

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

1 はじめに

熱活性化過程に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というのが藤田ジレンマです. これは, 阪大名誉教授で, 本誌「金属」にも, 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, 3]. 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大材料工学科の若手研究会で, 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お話しする機会があり, 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て, 初めてその悩みの深意が理解できました. われわれの得た解である第一原理計算を用いた計算法 [4, 5] だけでなく, ここではその背景も含めて解説します.

2 藤田ジレンマ

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半径 r の球状として, そのエネルギーを表現する式,

$$\Delta F(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_V + 4\pi r^2 H_\sigma \quad (1)$$

において, 図 1 に示したように r が小さいと表面エネルギー H_σ 項が, 体積エネルギー ΔF_V 項を優越し, 成長初期には ΔF 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.

物理的には同じであるが, これ以降では半径 r の代わりにクラスターサイズ n を使って

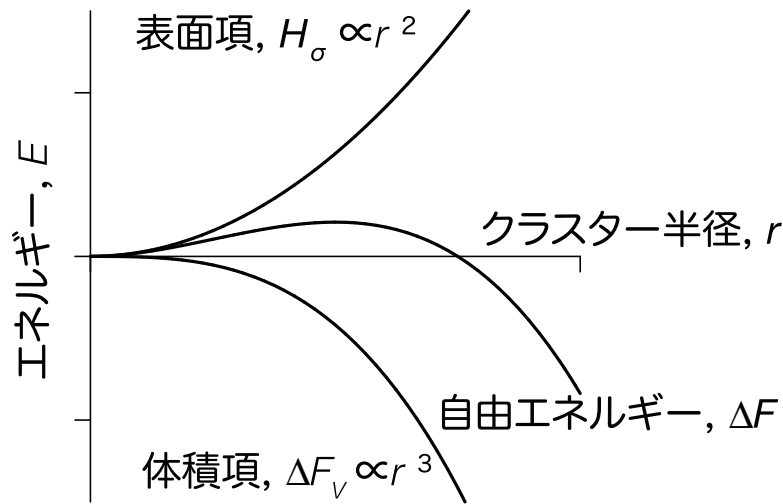


図1 核生成のクラスター半径 (r) によるエネルギー変化 (ΔF).

表現する場合がある。その時には、

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

となり、図の形状が変わるので注意願いたい。

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。彼の論文 [3] から引用すると、「第一に、表面 (界面) エネルギーの本性は、原子集団の凝集エネルギーの表面における不足分に大部分由来すると考えられる。すなわち図2に示したように、孤立した原子集団の内部の原子がまわりの原子群と十分な結合状態を持つのに対して、表面原子は結合相手が約半分しかなく、したがって相手の数が不足して結合エネルギーの下がり方が不十分であり、破線で示したこの不足分 (欠損分) を完全な結合状態からの上がり分、即ち、正の値を持つ表面エネルギーとして別個に考えているのである。通常、これを抜き出して、点線のように表面の位置に突出したエネルギー分として描くが、この山は長い曲がった矢印が示すように、破線に当たる結合状態からの立ち上がりでなくてはならない。したがって、(1) 式の第二項が第一項に優るならば、不足分が本体分を越すという矛盾になるであろう。」

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。析出の駆動力の終状態を無限に大きな析出相を持つ自由エネルギーとしていいのか。また、その際にエネルギーの基準をどう取ればいいのか。図1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。

