

核形成理論のまとめ と一考察

by T.Koyama

1. 古典的核形成理論

ここでは古典的核形成理論について説明し、その仮定および適用限界等を明確にする。

1-1 Becker の核形成理論

Volmer と Weber による気相からの凝縮相の核形成理論を、2 成分系における均一核形成に拡張した理論である。この理論は、比較的高温で有効な理論である。まず、モデルの設定条件として

- (1) エンブリオの組成と構造が常に安定相の組成と構造に等しい。
- (2) 全エネルギー - を変化させる変数は核サイズのみ
- (3) 2 成分系を仮定

である。また使用パラメ - タは以下のものである。

- N : 全原子数
- n : エンブリオ内の原子数
- f : エンブリオの体積分率(= n / N)
- c_0 : 平均組成
- c_m : 地相の組成
- c_p : 析出相の組成
- v_a : 原子体積
- V : 全体積
- V_p : エンブリオの体積
- z : 配位数
- W : 原子間交換エネルギー -
- K_i : 形状因子
- γ_s : 界面エネルギー - 密度

新相形成に伴う化学的自由エネルギー - 変化 (体積 V 当たり) は、

$$\begin{aligned}\Delta G &= v_a [nG(c_p) + (N - n)G(c_m) - NG(c_0)] \\ &= Nv_a [G(c_p)f + G(c_m)(1 - f) - G(c_0)] \\ &= V [G(c_p)f + G(c_m)(1 - f) - G(c_0)]\end{aligned}\tag{1}$$

にて与えられる。ここで析出粒子の体積分率は

$$f = \frac{c_0 - c_m}{c_p - c_m}\tag{2}$$

で、 $V_p = Vf$ の関係が成立する。 ΔG を析出核単位体積当たりのエネルギー - 変化量に換算すると、

$$\begin{aligned}
\Delta G_p &= \frac{\Delta G}{V_p} = \frac{1}{f} [G(c_p)f + G(c_m)(1-f) - G(c_0)] \\
&= G(c_p) - G(c_m) - \frac{G(c_0) - G(c_m)}{f} \\
&= G(c_p) - G(c_m) - (c_p - c_m) \frac{G(c_0) - G(c_m)}{c_0 - c_m} \\
&\cong G(c_p) - G(c_m) - (c_p - c_m) \left[\frac{\partial G}{\partial c} \right]_{c_0}
\end{aligned} \tag{3}$$

である。また析出粒子の界面エネルギー - は、

$$E_{surf} = Sz(c_2 - c_1)^2 W = S\gamma_s \tag{4}$$

と与えられる。界面エネルギー - 密度は、 $\gamma_s = z(c_2 - c_1)^2 W$ である。任意形状を有する新相の体積および表面積は、それぞれ一般的に

$$V_p = K_1 r^3 \quad S = K_2 r^2 \tag{5}$$

と表現できるので、核形成に伴う全エネルギー - 変化量は、

$$\Delta G_T = -V_p \Delta G_p + E_{surf} = -\Delta G_p K_1 r^3 + \gamma_s K_2 r^2 \tag{6}$$

にて与えられる。また臨界核は、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta G_T}{\partial r} &= -3\Delta G_p K_1 r^2 + 2\gamma_s K_2 r = 0 \\
\therefore r_c &= \frac{2\gamma_s K_2}{3\Delta G_p K_1}
\end{aligned} \tag{7}$$

と与えられる。この理論は、析出核がいかなるサイズであろうとも濃度的にシャ - プな界面を有すると仮定されているので、拡散相変態の核形成のごく初期（数十原子の集合したクラスタ - 形成）に適用することはできない。また析出核の濃度という概念は、それ自体が、析出核がその濃度を定義できるだけの大きさを有することを暗黙の内に仮定していることになる。もしくは、濃度を多数のエンブリオにおける個々の濃度のアンサンブルと定義すれば、この核形成理論は核形成の素過程解析には無力になり、単に核形成頻度のみを扱う理論にすぎなくなる。臨界核という概念自体は非常に有益であり、核形成の速度論に対する統計的な解析には貢献するが、核形成の素過程については全く議論することができない。

