古典核生成理論

Classical Nucleation Theory

伊 藤 正 行 *

Masayuki ITOH

Key words : Homogeneous Nucleation, Ion Nucleation, Binary Homogeneous Nucleation

1. はじめに

仕事に疲れた体で湯舟につかり風呂場の窓ガラスをみると、湯舟から立ち上がった湯気がガラスをくもらせたかと思うと次第に大きな液滴となり、一筋の流れとなってガラスの上を流れ落ちる。このような光景は、誰もが経験したことであろう。この現象は「湿度の高い風呂などでは水蒸気が集まって水滴を作るのである」と言ってしまうと誤解を受けかねないが、要するに原子・分子から一定の条件下で水滴のような集合体が形成され、その集合体が安定に存在するにいたる一定の相転移プロセスがあることを示している。一般にこのような相転移過程を核生成と呼ぶ。

近年、微粒子工学の隆盛に伴って核生成に関する関心が高まってきたが、狭義の意味での核生成とは上記で述べたことから分かるように粒子生成における第1ステップであり、それに続く凝縮・凝集成長と切り離して考えるべきものではない。しかしながら、これらの過程を同時に論ずることは初学者にとって事態を複雑にするばかりか物の本質を見失わせる恐れもある。この解説ではあえて他の二つの過程（凝集と凝縮）との相互作用には言及せずに核生成理論、とくにいわゆる古典均一核生成理論の基礎を簡単に述べてみたい。

2. 古典核生成の基本概念

2.1 粒子表面の蒸気圧と Kelvin 方程式

霧吹きで水滴を作ったとき、そのような水滴はすぐに蒸発して消え去るが雨滴などのように比較的大きな液滴はなかなか蒸発しない。このような現象は直感的にはなかなか理解しがたいことであるが、この過程そのものは熱力学的に半径 r_c の液滴に関する次の有名な Gibbs-Tomson の式（Kelvin 方程式）で簡単に説明できる。

$$kT \ln(p_i/p_{i\infty}) = 2\sigma v_l / r_c \quad (1)$$

ここで、 k 、 T は Boltzmann 定数、絶対温度を、 p_i 、 $p_{i\infty}$ 、 σ は、液相における分子容 v_l の分子の液滴表面蒸気圧、同バルク表面の蒸気圧、および液滴の表面張力をそれぞれ表す。つまり粒径が小さくなればなるほど液滴表面の蒸気圧は高くなる必要があり、急速に蒸発することがこれより分かる。このように粒子は小さくなればなるほど安定に存在できる確率が低くなる。

ところで、核生成が起きる粒径を臨界径といっているが、一般に臨界径は1nmより大きくなることはほとんどない。この値を式(1)に代入すればただちにわかることであるが、通常の過飽和状態程度では1nmの粒子が安定に存在することは非常に難しい。さらに臨界径以下の粒子が存在するなど考えること自体が非常に不思議である。ましてや、自発的に核生成が起きるなどとは論外であろう。それでは、どのような物理過程のもとに粒子は臨界径以下の粒径から核生成過程を経て成長していくのであろうか。

2.2 核生成とゆらぎの理論

Einstein によれば、自然界至るところにエントロピーのゆらぎ ΔS があり、そのゆらぎの存在確率 P_r は

$$P_r \approx \exp(\Delta S/k) \quad (2)$$

1998年3月24日受付

*同志社大学工学部物質化学工学科

(〒610-0321 京都府京田辺市多々羅郡谷1-3)

TEL. 0774-65-6563

<著者紹介>

1974年京都大学工学部衛生工学科卒、76年同大学院工学研究科修了。同年京都大学原子エネルギー研究所助手、同志社大学助教授を経て、現在、同志社大学工学部物質化学工学科教授（京大工博）。〔専門〕エアロゾル物理、PCSをはじめとしたレーザー光散乱、大気環境などの研究に従事。近年はナノ粒子の生成、物性、その特性を用いた応用研究に従事。

