002) を参考にして、塵 (TiC) 表面での炭素の不均質核形成における核生成率  $J$  を求める。いま、TiC からなる球形のグレイン上での C(graphite) に不均質核形成を考える。

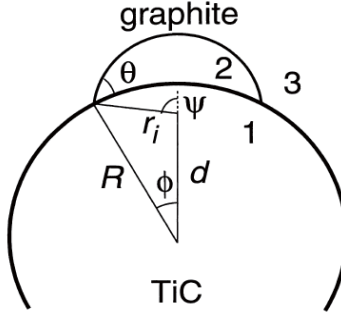


FIG. 1. Geometry of a graphite cluster on the TiC surface. In the figure,  $R$  denotes the radius of TiC,  $r_i$  the radius of  $i$ -mer of graphite on the TiC surface, and  $\theta$  the contact angle.

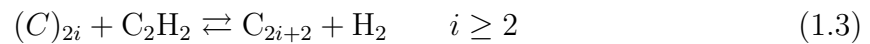
定常状態では、TiC 表面への衝突率と吸着率はつりあうので、

$$c_1 \langle v \rangle = n_1 \nu'_1 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (1.1)$$

が成り立つ。ここで、

- $n_1$ : TiC 表面における  $C_2H_2$  分子の面数密度
- $c_1$ : 気相での  $C_2H_2$  分子の数密度
- $W$ : TiC 表面への吸着エネルギー
- $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}}$ : 平均熱速度
- $m_1$ :  $C_2H_2$  分子の質量
- $\nu'_1$ :  $C_2H_2$  分子の TiC 表面に垂直な振動の振動数
- $n_s$ : 単位面積当たりの凝縮できるサイトの数

である。TiC 表面で、以下の反応を通して、炭素のクラスターが形成されると仮定する。



不均質核形成において、塵表面にあるクラスターは、(1) 塵表面での拡散と (2) 気相からの直接衝突によって、成長する。

過程 (1)(塵表面での拡散) による、i-mer から i+1-mer の形成の反応定数を  $l_i$ 、過程 (2)(気相からの直接衝突) による、i-mer から i+1-mer の形成の反応定数を  $k_i$  とすると、

$$l_i = \alpha'_s 2\pi r_i \sin \psi a \nu_1 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1.4)$$

$$\tilde{k}_i = \alpha_s 4\pi r_i^2 \sin^2 \frac{\psi}{2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \quad (1.5)$$

と書ける。ここで、

- $\alpha_s, \alpha'_s$ : 付着確率
- $Q$ : 拡散の活性化エネルギー
- $a$ : 格子定数
- $\nu_1$ :  $C_2H_2$  分子の TiC 表面に平行な振動の振動数

である。ここで簡単のため、ガスと TiC 表面は等温であると仮定した。これらの反応定数を使うと、 $J_1, J_i$  は、

$$J_1 = \tilde{k}_1 n_1 c_1 + l_1 n_1^2 - k'_1 n(2) c_2 \quad (1.6)$$

$$J_i = \tilde{k}_i n(i) c_1 + l_i n(i) n_1 - k'_i n(i+1) c_2 \quad i \geq 2 \quad (1.7)$$

と表される。ここで、

- $k'_i$ : 逆反応定数
- $n(i)$ : TiC 表面にある i-mer の面数密度
- $c_2$ : 気相における  $H_2$  分子の数密度

である。定常状態では、 $J_1 = J_i$  であることに注意。“rate constant”  $\tilde{l}_i$  を

$$\tilde{l}_i c_1 \equiv l_i n_1 \quad i \geq 1 \quad (1.8)$$

と定義すると、核生成率は、

$$J_1 = (\tilde{k}_1 + \tilde{l}_1) n_1 c_1 - k'_1 n(2) c_2 \quad (1.9)$$

$$J_i = (\tilde{k}_i + \tilde{l}_i) n(i) c_1 - k'_i n(i+1) c_2 \quad i \geq 2 \quad (1.10)$$