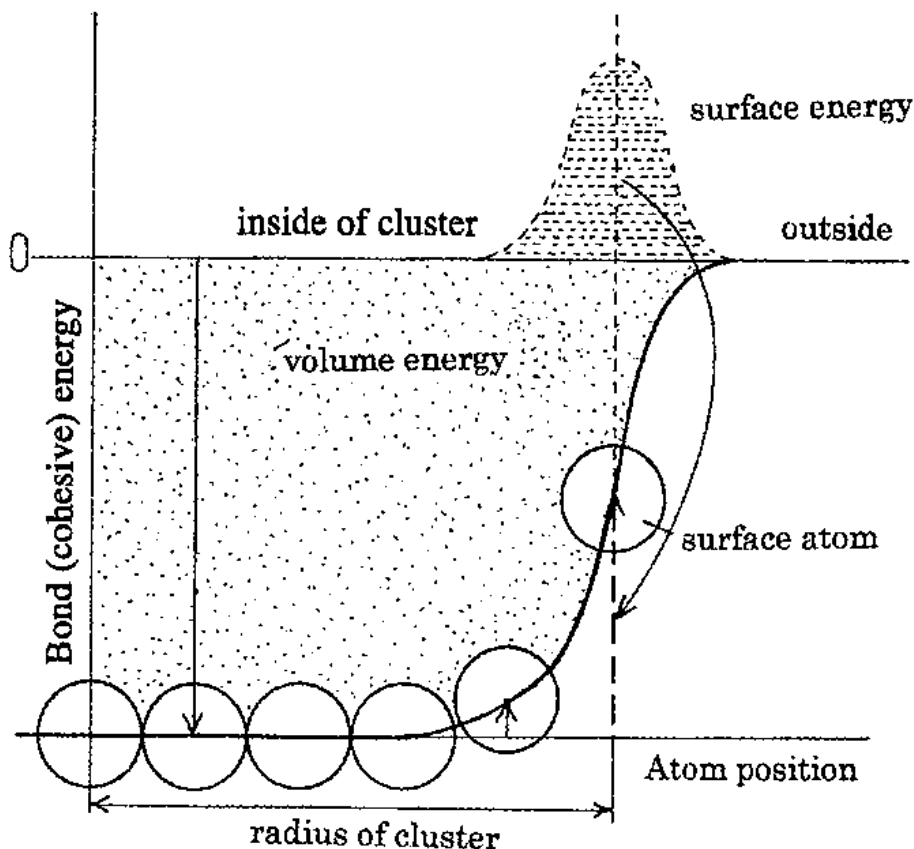


図2 析出エンブリオにおける体積エネルギーと表面エネルギーの関係.

3 なぜ古典的な核生成理論にこだわったか

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。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ておこう。

最初に取り上げるクラスターダイナミックスは、図3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 [6]。時間 t において原

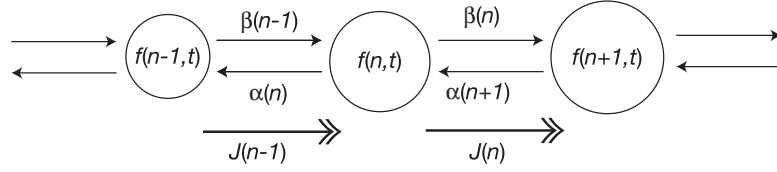


図3 クラスターの成長にともなう原子の捕獲・放出確率とフラックス.

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

$$J(n, t) = \beta(n)f(n, t) - \alpha(n+1)f(n+1, t) \quad (3)$$

となる. β は1つ1つのクラスター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 (3) 式で, $C(n)$ を平衡分布, $J(n) = 0, f(n, t) = C(n)$ として

$$\alpha(n+1) = \beta(n) \frac{C(n)}{C(n+1)} \quad (4)$$

が得られる. この平衡分布は (2) 式の $\epsilon(n)$ を用いて

$$C(n) = \exp(-\epsilon(n)/kT) \quad (5)$$

で求められる.