1-2 Borelius の核形成理論

この理論の前提条件は、以下のものである。

- (1) エンブリオのサイズは常に一定
- (2) 全エネルギー - を変化させる変数はエンブリオの組成のみ
- (3) 界面エネルギー - は省略
- (4) 2 成分系を仮定

したがって、この理論は比較的低温で有効である。析出核単位体積当たりの化学的自由エネルギー -

変化は、Becker の理論の場合と同様に、

$$\Delta G_p = G(c_p) - G(c_m) - (c_p - c_m) \left[\frac{\partial G}{\partial c} \right]_{c_0} \quad (8)$$

となる。ここでは、界面エネルギー - を省略しているため、全エネルギー - 変化量は、

$$\Delta G_T = -V_p \Delta G_p \quad (9)$$

にて与えられる。Borelius の核形成理論では、核のサイズが固定され、析出核の濃度を変数としているため、界面エネルギー - は常に定数となり省略している。また、基本的に核のサイズが固定されているため、Borelius の核形成理論における臨界核というのは、核の臨界サイズではなく、当然ながら核の臨界濃度である。

核の濃度変化に対し、連続的にエネルギー - が減少する合金組成は、スピノ - ダル分解が生じる組成領域である。核形成-成長型分解領域では、析出核が形成される場合、核濃度の上昇に伴い、いったん化学的自由エネルギー - が上昇しある所から下降する。このエネルギー - の山を与える濃度が臨界濃度である。

Borelius の核形成理論も Becker の理論の場合と同じように、核の濃度という概念を使用しているため、同様の適用限界が存在する。

1-3 Hobstetter の核形成理論

これは、Becker と Borelius の理論の組み合わせである。すなわち、核のサイズと濃度を変数とした場合の核形成理論である。変数が2変数になったことから、自由度が増えたわけであるから、先の2理論よりもさらにエネルギー - の低い核形成パスが存在することになる。したがって、Hobstetter の核形成理論における核形成パスは、Becker と Borelius の理論とは異なったものとなる。しかし、核の臨界サイズや臨界濃度は依然として存在し、定性的な議論としては、先の2理論と同じ適用限界を持つ。

1-4 Cahn-Hilliard の核形成理論

これは、通常、古典的核形成理論には含まれないが、あえて、この分類の中で説明する。この理論は、濃度勾配エネルギー - の概念を導入することによって、析出核は濃度的に Diffuse した界面を有することを許容し、前述の核形成モデルにおける濃度的にシャ - プな界面の仮定を取り除いた理論である。系の全自由エネルギー -

$$F = \int_V \left[f'(c) + \kappa \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dV \quad (10)$$

と表現され、析出相の平衡濃度プロファイルは、上式の変分から、

$$2\kappa \nabla^2 c + \frac{\partial \kappa}{\partial c} (\nabla c)^2 = \frac{\partial f'}{\partial c} - \left[\frac{\partial f'}{\partial c} \right]_{c_0} \quad (11)$$

を満たすように与えられる。

核形成理論におけるこの理論の最も斬新な点は、界面エネルギー - に起因するエネルギー - 障壁を限りなく0に近づけるパスの存在を明らかにした点である。すなわち、核の濃度変化に伴う化学的自由エネルギー - 変化がマイナスである限り、核サイズを大きくし、界面濃度勾配を緩やかにしていけば、あるサイズ以上でかならず核形成の全エネルギー - 変化は、マイナスとなり自発的に核形成は進行することになる。したがって、この理論はスピノ - ダル分解領域ならば、核形成は、自由エネルギー

ギ - の活性化障壁を通過することなく進行できることを示したのである。

したがって、この理論以降、核形成理論は、原理的に核形成-成長型分解領域（化学的自由エネルギー - 自体にエネルギー - 障壁が存在する場合：Borelius の核形成理論参照）における新相形成過程の解析に重点を向けることになる。