と表される。また、

$$\tilde{k}_i + \tilde{l}_i = \alpha_s 4\pi r_i^2 \sin^2 \frac{\psi}{2} \left(\frac{kT}{2\pi m_1}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{a}{r_i} \cot \frac{\psi}{2} \exp\left(\frac{W-Q}{kT}\right)\right] \quad (1.11)$$

である。ここで、 $v'_1 = v_1, \alpha_s = \alpha'_s$  を仮定した。平衡状態では、 $J_1 = J_i = 0$  となるので、

$$(\tilde{k}_1 + \tilde{l}_1)\dot{n}_1\dot{c}_1 = k'_1\dot{n}(2)\dot{c}_2 \quad (1.12)$$

$$(\tilde{k}_i + \tilde{l}_i)\dot{n}(i)\dot{c}_1 = k'_i\dot{n}(i+1)\dot{c}_2 \quad i \geq 2 \quad (1.13)$$

が成り立つ。ここで、 $\dot{n}_1$  などは平衡状態での値を意味している。(1.12) と (1.9)、(1.13) と (1.10) から、それぞれ  $k'$  を消去すると、

$$J_1 = (\tilde{k}_1 + \tilde{l}_1)n_1c_1 \left(1 - \frac{1}{b^2} \frac{n(2)}{\dot{n}(2)}\right) \quad (1.14)$$

$$J_i = (\tilde{k}_i + \tilde{l}_i)\dot{n}(i)c_1 \left(\frac{n(i)}{\dot{n}(i)} - \frac{1}{b} \frac{n(i+1)}{\dot{n}(i+1)}\right) \quad i \geq 2 \quad (1.15)$$

となる。ここで、

$$b = \left(\frac{c_1 \dot{c}_2}{\dot{c}_1 c_2}\right) \quad (1.16)$$

である。導出の際、TiC 表面にある  $C_2H_2$  の面密度と気相にある  $C_2H_2$  の密度の比は等しいことを用いた ( $n_1/c_1 = \dot{n}_1/\dot{c}_1, n_2/c_2 = \dot{n}_2/\dot{c}_2$ )。  $J_1 = J_i = J$  であるので、

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{(\tilde{k}_1 + \tilde{l}_1)c_1n_1} + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{(\tilde{k}_i + \tilde{l}_i)c_1\dot{n}(i)b^i} \quad (1.17)$$

と求まる。ここで、 $\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{n(i)}{\dot{n}(i)} = 0$  であることを使った。分子 a の化学ポテンシャルは、 $\dot{n}_a/n_s \ll 1$  において、

$$\mu_a = -W_a + kT \ln \left(\frac{\dot{n}_a}{n_s}\right)$$

と与えられる。ここで  $W_a$  は吸着エネルギーである。平衡面密度  $\dot{n}(i)$  は、(1.2),(1.3) における化学ポテンシャルのつりあい ( $\mu_i + i\mu_2 = i\mu_1$ ) より

$$\frac{\dot{n}(i)}{n_s} \left(\frac{n_s}{\dot{n}_1}\right)^i \left(\frac{\dot{n}_2}{n_s}\right)^i = \exp \left[-\frac{W(i) - iW_1 + iW_2}{kT}\right] \quad (1.18)$$

となる。(1.17) の中の  $\dot{n}(i)b^i$  は、

$$\dot{n}(i)b^i = n_1 \frac{n_s}{n_2} \exp(-g(i)) \quad (1.19)$$

となり、ここで

$$g(i) = \frac{W(i) - iW_1 + iW_2}{kT} - (i-1) \ln \left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (1.20)$$

である。したがって、

$$J^{-1} = \left[(\tilde{k}_1 + \tilde{l}_1)c_1n_1\right]^{-1} + \sum_{i=2}^{\infty} \left[(\tilde{k}_i + \tilde{l}_i)c_1n_1 \frac{n_s}{n_2} \exp(-g(i))\right]^{-1} \quad (1.21)$$

bulk graphite の key species( $C_2H_2$ ) の化学ポテンシャルを導入すると、 $g(i)$  は、

$$g(i) = -(i-1) \left[ \frac{\mu_s - iW_1 + iW_2}{kT} - \ln \left( \frac{n_1}{n_2} \right) \right] + \frac{W(i) - iW_1 + iW_2 - (i-1)\mu_s}{kT} \quad i \geq 2 \quad (1.22)$$