次は Langer 流の解析的な取り扱い [7]. (2) 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

$$\Phi_d = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\epsilon(n)}{k_B T} \right\} \quad (6)$$

で求まる. ところがこの和は (2) 式の μ が正ならば, n を大きくすると各項は 0 になるため, その和は収束して定義できるが, μ が負では和は発散する. 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、droplet model を起源とする静的な古典的核生成の自由エネルギー変化を前提としていることが理解できたと思う。

4 第一原理計算を用いた新しい計算法

4.1 新しい計算モデル

前述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、仮想的な平衡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？

析出にともなうエントロピー変化 ΔS は近似的に

$$\Delta S = k_{\text{B}}(n-1) \ln(x_0) \quad (7)$$

となると上条と福富によって見積もられた [12]。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

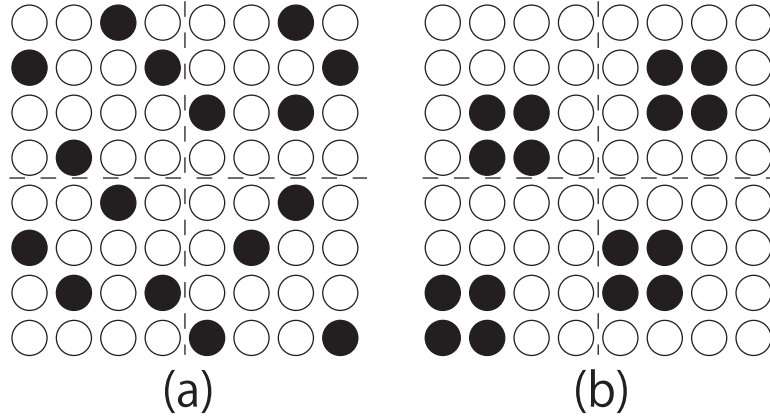


図4 カノニカル集団で考えている模式的な析出の (a) 始状態と, (b) 終状態モデル. 全ての溶質原子はそれぞれ同じサイズ (n) のクラスターを作ると考える.

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

$$W_1 = \frac{M!}{(Mx)![M(1-x)]!} \quad (8)$$

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

$$W_2 = \frac{[M(1-x) + 1]!}{[M(1-x)]!} \quad (9)$$

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

$$\Delta S_V = k_B(\ln W_2 - \ln W_1) = k_B \ln \frac{[M(1-x) + 1]!(Mx)!}{M!} \quad (10)$$

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 (7) 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.

4.2 Fe-Cu 系の第一原理計算

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 [13]. 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。ここでは、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 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。

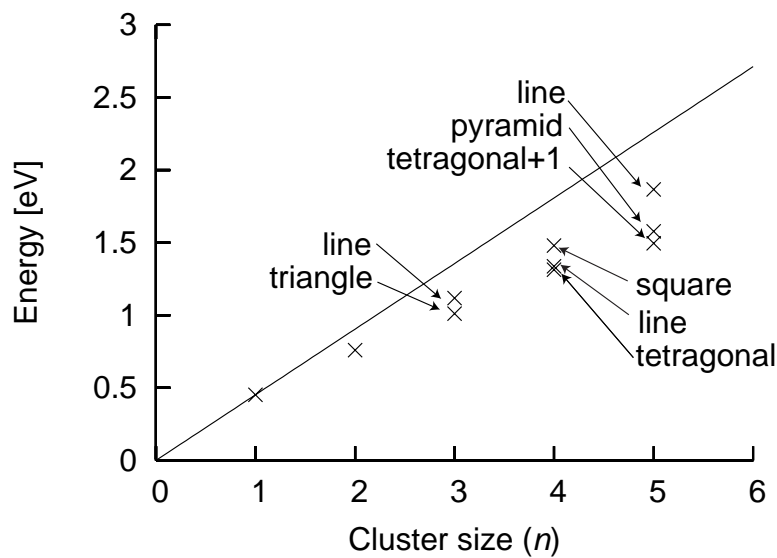


図 5 小さいクラスターのいろいろな形状に対するエネルギーの違い。

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 (7) 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、0.4-0.8eV 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 [14].

