

# なぜ核生成理論？

## ナノテク

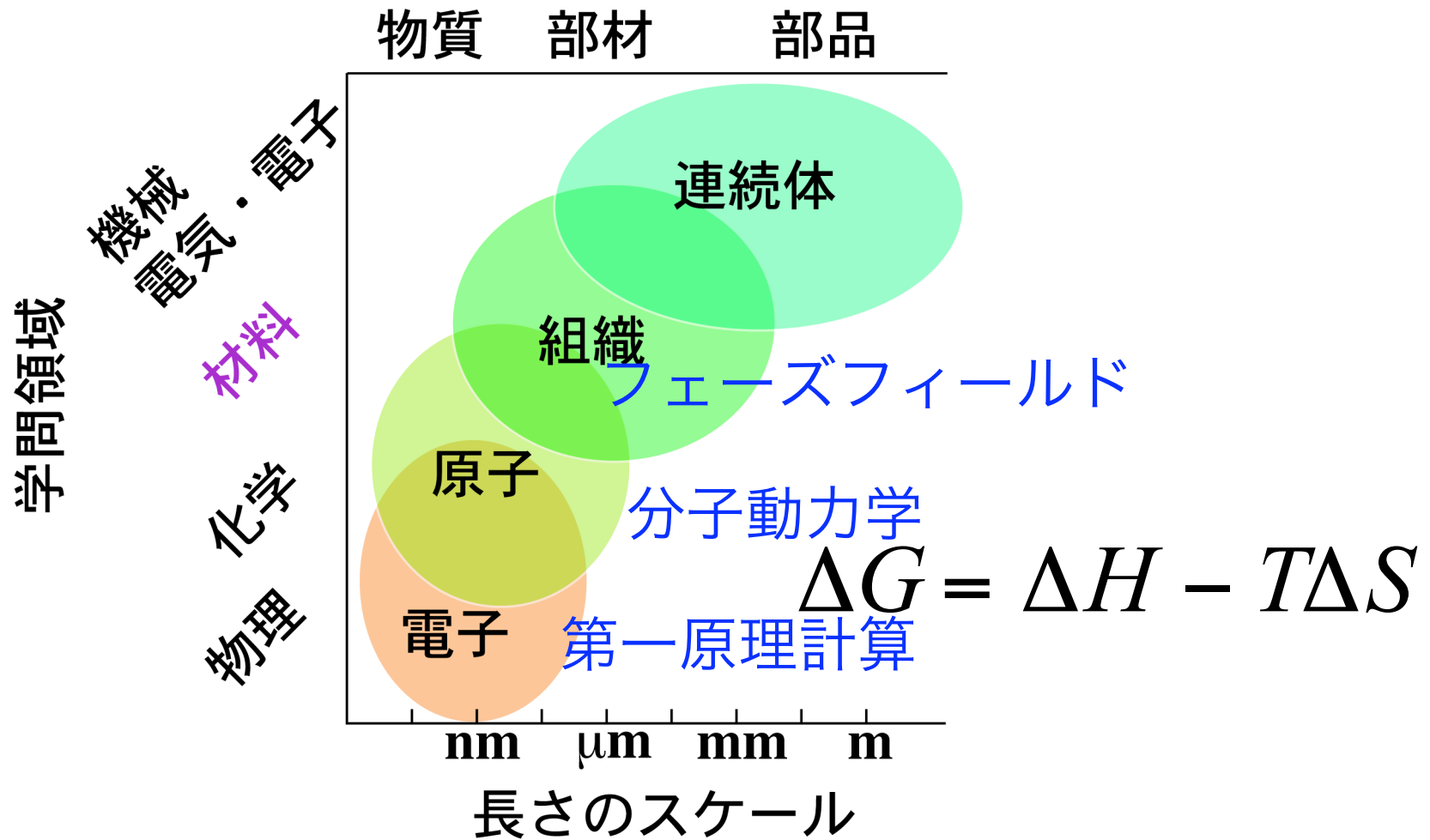
- Engines of Creation
  - The Coming Era of Nanotechnology
    - K. Eric Drexler (1986)
- ボトムアップ
  - 自己組織化(ハーケン, プリゴジン)
  - デバイス開発における半導体量子ドット
  - 自発的分子の組合せによる一次元ナノ構造
- トップダウン

# 物理学会領域10シンポジウム 2003年9月22日

## 「自己組織化によるナノ構造材料形成に向けたマルチスケールの視点」

- はじめに (京大工・西谷滋人)
- 半導体量子ドットの自己形成とその物性 (東大生産研・荒川泰彦)
- 分子ボトムアップによる一次元ナノ構造の創製 $\mu$ 脂質ナノチューブ系を中心に (産総研・清水敏美)
- 自己組織化のシミュレーションにおける課題 (産総研・寺倉清之)
- Phase-field法を利用した自己組織形成過程の計算と将来展望 (物材機構・小山敏幸)
- 組織形成シミュレーションの課題 (早稲田理工・齊藤良行)
- 第一原理計算による計算機シミュレーション用相互作用パラメータモデルの構築：内部エネルギーのクラスター展開 (静大工・星野 敏春)
- 第一原理分子動力学法による相転移現象のシミュレーション (東大工・森下徹也)

# 他のシミュレーションとの対比



# 他のシミュレーションとの対比

振動効果の見積もり

ハイブリッド

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

pair

BOP

ab-initio

dynamics (MD, MC)

statistics

速い

易い(誰でも出来る)

上手い(信頼できる)