2 . "濃度"という概念について

核形成理論において、実は"濃度"という概念は非常に注意を要する概念である。もともと、"濃度"という概念は、空間的にあるおおきさ以上の領域を必要とするか、もしくは、微小空間であっても時間方向のアンサンブルを取るかして、ある時空間サイズを基に定義される、いわば粗視化された保存秩序変数である。例えば、スピノ - ダル分解における変調構造の形成（優先波長の存在）のように、濃度波という形式にて、溶質原子が集団的に移動する場合には、確かに"濃度"という概念は成立するであろう。しかし、核形成-成長型分解では、溶質原子の集団運動が存在するのか、または溶質原子が1つ1つ集合してくるものなのかは未だ不明である。もし后者であるならば、そのような素過程に平均場の化学的自由エネルギー - を使用すること自体がナンセンスである。あえて、このような場合に平均場の化学的自由エネルギー - を使用できるとすれば、それは、多数のエンブリオのアンサンブルを対象とする統計的な核形成理論を議論する場合であり、組織単位体積当たりの析出粒子数などの核形成頻度の解析には有益であるが、1つの核が形成される素過程の解析には無力である。つまり、通常核形成の古典論における臨界析出サイズなどは、単に、核形成頻度に関する情報を仮想的に析出核サイズという量にて書き直したものに過ぎない。したがって、これをもって1つの核の形成過程を議論することに何ら物理的意味は存在しない。

3 . 核形成素過程の解析について

核形成の素過程を解析するためには、次の2現象の解明が必要である。

(1) 溶質原子の集合過程を原子レベルから粗視化濃度場レベルまで連続的に解析できる理論・手法の確立

(2) 核形成-成長型相分解領域における溶質原子の集団運動過程を解析できる理論・手法の確立

まず、(1)から説明する。核形成の素過程を見極めるには、1つ1つの溶質原子が集合してくる過程を、きちんと反応速度論にて解析し、それが、どのように統計的なエネルギー - 論につながって行くかを見極めなくてはならない。ここで、最も難しいポイントは、反応速度論に見られる原子の集合過程が積み重なってスケ - ルアップするに伴い、反応速度論が、移動速度論に見られる(濃度)場の速度論に移行して行く点である。このようなミクロとマクロ(オングストロ - ムとナノと言った方がサイズの正しい。)を結び付ける統計理論は未だ存在しない。原子レベルの素過程では存在しない、集団のエントロピ - がどのように、このスケ - ルアップする過程において組み込まれるかがキ - ポイントとなる。すなわち原子レベルのニュ - トン力学における衝突現象が、統計的な場の速度論に変わる、いわば中間段階を記述する理論を我々は未だ持たないのである。

しかし、そうかといって全く手が出せないかということそうでもない。実はモンテカルロシミュレーションには、この中間段階が自動的に組み込まれているはずである。しばしば、モンテカルロシミュレーションのいったいどこに、原子配置に関するエントロピ - が組み込まれているかが議論されることがあるが、実はこれは計算過程そのものの中に含まれている。実際の計算中に個々のエレメントが遭遇する時空間における原子配置の"場合の数"が、アンサンブル平均をとってやれば、統計的にエントロピ - 項を生む起源となっている。モンテカルロシミュレーションの定番であるメトロポリス法などでは、はるか長時間後に、最終的に原子が熱力学的に正しい統計集団となるよう個々原子ジャンプの遷移確率が規定される。短時間では、未だ、計は定常の統計集団には到達していないので、このような時空間領域を詳細に解析することによって、核形成初期段階の統計物理は、計算機実験的にまず明らかにされるであろう。また、最近の各種測定技術の進歩は、原子レベルから統計的マクロレベルの同時解析を可能にしつつあるので、直接、実験的にも新たな知見が得られ

る日も遠くないかもしれない。

特に、従来の古典的核形成理論との対応から考えれば、Borelius の核形成理論における活性化のエネルギー - 障壁さえクリアできれば、全ての核形成現象は、自発的に進むことになる。Borelius の理論におけるエネルギー - 障壁は、原子の配置のエントロピー - 項に起因するので、反応速度論にて記述されるクラスタ - の形成素過程には、本質的に存在しない障壁であると思われる。このいわば統計的な障壁と、個々の原子レベルの局所的なクラスタ - 形成との関わり合いが、問題解決の糸口となる。