こうして、活性化の山は存在し、前述の先進的な核生成理論の根拠が崩れるわけではな

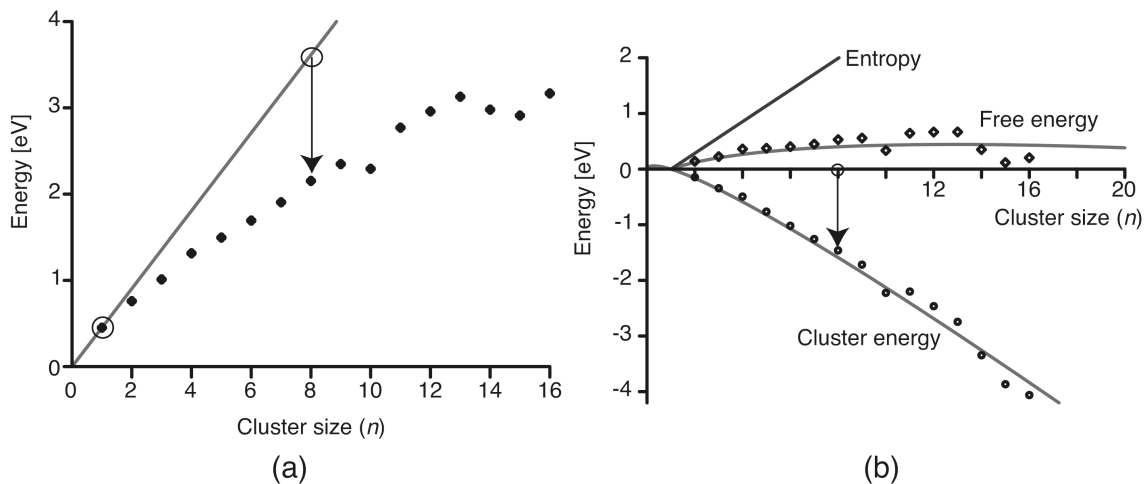


図6 (a) サイズ n のクラスターエネルギー. bcc Fe と bcc Cu を結んだ偏析極限を基準にしている. (b) サイズ n のクラスターエネルギー, エントロピーおよび自由エネルギー. クラスターエネルギーは (a) においてクラスターサイズ 1 と原点を結んだ希薄極限の値の延長から求めている. エントロピーは 1.4at%Cu, 773K に対応.

いことが確認できた. 藤田が考えていた表面エネルギーの変化は, エンタルピー項に自動的に繰り込まれ 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はない. 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.

5 事後談

「核生成の研究」を藤田研ではずっと「誰かトライしろ」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 [15]. アグネから出されている書籍 [2, 16, 17] を読みかえしていると, 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, 報告できれば幸いです.

6 謝辞

Fe-Cu の実際の研究・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 NEDO 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, 「金属物理」(アグネ, 1996).
- [3] 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), pp.143–155.
- [4] 西谷滋人, まてりあ,46(2007), 216–219.
- [5] K. Yuge, A. Seko, I. Tanaka and S.R. Nishitani, Physical Review B, 72, (2005), 174201(7 pages).
- [6] K. Binder, and D. Stauffer, Adv. Phys., 25(1976), 343–396.
- [7] J. S. Langer, Annals of Physics, 41(1967), 108–157.
- [8] R. Von Becker, Annalen der Physik, 24(1935), 719–752.
- [9] J. S. Langer, Annals of Physics, 54(1969), 258–275.
- [10] J. S. Langer and A. J. Schwartz, Phys. Rev. A 21(1980), 948–958.
- [11] R. Kampmann and R. Wagner, "Decomposition of Alloys: the Early Stages", Eds. P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner, and M. F. Ashby, (Pergamon Press, Oxford, 1984), pp.91-103.
- [12] T. Kamijo and H. Fukutomi, Phil. Mag. A, 48(1983), 685–693.
- [13] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47(1993), RC558–561.
- [14] S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Jow, Jr. Metal. Trans., 4(1973), 2371–2378.
- [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).