鉄鋼協会自主フォーラム

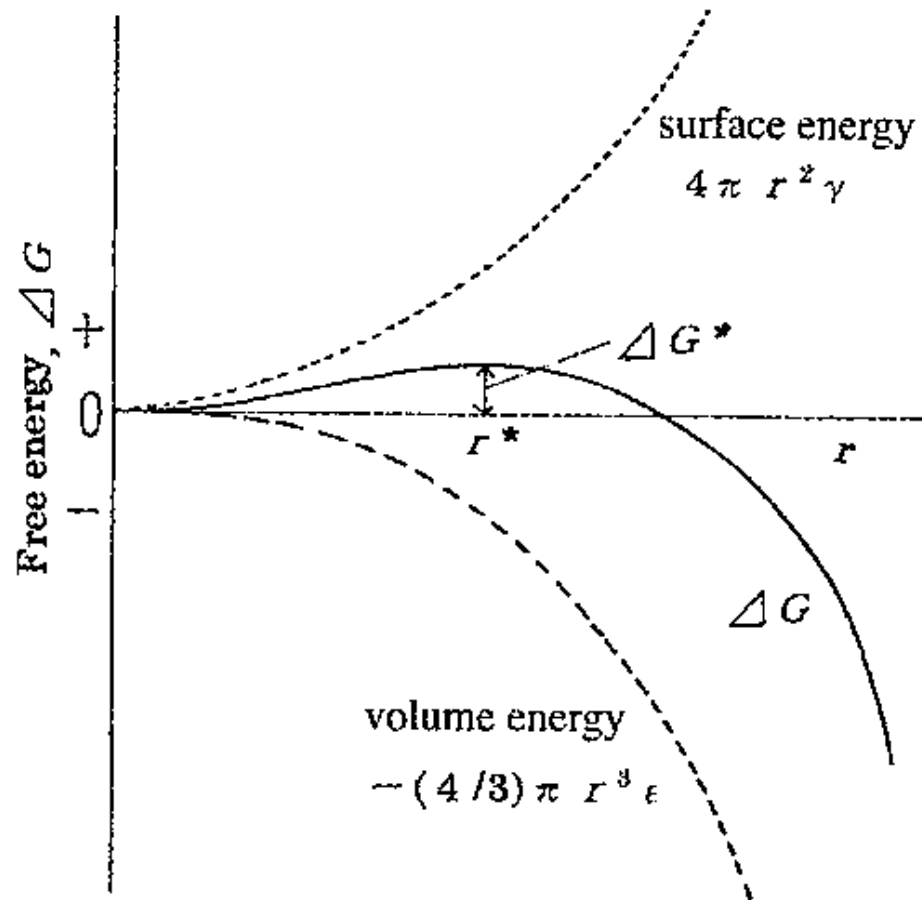
7/1/04, 九州大学

# 第一原理計算による組織 制御シミュレーション

西谷滋人

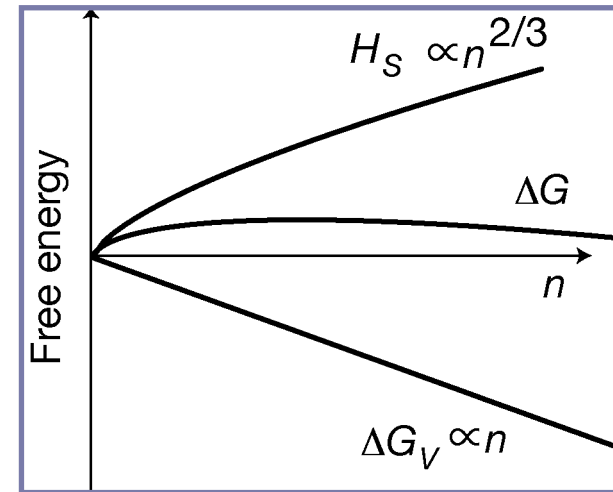
関西学院大学 情報科学

# 核生成の自由エネルギー変化

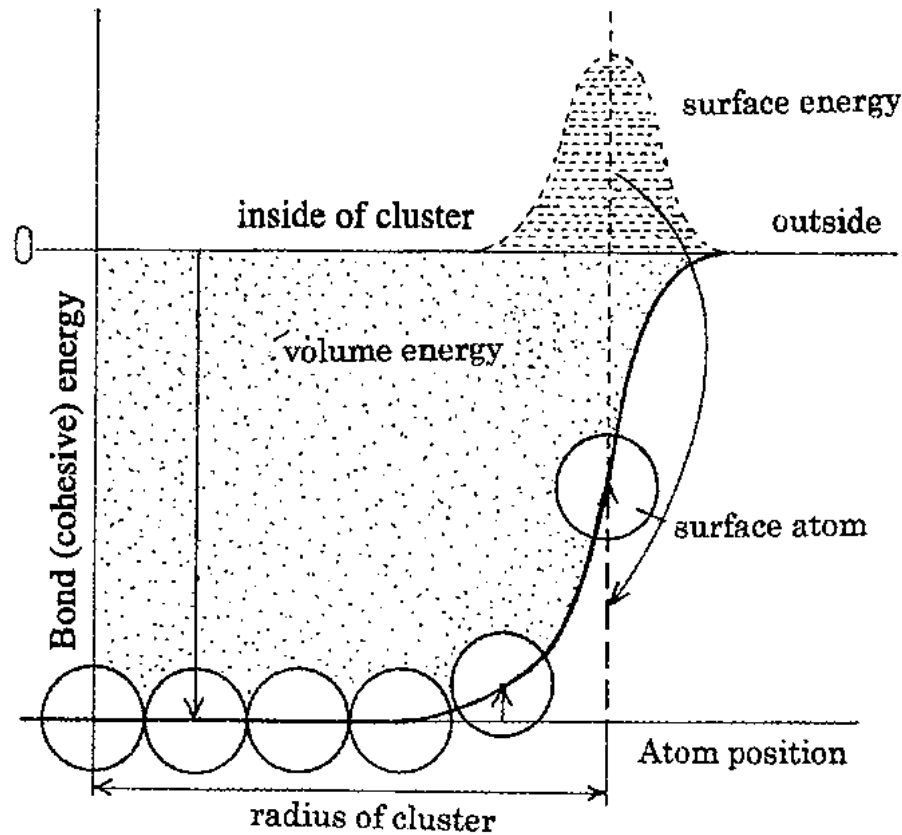


# 各種反応の臨界半径と活性化エネルギー

|                  | 半径[A] | 個数   | 活性化エネルギー[eV] |
|------------------|-------|------|--------------|
| 凝固<br>(Chalmers) | 13    | 数100 | 7.7          |
| 水蒸気              | 9     | ~100 | 1.5          |
| 析出<br>(藤田)       | 6     | ~10  | 2.8(?)       |



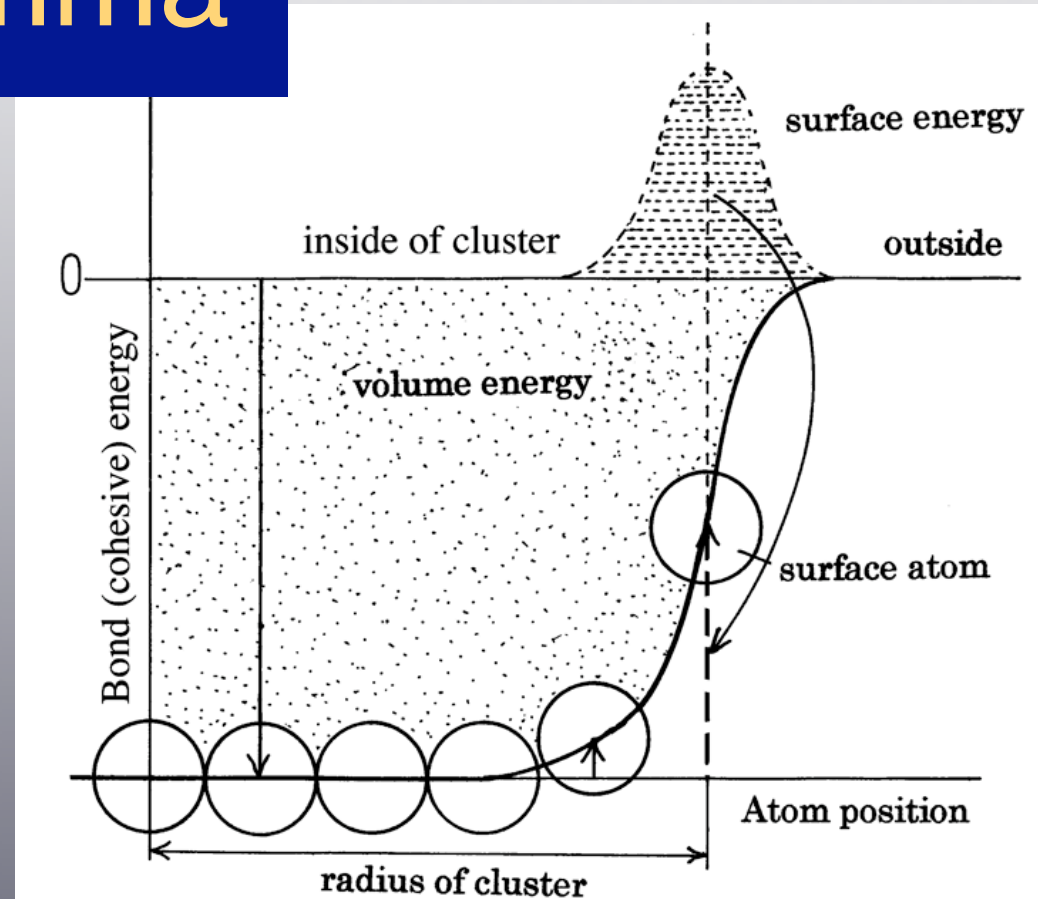
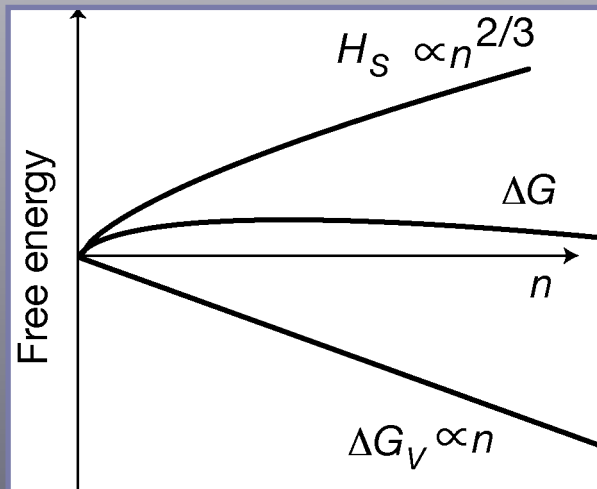
# 表面エネルギーの概念図