次に(2)について説明する。この概念はこれまでほとんど考察されたことが無い。しかし、この集団現象は、実際に存在するかもしれない。事実、特に保存秩序変数場では、起こり得る。核形成 - 成長分解において原子が集団運動している可能性があるとするれば、それは、ハミルトン系における振動濃度波の進行波であろう。もし集団過程が存在するならば濃度場が定義できるので、原理的に、局所平衡仮定を導入することによって、拡散方程式を基礎に核形成過程を議論できるはずである。(非常に微細な構造であるスピノ - ダル分解による変調構造も、基本的に原子の集団現象であるので、拡散方程式を基礎に精度良く解析することができる。)

ここで、拡散方程式を思い出していただきたい。通常非線形拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left[M(c) \nabla \left(\frac{\delta G_T}{\delta c} \right) \right] + \xi \quad (12)$$

の形式にて記述される。しかし、ハミルトン系における振動濃度波の進行波の存在は、拡散方程式を次のように定義することによって、容易に理解することができる。微分方程式の形から、これは電信方程式である。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \text{div} \left[M(c) \nabla \left(\frac{\delta G_T}{\delta c} \right) \right] \quad (13)$$

左辺第2項は、いわゆる慣性項であり、従来、金属の拡散では省略されている項である。なぜなら、金属は、いわば、超粘性流体であり、慣性項は瞬時に減衰してしまい、粘性項のみが残ると考えられてきたからである。しかし、核形成の初期段階には、この慣性項が重要な役割を果たすことが考えられる。これは、以下の考察による。この式において、左辺第2項を省略した通常非線形拡散方程式は、エネルギー - 散逸方程式であり、濃度場はエネルギー - 散逸方向に減衰もしくは成長していく。一方、左辺第1項を省略すると、これは波動方程式であり、これは、合金内に濃度進行波が存在することを意味する。したがって、濃度場から見れば、左辺第1項は濃度振幅の減衰および成長を、左辺第2項は、濃度振幅の振動を与える働きを有することになる。特に核形成初期過程においては、濃度の進行波成分は重要な役割を果たす可能性がある。進行波は時空間においてお互いに衝突し、局所および局所的に微小高濃度領域を形成する。またこれは、衝突で生じることから熱活性化の確率分布にて説明されるはずである。(海上における三角波を思い浮かべれば理解しやすい。) さらにこの慣性項は、濃度場自体の時間に対する変化率が指数関数的に減少する時効後期過程ではほとんど影響してこない。影響があるのは時効初期、すなわち核形成の時間帯のみであろう。

以上のように、合金の核形成に関する素過程については、未だ不明な点が多い。まさに古くて新しい問題である。しかし、核形成理論は、材料学のあらゆる分野に顔を出すものであるので、この基本原理を明確にすることは、非常に重要であろう。

4. 核形成の古典的反応速度論

ここでは、核形成の速度論について、現在までの解析手法を Zeldovich の取り扱いに基づきまとめる。(Johnson-Mehl-Avrami の現象論的解析法については触れない。) さてまず、変数を次のように定義する。

- J_n : n 個の原子より構成されるエンブリオが $(n+1)$ 個に変化する速度
 c_n : n 個の原子より構成されるエンブリオの濃度
 β_n : n 個の原子より構成されるエンブリオに原子 1 個が付け加えられる頻度
 α_{n+1} : $(n+1)$ 個の原子より構成されるエンブリオが n 個のエンブリオになる頻度

核形成の速度式は、

$$J_n = \beta_n c_n - \alpha_{n+1} c_{n+1} \quad (14)$$

にて与えられる。ここで定常状態 $J_n = 0$ を考えれば、

$$\begin{aligned} \beta_n c_n^0 - \alpha_{n+1} c_{n+1}^0 &= 0 \\ \therefore \alpha_{n+1} &= \beta_n \frac{c_n^0}{c_{n+1}^0} \end{aligned} \quad (15)$$

である。これを速度式(14)に代入すると、

$$J_n = \beta_n c_n - \alpha_{n+1} c_{n+1} = \beta_n c_n - \beta_n \frac{c_n^0}{c_{n+1}^0} c_{n+1} = -\beta_n c_n^0 \left[\frac{c_{n+1}}{c_{n+1}^0} - \frac{c_n}{c_n^0} \right] \quad (16)$$