と書ける。これは、 $C_2H_2$  から  $i$ -mer を作るのに必要な最小仕事を  $kT$  で割ったものである (Yamamoto et al 2001)。右辺第一項は  $i$ -mer の体積エネルギーを、第二項は表面エネルギーを表している。capillary 近似を適用すると、 $g(i)$  は、TiC の表面張力  $\sigma_1$  と graphite の表面張力  $\sigma_1$ 、そして、TiC と graphite の表面張力  $\sigma_{12}$  によって表すことができる。

$$g(i) = -\frac{V_2}{\Omega_2} \ln S + \frac{\sigma_2 S_{23} + (\sigma_{12} - \sigma_1) S_{12}}{kT} \quad (1.23)$$

$$= -\frac{V_2}{\Omega_2} \ln S + \frac{\sigma_2 (S_{23} - m S_{12})}{kT} \quad (1.24)$$

ここで、 $m = \cos \theta = (\sigma_1 - \sigma_{12}/\sigma_2)$  であり、 $\theta$  は TiC と graphite の接触角である。また、 $S$  は、拡張された過飽和度 (Kozasa and Hasegawa, 1987; Chigai et al., 1999; Yamamoto et al 2001) である。

$$\ln S = -\frac{\mu_s - W_1 + W_2}{kT} + \ln \frac{n_1}{n_2} \quad (1.25)$$

で与えられる。ここで、

- $V_2$ : $i$ -mer の体積
- $S_{23}$ : $i$ -mer と気相の接触面積
- $S_{12}$ : $i$ -mer と TiC の接触面積
- $\Omega_2$ : $C_2H_2$  一個あたりの graphite の体積

である。

幾何学から、

$$S_{23} = 4\pi r_i^2 \sin^2 \frac{\psi}{2} \quad S_{12} = 4\pi r_i^2 \sin^2 \frac{\phi}{2} \quad (1.26)$$

と求まる。ここで、 $\cos \psi = -(r_i - Rm)/d$ ,  $\cos \phi = (R - r_i m)/d$ ,  $d = (R^2 + r_i^2 - 2r_i Rm)^{1/2}$  である。また、体積は

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi r_i^3 \frac{2 - 3\cos \psi + \cos^3 \psi}{4} - \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{2 - 3\cos \phi + \cos^3 \phi}{4} \quad (1.27)$$

$x \equiv R/r_i$ ,  $g \equiv (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$  を使うと、

$$\cos \psi = -\frac{1 - mx}{g} \quad (1.28)$$

$$\cos \phi = \frac{x - m}{g} \quad (1.29)$$

$$d = r_i g \quad (1.30)$$

となる。すると、 $V_2$ は、

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{4}{3}\pi r_i^3 \times \frac{1}{4} \left[ 2 + 3 \left( \frac{1-mx}{g} \right) - \left( \frac{1-mx}{g} \right)^3 - x^3 \left( 2 - 3 \left( \frac{x-m}{g} \right) + \left( \frac{x-m}{g} \right)^3 \right) \right] \\ &\equiv \frac{4}{3}\pi r_i^3 \times K(m, x) \end{aligned} \quad (1.31)$$

となり、 $S_{12} - mS_{23}$ は、

$$S_{12} - mS_{23} = 4\pi r_i^2 \times \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( \frac{1-mx}{g} \right) - mx^2 \left( 1 - \left( \frac{x-m}{g} \right) \right) \right] \equiv 4\pi r_i^2 \times H(m, x) \quad (1.32)$$

となる。

$K, H$ を使って、 $g$ を表すと、

$$g(i) = -\frac{4\pi r_i^3}{3\Omega_2} K \ln S + \frac{4\pi r_i^2 \sigma_2}{kT} H \quad (1.33)$$