# Fujita's dilemma

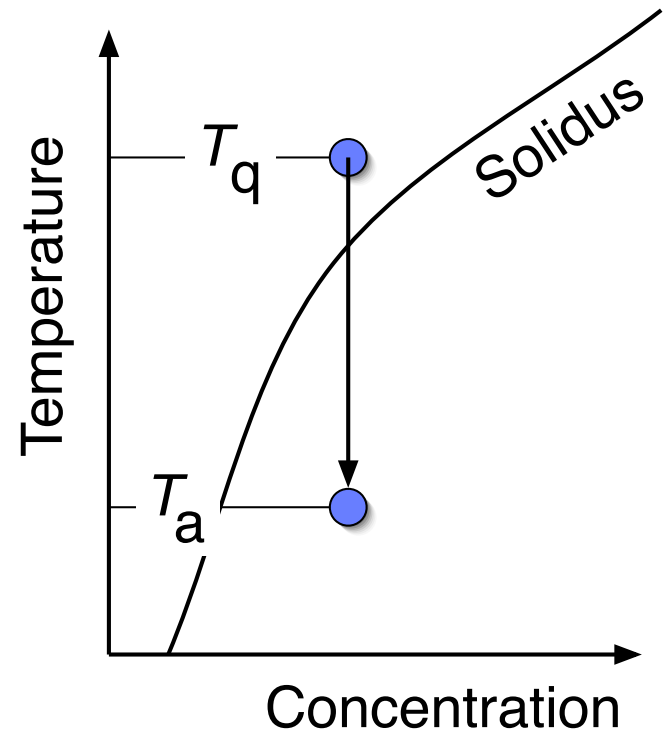
$r$  が小さいところでは、  
欠損分が全体分を凌駕する  
という矛盾をはらんでいる。