となり、この差分を微分にて表現すれば、

$$J_n = -\beta_n c_n^0 \frac{\partial (c_n / c_n^0)}{\partial n} \quad (17)$$

である。通常の拡散方程式と同様に連続の式を用いると

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[\beta_n c_n^0 \frac{\partial (c_n / c_n^0)}{\partial n} \right] \quad (18)$$

となり、いま定常状態 ($\partial c_n / \partial t = 0$) を考えれば、定常状態の $J_n = J_s$ (n によらない定数) として、

$$\begin{aligned} J_s &= -\beta_n c_n^0 \frac{\partial (c_n / c_n^0)}{\partial n} \\ \int_1^\infty \frac{1}{\beta_n c_n^0} dn &= -\frac{1}{J_s} \int_1^0 d(c_n / c_n^0) = \frac{1}{J_s} \\ \therefore J_s &= \frac{1}{\int_1^\infty \frac{1}{\beta_n c_n^0} dn} \end{aligned} \quad (19)$$

となる。なおここで $n=1$ において $c_1 = c_1^0$ 、および $n=\infty$ において $c_\infty = 0$ 、 $c_\infty^0 = \text{const}$ と仮定した。左辺の積分は、 c_n^0 が最小値を取る時の n の範囲、すなわちエネルギー - 障壁 ΔG_n^0 が最大値 ΔG_c を持つ時の n の値 n_c 付近で圧倒的に支配される。したがって、 n_c 近傍にてエネルギー - 障壁 ΔG_n^0 を展開すると、

$$\Delta G_n^0 \cong \Delta G_c + \frac{1}{2}(n - n_c)^2 \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \quad (20)$$

である。ちなみに n に関する 1 次項は、 $\left[\frac{\partial \Delta G_n^0}{\partial n} \right]_{n_c} = 0$ より消える。これより、

$$c_n^0 = N \exp \left[- \frac{\Delta G_n^0}{kT} \right] \quad (21)$$

にて与えられるので、 N は単位体積当たりの核に成り得る位置の総サイト数である。これより、

$$\begin{aligned} \int_1^\infty \frac{1}{\beta_n c_n^0} dn &\cong \frac{1}{\beta_{n_c}} \int_1^\infty \frac{1}{c_n^0} dn = \frac{1}{\beta_{n_c}} \int_1^\infty \frac{1}{N \exp \left[- \frac{\Delta G_n^0}{kT} \right]} dn \\ &= \frac{1}{N \beta_{n_c}} \int_1^\infty \exp \left[\frac{\Delta G_n^0}{kT} \right] dn \\ &= \frac{1}{N \beta_{n_c}} \exp \left[\frac{\Delta G_c}{kT} \right] \int_1^\infty \exp \left[\frac{(n - n_c)^2}{2kT} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \right] dn \\ &= \frac{1}{N \beta_{n_c}} \exp \left[\frac{\Delta G_c}{kT} \right] \int_1^\infty \exp \left[\frac{(n - n_c)^2}{2kT} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \right] dn \end{aligned} \quad (22)$$

ここで、 $a = \sqrt{- \frac{1}{2kT} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c}}$ と置くと、

$$\begin{aligned} \int_1^\infty \exp \left[\frac{(n - n_c)^2}{2kT} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \right] dn &= \int_1^\infty \exp \{ -(an - an_c)^2 \} dn \\ x = an - an_c, \quad dx &= adn \end{aligned} \quad (23)$$

$$\int_1^\infty \exp \{ -(an - an_c)^2 \} dn = \frac{1}{a} \int_{a(1-n_c)}^\infty \exp(-x^2) dx \cong \frac{1}{a} \int_{-\infty}^\infty \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a}$$

$$\therefore \int_{-\infty}^\infty \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$$

であるから、

$$\int_1^\infty \exp \left[\frac{(n - n_c)^2}{2kT} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \right] dn = \frac{\sqrt{\pi}}{a} = \frac{1}{\sqrt{- \frac{1}{2\pi kT} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c}}} \quad (24)$$