で表される。さて、気体分子が n 個集まって、集合体 (n 量体: 粒子) をたまたま作ったとしよう。そのとき、当然ながらエントロピーは低下するが、それを集合体を作るときに使われたエネルギー ΔG (これを生成自由エネルギーと呼ぶ) でもって置き換えることができる。当然ながら符号は逆になるので式 (2) は

$$P_r \approx \exp(-\Delta G/kT) \quad (3)$$

と書き直すことができる。このように Einstein のゆらぎの理論によれば、たとえわずかであっても臨界径以下の粒子の存在する確率もあるということが分かる。つまり、同種の n 個の原子あるいは分子からできている粒子の濃度を $C(n)$ 、原子・分子の濃度を $C(1)$ とすると、それらの間には

$$C(n) = C(1) \exp(-\Delta G/kT) \quad (4)$$

の関係がある。これらは、Volmer と Weber ら (1926)、および Farkas (1927) の液滴モデルに用いられた関係であるが、この液滴モデルは、Becker と Doering ら (1935)、さらには Volmer (1929, 1939) によってさらに洗練された形に改良された。また、式 (4) に示したような関係は、いわゆる質量作用の法則によっても導きうるが、これは Frenkel (1939, 1946) によって行われた。さらに、式 (3) と (4) を組み合わせ、それを速度論的に考えると ($n-1$) 量体から n 量体ができる速度は

$$J = ZC(1)\beta \exp(-\Delta G/kT) \quad (5)$$

で表わすことができる。ここで Z は後にのべる Zelidovich ファクター、 β は n 量体の表面 $S(n)$ への衝突率である (以下では、このような n 量体を n -embryo と呼ぶことにする)。

2.3 核生成の速度式

前節で述べたように、核生成の機構は一般的に $n=1$ から $n=n_c$ までの embryo が式 (3) に従った存在確率で平衡分布状態にあるというモデルに基づいて考えられているが、式 (5) をもう少し詳しく考えてみよう。ある容器中での n -embryo のポピュレーションバランスの式は

$$\frac{\partial C(n)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[\beta S(n) C_0(n) \frac{\partial [C(n)/C_0(n)]}{\partial n} \right] \quad (6)$$

になる。ここで、 $C_0(n)$ は n -embryo の平衡分布である。式 (6) の大括弧の中は一種の速度式であり、 $D = \beta S(n)$ と書くとその速度 J は

$$J = -DC_0 \frac{\partial (C/C_0)}{\partial n} \quad (7)$$

となる。一方、核生成における臨界点 n^* の自由エネルギー $\Delta G(n^*)$ の振る舞いは、それをテーラー展開することによって特性を明確にすることができる。すなわち、

$$\Delta G \cong \Delta G(n^*) + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right\}_{n^*} (n - n^*)^2. \quad (8)$$

この第2項は臨界点近傍での生成自由エネルギー変化の程度を示す。

C_s を定常状態における embryo のサイズ分布、 J_s を定常状態における生成速度とすると、次の境界条件

$$C_s/C_0 = 1 \quad (n=1)$$

$$C_s/C_0 = 0 \quad (n \rightarrow \infty: \text{Szilard boundary condition})$$

を用いて式 (7) を積分すると

$$J_s = 1 / \int_1^\infty \left\{ dn / D^* C(1) \exp \left[-\Delta G(n^*) - \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right\}_{n^*} (n - n^*)^2 \right] \right\} \quad (9)$$

を得るが、これは積分計算を行うことによって

$$J_s = ZD^*C_0(n^*) \quad (10)$$

と近似できる。ここで、 Z は先に述べた Zelidovich ファクターであるが、式 (9) より具体的に

$$Z = \sqrt{\frac{1}{2\pi kT} \left\{ \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right\}_{n^*}} = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial^2 \ln C_0(n)}{\partial n^2} \right\}_{n^*}} \quad (11)$$

で定義される。これらをまとめると、核生成速度 J_s は具体的に次のように表せる。

$$J_s = ZS(n^*)C(1) \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp \left(-\frac{\Delta G}{kT} \right) \quad (12)$$

ただし、 m , p はそれぞれ対象となる原子・分子の質量および分圧である。

これで核生成速度の式は求まったが、肝心の核の生成自由エネルギー ΔG についての説明が何もない。以下では ΔG の具体的な形について述べる。

3. 均一核生成

熱力学的には n -embryo の自由エネルギー G_l は、

Fig. 1 Free energy difference in embryo formation process of homogenous nucleation