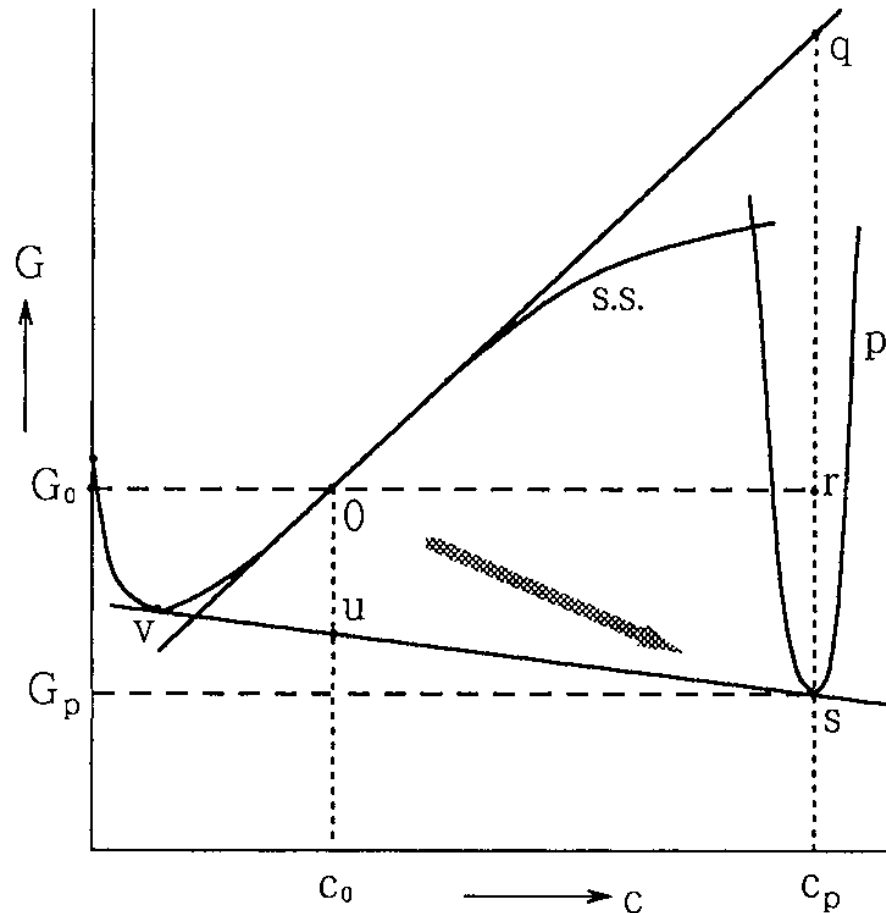
# 析出過程

$$\Delta F = \Delta H(\mathbf{r}_q) - T_a \Delta S(\mathbf{r}_q)$$

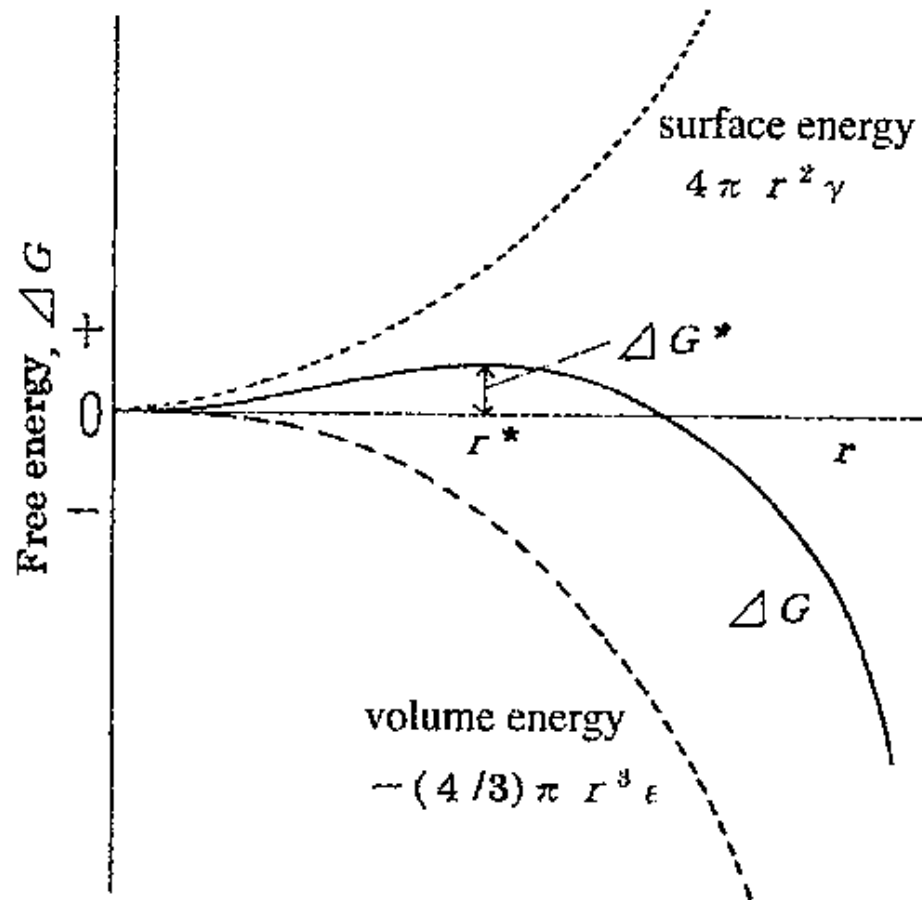
$\mathbf{r}_q$  : configuration at  $T_q$



# 析出の駆動力

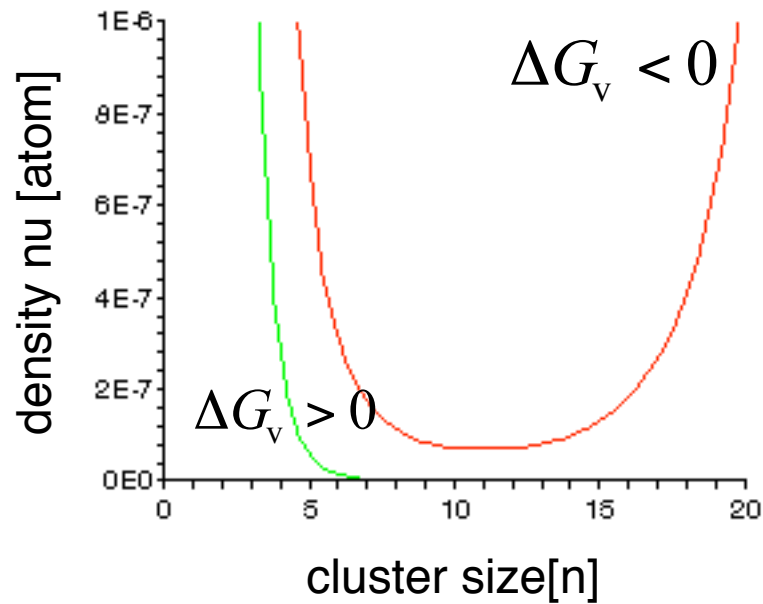


# 核生成の自由エネルギー変化

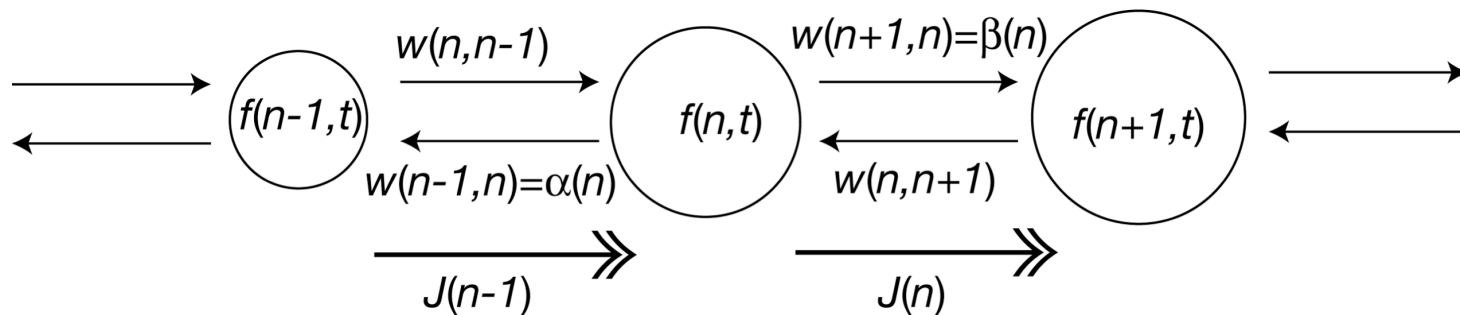


# Langer(Fisher)の理論

$$\Omega(\Delta G_v) = \sum_{n=1}^{\infty} \nu(n) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta F(n)}{kT}\right)$$



# Binder-Stauffer



$$\alpha(n+1) = \beta(n) \frac{v(n)}{v(n+1)}$$

$$v(n) \propto \exp\left(-\frac{\Delta F(n)}{kT}\right)$$

# 第一原理計算を用いた整合析出核の自由エネルギーの精密計算

- 何を計算するか
- Fe-Cu系での計算結果
  - 2元系, -Ni 3元系, 空孔
  - 新しい計算法の原理
- 他のシミュレーションとの対比
  - Phase field, multiscale手法

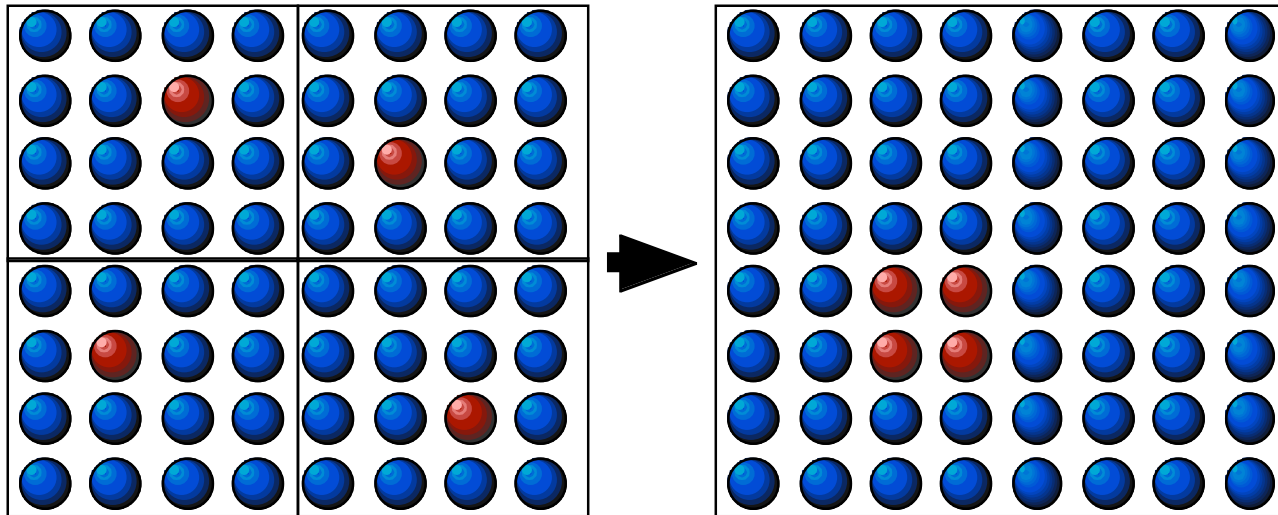
# 新しい計算法の 簡単な原理



# Illustration of precipitation

*Initial state*

*Final state*



$$n \times \begin{aligned} H &= H(\text{dilution limit}) \\ S &= k_B \ln(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H &= H(n - \text{cluster}) \\ S &= k_B \ln(x) \end{aligned}$$