となる。したがって、以上から、

$$\begin{aligned}
J_s &= \frac{1}{\int_1^\infty \frac{1}{\beta_n c_n^0} dn} \cong \frac{1}{N\beta_{n_c} \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] \int_1^\infty \exp\left[-\frac{(n-n_c)^2}{2kT} \frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2}\right] dn} \\
&= N\beta_{n_c} \sqrt{-\frac{1}{2\pi kT} \frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2}} \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] \\
&= NZ\beta_{n_c} \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right]
\end{aligned} \tag{25}$$

と導かれる。ここで

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi kT} \frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2}}^{1/2} \tag{26}$$

は、Zeldovich 因子と呼ばれ、また β_{n_c} は次式にて与えられる。

$$\beta_{n_c} = n_s^* P \nu \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{kT}\right] \tag{27}$$

ΔG_D は拡散の活性化エネルギー、 n_s^* は臨界核の表面に接している母相中の原子の数、 ν は原子の振動頻度、および P は原子振動が核の方向に起こる確率と、それらの原子が表面の特定の位置にだけ付着する確率の積である。

以上から、核形成速度 J_s は、

$$\begin{aligned}
J_s &= NZ\beta_{n_c} \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] \\
&= NZn_s^* P \nu \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] \\
&= NZn_s^* P \nu \exp\left[-\frac{\Delta G_D + \Delta G_c}{kT}\right] \\
&= A \exp\left[-\frac{\Delta G_D + \Delta G_c}{kT}\right]
\end{aligned} \tag{28}$$

にて与えられ、頻度因子 A は

$$A = NZn_s^* P \nu \tag{29}$$

と定義される。

さて、潜伏期を τ としよう。この場合、核形成にはタイムラグが存在することになり、核形成速度 $J(t)$ は、

$$J(t) = J_s \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \tag{30}$$

と記述できる。しばしば、 $J(t) = J_s \exp(-\tau/t)$ と書かれる場合があるがこれは間違いである。この形では J_s が時間に依存する結果が導かれてしまう。簡単に証明してみよう。

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_n}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \beta_n c_n^0 \frac{\partial (c_n / c_n^0)}{\partial n} \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \beta_n c_n^0 \frac{1}{c_n^0} \frac{\partial c_n}{\partial n} - \beta_n c_n^0 c_n \frac{1}{(c_n^0)^2} \frac{\partial c_n^0}{\partial n} \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \beta_n \frac{\partial c_n}{\partial n} - \beta_n \frac{c_n}{c_n^0} \frac{\partial c_n^0}{\partial n} \right\} \cong \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \beta_n \frac{\partial c_n}{\partial n} \right\} \cong a \frac{\partial^2 c_n}{\partial n^2} \end{aligned}$$

と近似して、初期条件を $c_n(0) = \delta(n)$ と置くと、解析解は通常の拡散の解析解と等しいので、

$$c_n(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi at}} \exp\left(-\frac{n^2}{4at}\right)$$

となり、

$$J_n = -\beta_n c_n^0 \frac{\partial (c_n / c_n^0)}{\partial n} = a \frac{\partial c_n}{\partial n} = -a \frac{2}{2\sqrt{\pi at}} \frac{n}{4at} \exp\left(-\frac{n^2}{4at}\right) = -\frac{n}{4\sqrt{\pi a}} t^{-3/2} \exp\left(-\frac{n^2}{4at}\right)$$

が導かれ、 J_s の部分に時間依存性 $t^{-3/2}$ が現れてしまうのである。

さて、潜伏期 τ は以下のように求めることができる。

いま、核形成速度 J は、 n 座標空間における酔歩を考えていることと数式的に等しい。したがって、この n 空間上の酔歩における有効拡散距離、すなわち有効 n 変化量 δ が、 kT の熱エネルギー - に よって駆動されると考えると、

$$\begin{aligned} \Delta G_n^0 &\cong \Delta G_c + \frac{1}{2} (n - n_c)^2 \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \\ \Delta G_c - \Delta G_n^0 &= -\frac{1}{2} \{ (n_c + \delta / 2 - n_c)^2 \} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \cong kT \end{aligned} \quad (31)$$

$$\delta^2 = - \frac{8kT}{\left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c}}$$