それを構成する分子（液体，気体）の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_l ， μ_g ，その液体の表面張力を σ ，粒子の半径を r とすると

$$G_l = n\mu_l + 4\pi r^2\sigma \quad (13)$$

であらわされる。一方，同数の気体分子の自由エネルギー G_g は

$$G_g = n\mu_g \quad (14)$$

であるから，均一系における n -embryo の生成に要した自由エネルギー ΔG は

$$\Delta G = n(\mu_l - \mu_g) + 4\pi r^2\sigma \quad (15)$$

となる。ところで，以前に述べた液体分子の分子容 v_l を用いると，上式はつぎのように体積に関連したエネルギー項と表面エネルギーに関連した項に分解することができる。

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}r^3\frac{\mu_g - \mu_l}{v_l} + 4\pi r^2\sigma \quad (16)$$

Fig. 1 に示したように，過飽和状態では r が大きくなるにつれて体積エネルギーの減少が表面エネルギーの増加を上回るようになり，ある粒径 $2r^*$ をもって ΔG は極大値を持つ。これが核生成における臨界点で，この大きさの核を臨界核という。また，この式で表される核生成を均一核生成 (homogeneous nucleation) という。この大きさは臨界点が熱力学的な準安定状態であることを考慮すると，式 (16) の極値を計算することによって次のように求まる。

$$r^* = \frac{2\sigma}{(\mu_g - \mu_l)/v_l} \quad (17)$$

また，臨界エネルギーは

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi\sigma r^{*2} \quad (18)$$

となる。しかしながら，Einstein のゆらぎの理論から分かるように，適当な大きさ以下の r^* でなければ現実的な核生成速度は得られない。このことには十分注意するが必要である。たとえば，水分子の均一核生成では過飽和度 4.3 以上にならなければ現実的な速度での核生成はみられない。いずれにしてもここで求めた臨界半径 r^* を用いることによって，先に述べた均一核生成における速度式はつぎのように，より具体的に表すことができる。

$$J_s = \sqrt{\frac{1}{2\pi kT} \left[\frac{\partial^2 (4\pi\sigma r^{*2}/3)}{\partial r^2} \right]_{r^*}} \times \frac{4\pi r^{*2}p}{\sqrt{2\pi mkT}} C(1) \exp\left(-\frac{4\pi r^{*2}\sigma}{3kT}\right) \quad (19)$$

4. イオン核生成

イオン核生成の歴史は古く，Wilson の霧箱などでもイオン核生成が利用され，近年は環境問題との関連で再び注目を浴びてきている。実際，大気中で生じる核生成現象はその大部分がイオン上への核生成（いわゆるイオン誘起核生成）か，大気中の塵を核とした不均一核生成である。不均一核生成は，核粒子表面の初期濡れ特性の問題以外は核粒子の大きさが核生成の臨界半径 r^* より大きければ単なる凝縮過程と変わらず，それ以下の場合も生成自由エネルギーを $\Delta G = \Delta G(r^*) - \Delta G(r_{ip})$ と変換すればよい（ただし， r_{ip} は核粒子の半径である）ので，これについては本稿ではこれ以上言及しない。

一方，イオン核生成における ΔG は，厳密に考えるとそれほど単純には求まらない。均一核生成の場合も，マクロな量である表面張力がナノオーダーの系に適用可能であるのか否かの問題は依然残っているが，イオン核生成の場合は静電場における分子・原子の配位構造が関連するため，さらに複雑な状況となる。イオン核生成を古典熱力学に基づいて解説するのが本節の目的であるが，イオン核生成では水和のようなイオン周りの分子の配置，イオンの大きさ，親和特性が embryo の自由エネルギーに大きな影響を与えるために，熱力学のみでそれを完全に記述することはできない。しかしながら，それらを量子統計力学の観点から解説することは本稿の範囲を大幅に超えるので，以下

Fig. 2 Perspective projection of the free energy surface for binary homogeneous nucleation

では必要なところで注意を喚起するのみにとどめた。

イオンが核の中心に存在することにより誘起される電場を $\mathbf{E}$ とし、核中での電束密度を $\mathbf{D}$ とする。一般に、体積 δv での自由エネルギー δF は

$$\delta F = \frac{1}{2} \iiint_v \mathbf{E} \delta \mathbf{D} \, dv \quad (20)$$