# Fe-Cu系での 計算結果

- Fe-Cu 2元系(non-relax)
- 3元系への拡張
  - Fe-Cu-Ni, 空孔

# Fe-Cu<sub>2</sub>元系の結果



# Calculation details

◆ *ab initio* Code: *Vienna Ab-initio Simulation Package*

◆ Plane wave, Ultra soft pseudo-potential, GGA, and spin polarized

◆ Fe-Cu system

◆ Strain energy

◆ bcc-Fe 2.867Å

◆ bcc-Cu 2.900Å

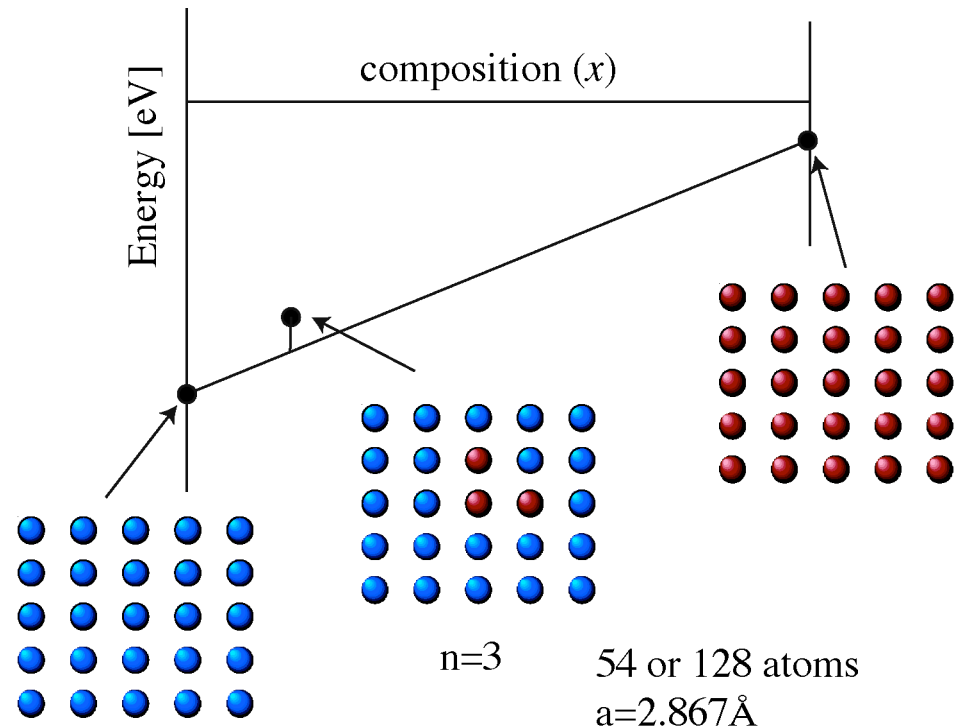
◆ 0.02eV/atom

◆ Neglect.

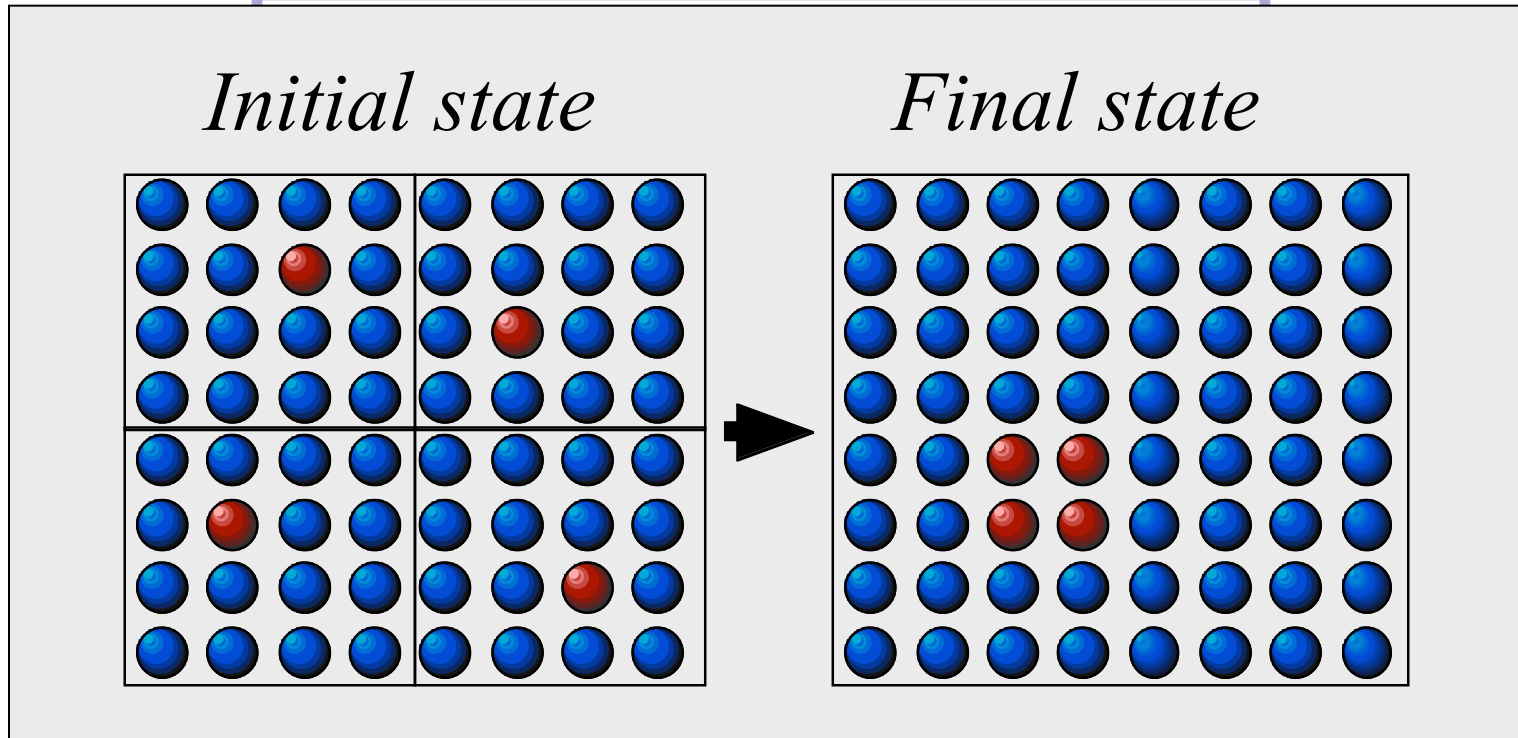
◆ Cluster energy

◆ Replace some Fe with Cu.

◆ Include Cu-Cu bonds and Cu-Fe interface bonds.