の関係式が成立することがわかる。ここで拡散とのアナロジ - から、潜伏期 τ と δ は、 $\delta = \sqrt{2\beta_{n_c} \tau}$ の関係にあり、 τ は、

$$\tau = \frac{\delta^2}{2\beta_{n_c}} = - \frac{4kT}{\beta_{n_c} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c}} = - \frac{4kT}{n_s^* P v \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n^0}{\partial n^2} \right]_{n_c} \exp\left[-\frac{\Delta G_D}{kT}\right]} \quad (32)$$

と導かれる。ここで式(27)を用いた。

5 . 活性化状態と活性化エネルギー -

ここでは、活性化エネルギー - の概念の根本に戻り、本質的に活性化エネルギー - とはどのように考えるべきものなのかについて考察する。特に、反応速度論における活性化エネルギー - という概念と移動速度論における活性化エネルギー - 障壁という概念の類似点、相違点、関係性を明らかにしたい。

5-1 Arrhenius の式

反応速度が温度に著しく依存することは古くから知られていたが、両者の正しい関係は 1889 年に Arrhenius によって見いだされ、同時に活性化エネルギー - の概念が導入され、今日の反応速度論の基礎が確立された。

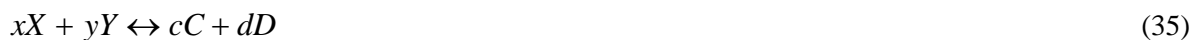
Arrhenius は多くの反応において、反応速度の温度依存性が次式に従うことを見出した。

$$\ln \left(\frac{dy}{dt} \right) = B - \frac{A}{RT} \quad (33)$$

A および B はその反応に特有な定数であり、 R は気体定数である。Arrhenius はこの式が、当時すでに知られていた化学反応の濃度平衡定数 K_c の温度依存性を与える van't Hoff の式

$$\ln K_c = B' - \frac{\Delta E}{RT} \quad (34)$$

と類似していることに着目した。 ΔE は反応熱であり、 B' はその反応に特有な定数である。濃度平衡定数 K_c は、化学平衡における質量作用の法則に基づくもので、反応の正方向の速度と逆方向の速度が等しく正味の反応速度がゼロである平衡状態において導びかれる。たとえば、



という化学反応を考えてみよう。この反応定数は、

$$K_c = \frac{c_c^c c_d^d}{c_x^x c_y^y} \quad (36)$$

にて与えられる。

化学反応における触媒作用は反応の駆動力と無関係であるにもかかわらず、反応速度に大きく影響する。このことは、反応速度を支配する根本は、反応の途中で系が通過する何らかの状態自体にあり、触媒はこの途中の状態を通過する速度に影響を及ぼすものであると考えると理解しやすい。同様に反応速度に対する温度の影響も、途中状態を通過する速度に対する温度の影響であると考えられる。

Arrhenius は反応途中にある一つの遷移状態が存在し、反応前の状態と遷移状態の間にある種の平衡が成立しているとし、またこの遷移状態にある原子または分子の濃度が反応速度に比例すると考えた。さらにその遷移状態にも従来の平衡熱力学が適用できると仮定した。したがって、反応過程は、



となり、反応速度は遷移状態(t.s.)をとっている原子または分子の濃度に比例する。この場合、

$$K_c = \frac{c_{t.s.}}{c_x^x c_y^y} \quad (38)$$

であるので、

$$\frac{dy}{dt} \propto c_{t.s.} \propto K_c \quad (39)$$

となる。

以上より、定数 A は系が遷移状態に移るために必要なエネルギー - 増分であり、このエネルギー - 増分が活性化エネルギー - と呼ばれる。

5-2 活性化エネルギー -

固体における反応のように、状態変化にともなう体積変化が小さく無視できる場合には Gibbs の自由エネルギー - は Helmholtz の自由エネルギー - によって近似できる。系の静的な状態が Helmholtz の自由エネルギー - によって表現できるので、さらにこれを拡張解釈し、系の動的な活性化状態の自由エネルギー - も同様な形式にて表現できると仮定する。すなわち、活性化自由エネルギー - を次のように記す。