となり、これは、均質核形成における最小仕事と同じような形をしている。 $dg(i)/di = 0$ から求まる臨界クラスターサイズ $i_*$ より、臨界クラスター半径 $r_{i_*} = (2\mu/3 \ln S)a_0$ が求まる。ここで、 $\mu = 4\pi a_0^2 \sigma_2/kT$ ,  $a_0 = (3\Omega_2/4\pi)^{1/3}$ である。核形成のエネルギー障壁は $g(i_*)$ と等しく、

$$g(i_*) = \frac{4\mu^3}{27(\ln S)^2} f_1(m, x_*) \quad (1.34)$$

と与えられる。ここで

$$f_1(m, x) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( \frac{1-mx}{g} \right)^3 + x^3 \left( 2 - 3 \left( \frac{x-m}{g} \right) + \left( \frac{x-m}{g} \right)^3 \right) + 3mx^2 \left( \frac{x-m}{g} - 1 \right) \right] \quad (1.35)$$

である。 $g(i)$ を $i = i_*$ のまわりで二次の項まで展開して、(1.21)の和を積分で置き換えると、核形成率は

$$J = \alpha_s \Omega_2 \left( \frac{2\sigma_2}{\pi m_1} \right)^{1/2} c_1 n_1 \Pi' \Theta_{2*} \Theta_{3*} \exp \left[ -\frac{4\mu^3 f_1(m, x_*)}{27(\ln S)^2} \right] \quad (1.36)$$

と求まる。ここで、 $\Pi' = n_s/n_2$ 、

$$\Theta_{2*} = \left( f_2^{-1/2} \sin^2 \frac{\psi}{2} \right)_{r_i=r_{i_*}} \quad (1.37)$$

$$f_2(m, x) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{1}{2g^3} \times (2 - 6mx + 3x^2 + 3m^2x^2 - 3mx^3 + m^3x^3) \right] \quad (1.38)$$

$$\Theta_{3*} = \left[ 1 + \frac{a}{r_i} \cot \frac{\psi}{2} \exp \left( \frac{W-Q}{kT} \right) \right]_{r_i=r_{i_*}} \quad (1.39)$$

である。

colaprete and toon 2003 では、核生成率は

$$J = \frac{4\pi^2 r_{\text{cn}}^2 Z_s e}{(2\pi kT)^{1/2}} a_g^2 c_1 \exp\left(\frac{\Delta F_{\text{des}} - \Delta F_{\text{sd}} - f\Delta F_g}{kT}\right) \quad (1.40)$$

となる。(1.36) 式を上式と対応するように書き直してみる。まず、 $\exp$  の中身の  $g(i_*)$  は、

$$g(i_*) = \frac{4\pi r_{i_*}^2 \sigma_2}{3kT} f_1(m, x_*) \quad (1.41)$$

$$= f_1(m, x_*) \frac{\Delta F_g}{kT} \quad (1.42)$$

と書ける。これは  $f_1(m, x_*)$  を除くと、均質核生成における活性化エネルギー  $\Delta F_g$  を  $kT$  で割ったものと等しい。(1.36) 式に  $\Theta_{*3}$  を代入すると、

$$J = \alpha_s \Omega_2 \left(\frac{2\sigma_2}{\pi m_1}\right)^{1/2} c_1 n_1 \Pi' \Theta_{2*} \left[ \exp\left(-\frac{f_1 \Delta F_g}{kT}\right) + \frac{a}{r_i} \cot \frac{\psi}{2} \exp\left(\frac{W - Q - f_1 \Delta F_g}{kT}\right) \right]_{r_i=r_{i_*}} \quad (1.43)$$

となる。式を比較してみてもわかるのは、

- Colaprete and Toon (2003) では、凝縮核は球状ではなく、平面上での核形成を考えている。
- また、直接衝突による成長は考えておらず、拡散による成長だけを考えている。(1.43) 式の右辺第一項の  $\exp\left(-\frac{f_1 \Delta F_g}{kT}\right)$  が Colaprete and Toon (2003) で使われている式には無い。この項は、(1.11) 式の第一項 ( $k_i$ ) から出てきた項である。