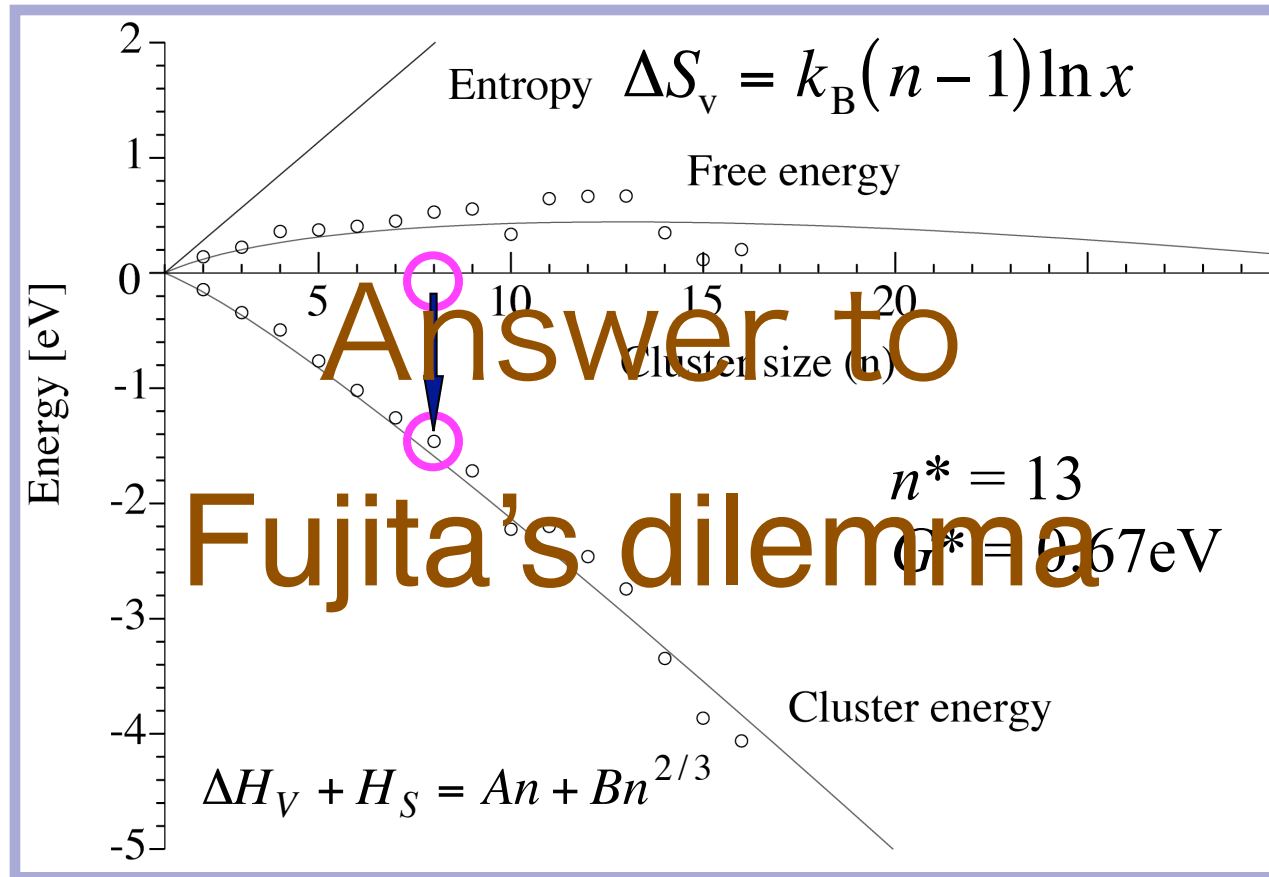


# Cluster energy



- Enthalpy change should be measured from dilution limit.

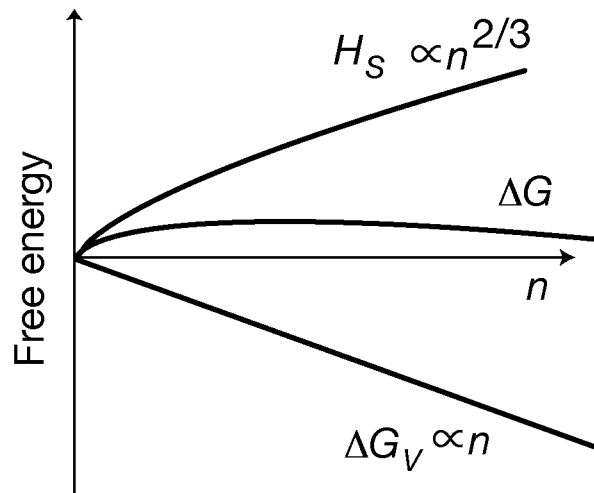
# Cluster free energy



- Entropy term is estimated at 1.4at%Cu, 773K.

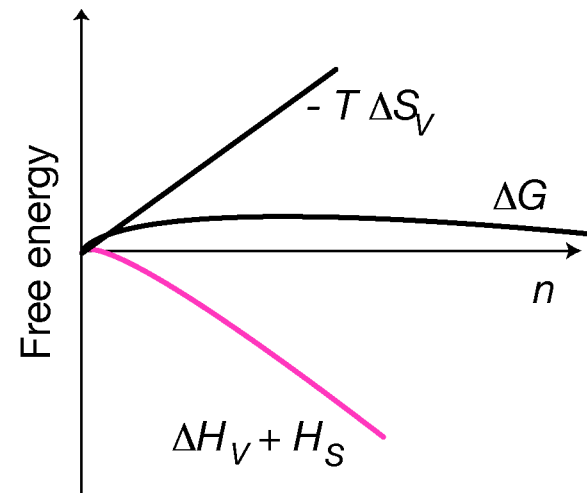
# Basic idea

## Classical treatment



$$\begin{aligned} \Delta G(n) &= \Delta G_v + H_s \\ &= \Delta H_v - T \Delta S_v + H_s \\ &= \Delta H_v + H_s - T \Delta S_v \end{aligned}$$