$$G_{t.s.} = U_{t.s.} - TS_{t.s.} \quad (40)$$

$U_{t.s.}$ 活性化内部エネルギー - で、 $S_{t.s.}$ は活性化エントロピー - である。エネルギー - の基準は反応前の系の自由エネルギー - である。繰り返すが、これらのエネルギー - およびエントロピー - は、系の動的な活性化状態を表現している。したがって、 $U_{t.s.}$ は反応前の系の内部エネルギー - と活性化状態における系の内部エネルギー - との差である。また、 $S_{t.s.}$ は反応前の系のエントロピー - (振動および配置のエントロピー -) と活性化状態における系のエントロピー - との差である。

さて、これより、反応速度の温度依存性は内部エネルギー - のみに依存していることがわかる。($S_{t.s.}$ は温度に依存しないと仮定した。) したがって、実験的に求められる活性化エネルギー - は $G_{t.s.}$ ではなく $U_{t.s.}$ である。

5-3 Arrhenius の式の統計力学による導出

原子が反応に寄与するためには、少なくともポテンシャルエネルギー - 障壁を越えるだけのエネルギー - を与えられなければならない。熱揺動によって原子に与えられる運動エネルギー - 分布は統計力学に基づき計算することができる。

Maxwell-Boltzmann 分布に基づき、 $U_{t.s.}$ 以上のエネルギー - を有する原子数の全原子数に対する相対的割合 f は

$$f = \exp\left\{-\frac{U_{t.s.}}{kT}\right\} \quad (41)$$

にて与えられる。これは、活性化エネルギー - 以上のエネルギー - を有する原子数の割合を与えるものである。したがって、反応速度はこれに比例するはずである。

$$\frac{dy}{dt} = p\nu f = p\nu \exp\left\{-\frac{U_{t.s.}}{kT}\right\} \quad (42)$$

ν は原子が反応を試みる運動頻度で、固体では原子振動数に等しく、溶液や気体反応の場合には反応粒子の衝突の頻度に相当する。 p は原子が活性化状態にあるとき反応に必要な幾何学的条件 (空間的配置等) などの拘束条件を満足する確率で、

$$S_{t.s.} = k \ln p \quad , \quad p = \exp(S_{t.s.} / k) \quad (43)$$

の関係が存在する。したがって、

$$\frac{dy}{dt} = p v \exp\left[-\frac{U_{t.s.}}{kT}\right] = v \exp\left[-\frac{U_{t.s.}}{kT} + \frac{S_{t.s.}}{k}\right] = v \exp\left[-\frac{U_{t.s.} - TS_{t.s.}}{kT}\right] = v \exp\left[-\frac{G_{t.s.}}{kT}\right] \quad (44)$$

となる。

注意すべき点は、熱エネルギー - の平衡分布状態が、高エネルギー - を有する粒子の運動によって変化しないと仮定している点である。実際の多くの変態において、原子の移動頻度は非常に小さいので、この仮定は成立すると近似できる。もう一つの暗黙の仮定は、活性化状態における $U_{t.s.}$ 等のエネルギー - が、熱力学的状態によって定まるユニークな値を有すると仮定している点である。平衡熱力学によれば、系が平衡状態にある場合にのみ、これらの量は1価の状態関数となり得るので、この仮定は活性化状態を一つの平衡状態とみなしていることを意味するものである。

さて、以上までの活性化過程に関する議論は、全て反応速度論における議論である。問題はこれがどのように移動速度論に関係して行くかにある。特に問題となるのは、移動速度論は"場"における速度論であるので、反応速度論の立場から見れば、必ず何らかの粗視化が行われている点にある。その結果、特に原子や分子レベルの衝突に関するエントロピ - 関連項が全て自由エネルギー - 関数に繰り込まれることになる。これが、エントロピ - に起因する活性化障壁が、自由エネルギー - 場に組み込まれる原因となっているのである。したがって、原子サイズの素過程が関与する核形成のごく初期には、原子レベルの反応速度論に基づき議論しなくてはならない。