で与えられるから、電荷 q 、半径 r_0 のイオンのまわりに誘電率 ϵ の物質を付け、半径 r_e の核を作ることによる静電エネルギーの変化は

$$\begin{aligned} \Delta F &= -\frac{1}{2} \iiint_v \mathbf{E} \delta \mathbf{D}(\epsilon_a) \, dv + \frac{1}{2} \iiint_v \mathbf{E} \delta \mathbf{D}(\epsilon) \, dv \\ &= -\frac{1}{2} \left[\int_{r_0}^{r_e} \frac{q^2}{(4\pi r)^2} \left(\frac{1}{\epsilon_a} - \frac{1}{\epsilon} \right) 4\pi r^2 dr \right] \\ &= \frac{q^2}{8\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (\text{SI unit}) \\ &= \frac{q^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (\text{cgs unit}) \end{aligned} \quad (21)$$

であたえられる（以下、過去の文献との対応をとるためにすべて cgs 単位系を用いる）。また、空気の誘電率 ϵ_a は 1 とおいた。これより、n-embryo におけるイオン核生成の生成自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ion}} &= \Delta G_{\text{non-ion}} + \frac{q^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_0} \right) \\ &= \Delta G_{\text{non-ion}} + \frac{q^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{r_e} - \Delta G_c \end{aligned} \quad (22)$$

となる。ただし、 r_e は n-embryo の半径である。通常、 r_0 はイオン半径とされるが実際はイオンが中心にある安定なイオンクラスターの半径であり、単純に計算ができない。上式では、このようなイオンクラス

ターの生成自由エネルギーを ΔG_c として ΔG_{ion} の補正を行っている。実際はこの計算が非常にやっかいであると同時に、イオンの極性親和特性などがまともに効いてくる項ではある。しかしながら、通常は ΔG_c を除いた ΔG_{ion} を臨界点において計算し、その値を式 (12) に代入することによって古典的な意味でのイオン誘起核生成速度を求めている。

5. 2 成分核生成理論

大気中といわず、ほとんどの核生成は多成分核生成であることを考えれば、その重要性はおのずと分かると思う。しかしながら、多成分核生成の一般理論は未だに十分完成しているとはいえず、それを一定の批判なしで概説することはあまり得策ではないと考えられる。それ故、本稿では実際の応用上特に重要で、かつ論理構成も簡単な 2 成分核生成理論に話題を限定して解説を行う。

1 成分系の均一生成理論を、2 成分の均一生成理論に拡張することはそれほど困難なことではない。つまり、2 成分の蒸気がある成分比で Einstein のゆらぎの理論に従って embryo を構成するとすれば、その embryo の生成自由エネルギーは一般的に

$$\Delta G = \sum_1^2 n_1^l (\mu_1^l - \mu_1^g) + 4\pi r^2 \sigma(n_1^l, n_2^l) + \Delta G_H \quad (23)$$

で表すことができる。ここで、 ΔG_H は 2 成分の水和によって生成される準安定状態の水和クラスターの生成自由エネルギー（イオン誘起核生成のクラスターの ΔG_c と同じようなもの）、添え字 l, g はそれぞれ液体成分、気体成分を表す。また、添え字 1, 2 は成分 1, 2 を表す。 $\sigma(n_1^l, n_2^l)$ はその成分比の 2 成分液体の表面張力を表す。式 (23) の ΔG を (n_1, n_2) 面に 3 次元プロットを行うと Fig. 2 のようになる。この面を自由エネ

ルギー面と呼ぶが、この中央あたりにちょうど馬の鞍のような形が存在することが見て取れると思う。これを鞍点 (Saddle Point) とよび、2成分の場合はこれが臨界点に相当する。Embryoの成長はこの鞍点を通り、エネルギー面の谷に沿って進行する。この進行方向、および進行速度をもう少し定量的にみてみよう。

一般に2成分の場合も Embryo の 2 成分平衡分布関数 $N(n_1, n_2)$ は、単成分の場合と同様にボルツマン因子を用い

$$N(n_1, n_2) = (C_1 + C_2) \exp [(-\Delta G)/kT] \quad (24)$$

で求めることができる。ただし、 C_i は i 成分の初期分子濃度である。さらに鞍点近傍の 2 成分の embryo 濃度 f に関する輸送方程式は、 (n_1, n_2) 面での 2 成分の分子フラックス I を用いて