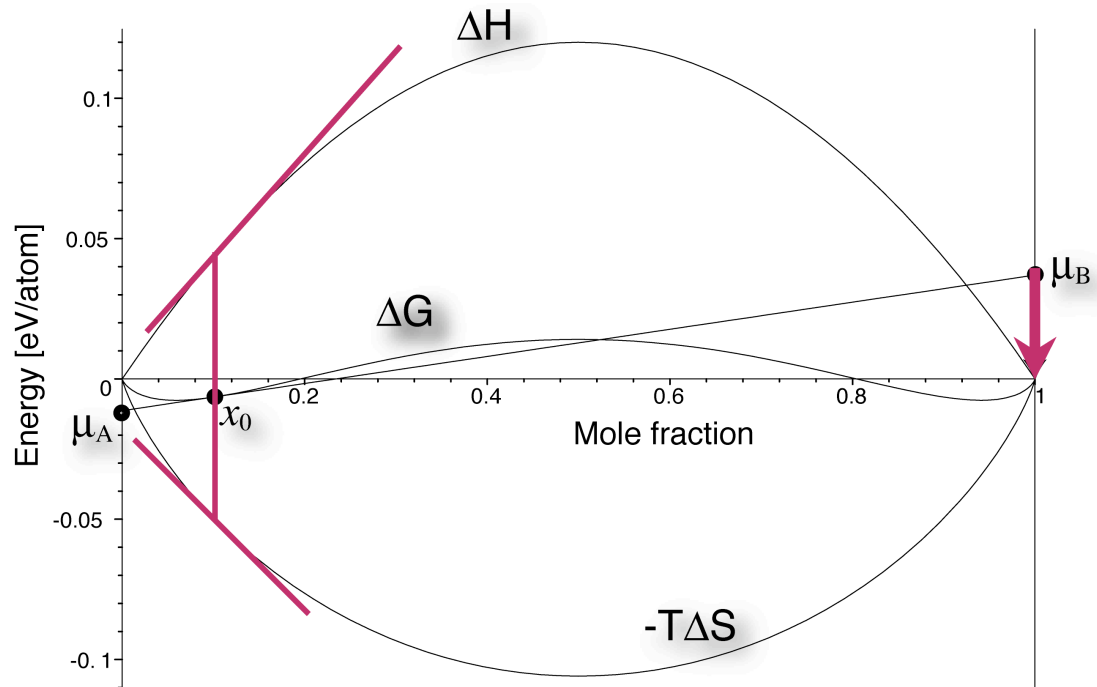
## New treatment



$$\Delta S_v \sim k_B (n-1) \ln(x)$$

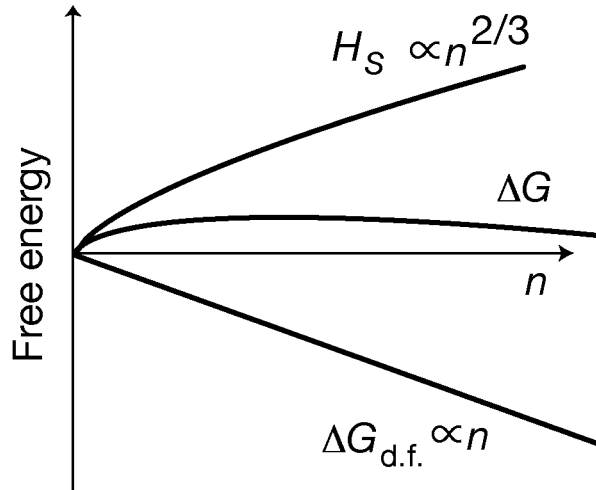
T. Kamijo and H. Fukutomi,  
Phil. Mag. A, **48**(1983), 685.

# Driving force





# New grouping of energies

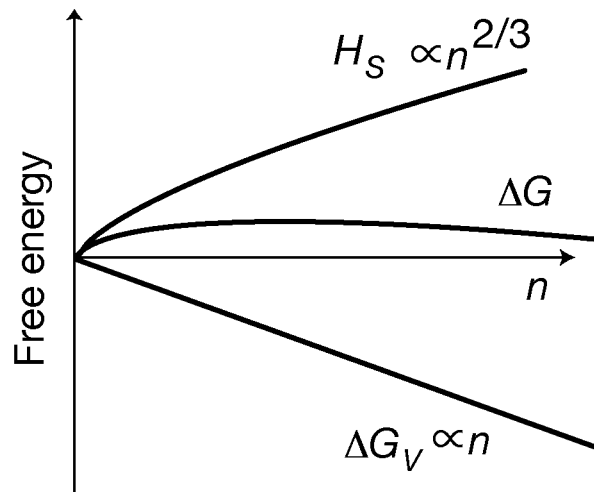


$$\Delta G_{d.f.} = -\Delta G$$

$$\Delta G \propto n$$

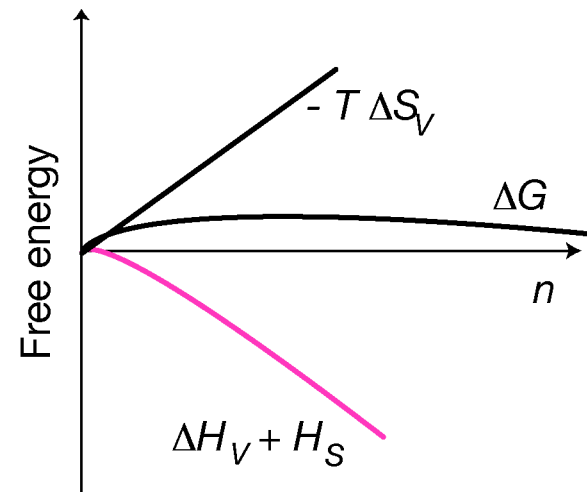
# Basic idea

## Classical treatment



$$\begin{aligned} \Delta G(n) &= \Delta G_v + H_s \\ &= \Delta H_v - T \Delta S_v + H_s \\ &= \Delta H_v + H_s - T \Delta S_v \end{aligned}$$

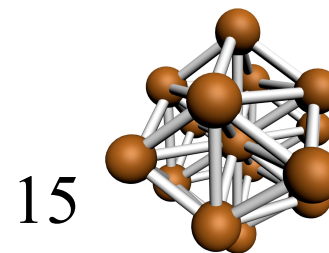
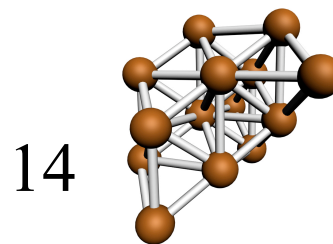
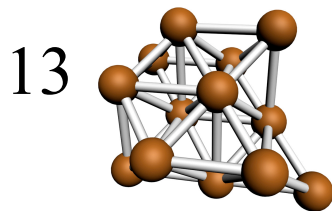
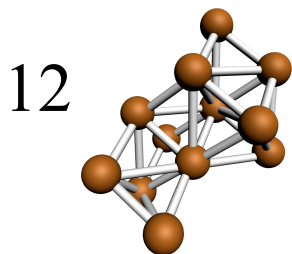
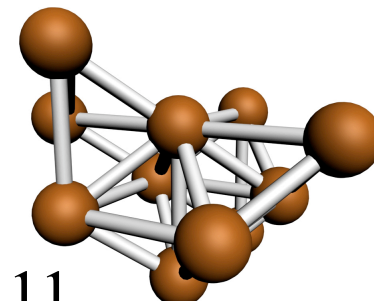
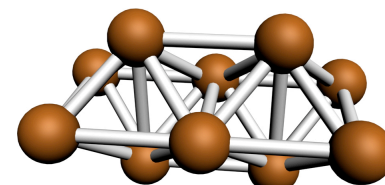
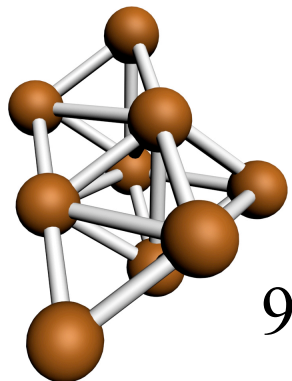
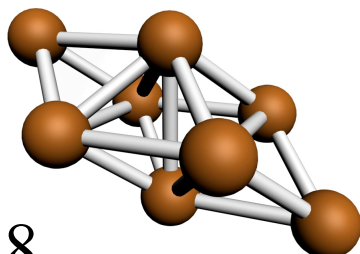
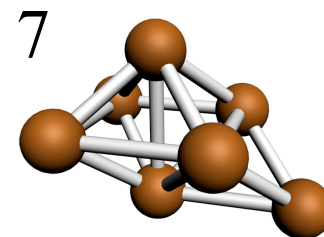
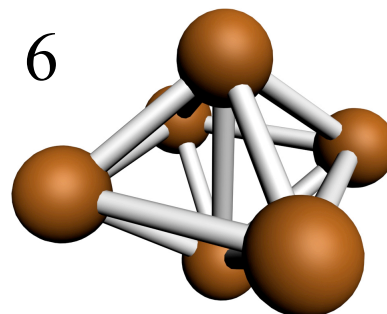
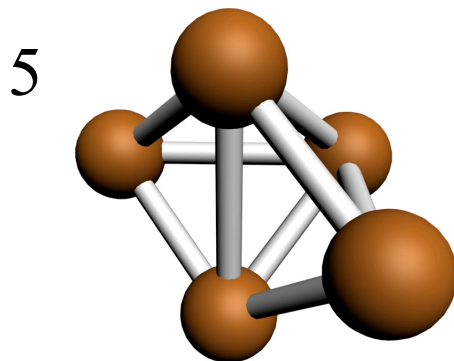
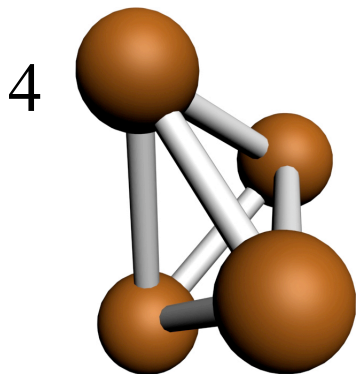
## New treatment



$$\Delta S_v \sim k_B (n-1) \ln(x)$$

T. Kamijo and H. Fukutomi,  
Phil. Mag. A, **48**(1983), 685.

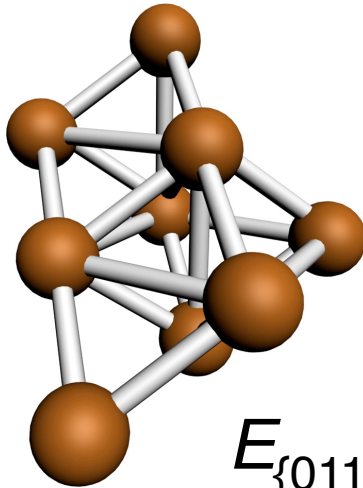
# Cluster configurations



# Cluster energy ( $n = 9$ )

$$E_{\text{cluster}} = 2.35 \text{ eV}$$

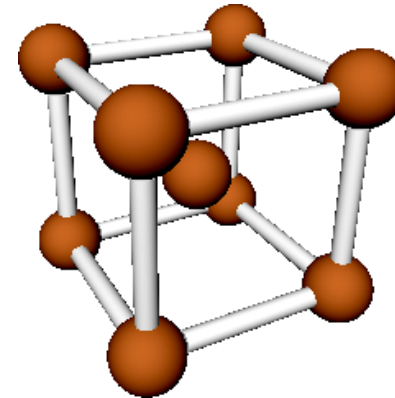
$$E_{\text{cluster}} = 2.97 \text{ eV}$$



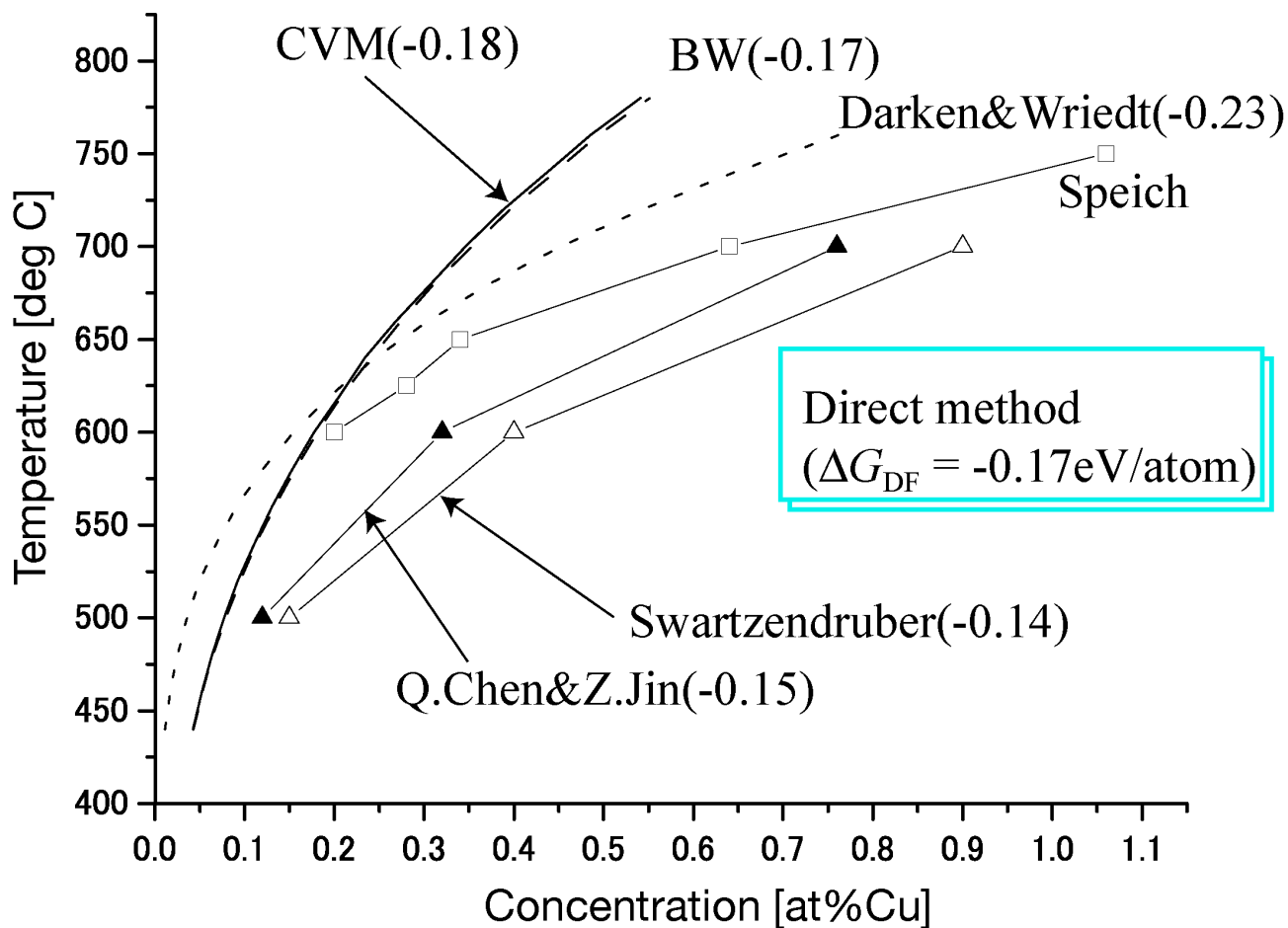
$$E_{\{011\}} = 0.24 \text{ J/m}^2$$

$$E_{\{111\}} = 0.38 \text{ J/m}^2$$

$$E_{\{001\}} = 0.60 \text{ J/m}^2$$



# Compare (Phase diagram)



# 計算で得られた主な知見

- エントロピーロスの重要性
- 界面エネルギー
  - 界面エネルギーは最低エネルギーの和
- 第三元素添加の影響
  - Niは界面に分布しエネルギーを下げる.
- 空孔の影響
  - クラスタ内部に取り込まれる.

# ニューマテリアル・デザインで 目指したもの

- 難しい数学・計算や，単なる知識はコンピュータが請け負ってくれる。
  - WEB, 電子辞書, Maple
- 見えないものを視る
  - 電子, 熱
  - エレクトロン, フォノン
  - 量子力学, 熱統計力学