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= -\nabla I \\ &= -\frac{\partial}{\partial n_1} \left[NS(n_1, n_2) \beta_1 \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{f}{N} \right)_{n_1} \right] \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial n_2} \left[NS(n_1, n_2) \beta_2 \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{f}{N} \right)_{n_2} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

と表しうが、詳細釣り合定理より鞍点では次の関係式も成立する。

$$\begin{aligned} \nabla I(I_{n_1}, I_{n_2}) &= \frac{\partial I_{n_1}}{\partial n_1} + \frac{\partial I_{n_2}}{\partial n_2} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (26)$$

ただし、 I_{n_i} は n_i 方向へフラックスを表す。 (n_1, n_2) — 自由エネルギー面における谷の方向 (主軸) は、簡単な主軸変換オペレータ、いわゆる回転演算子

$$O = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \sin \phi \end{pmatrix}$$

を用いることによって、主軸方向の回転角 ϕ を計算できる。その主軸方向を a で表わし、それと直交する方向を b とすると、臨界点 $n^*(n_1, n_2)$ 近傍におけるトータルの核生成速度 J^* は

$$J^* = \int_{-\infty}^{\infty} I_a(b) db \quad (28)$$

で計算できる。ただし、 I_a は主軸方向に鞍点での核生成速度である。さらに、

$$I_a = -NS\beta_1 \left[\frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{f}{N} \right) - \tan \phi \frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{f}{N} \right) \right] \quad (29)$$

であるから、単成分の場合と同様の境界条件を用いて、式 (28) は

$$J^* = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta_1 \beta_2 (1 + \tan^2 \phi)}{\beta_2 + \beta_1 \tan^2 \phi} \frac{db}{\int_0^{\infty} \frac{da}{NS}} \quad (30)$$

となる。一方、単成分のところで示したように、 ΔG のテーラー展開で得られる第 2 項は臨界点の曲率を表しているから、2成分の場合も鞍点の曲率をこのようにして解析すると、 b 方向、 a 方向に対して、それぞれ

$$\begin{aligned} P &= \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial b^2} \\ &= \sin^2 \phi \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_1^2} - 2 \cos \phi \sin \phi \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_1 \partial n_2} \\ &\quad + \cos^2 \phi \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_2^2} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial a^2} \\ &= \cos^2 \phi \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_1^2} + 2 \cos \phi \sin \phi \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_1 \partial n_2} \\ &\quad + \sin^2 \phi \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_2^2} \end{aligned} \quad (33)$$

と求まる。これより、最終的な 2 成分核生成速度は

$$\begin{aligned} J^* &= \frac{\beta_1 \beta_2 (1 + \tan^2 \phi) N_{\text{tot}} S(n_1, n_2)}{\beta_2 + \beta_1 \tan^2 \phi} \\ &\quad \times \sqrt{-\frac{P}{Q}} \exp [-\Delta G(n_1, n_2)/kT] \end{aligned} \quad (33)$$

のように表せる。

核生成における成分が複数になってくると、その成分蒸気分圧が必ずしも過飽和状態にならなくとも核生成を起こしうることに注意しなければならない。このよい例が、水—硫酸系からの硫酸ミストの生成である。実験室内においても相対湿度 50 パーセント、硫酸の活性度 1 以下程度において十分な量の均一核生成が観察できるのである。

6. おわりにあたって

熱力学に基づいた古典核生成理論について概説した。基本方針として通常のエアロゾルの一般的なテキストには記述されることの少ない式の展開を中心として、核生成の基礎過程をポピュレーションバランスの視点から述べたつもりである。また、本解説を参考文献と首っ引きで読む必要のないように、紙数の許す限り論旨・式の展開には配慮したつもりである。しかしながら、このため今回は厳密に古典熱力学の範疇の問

題に議論を絞らざるをえず、分子動力学、(量子)統計力学的な諸問題をはじめとして、なお尽くしきれない問題も多数残ってしまった。非古典的な取り扱いに基づく核生成理論は非常に程度も高く、また内容も特殊であるので、単なる解説では意を尽くせないと考えたからである。これらについては別の機会に譲ることにしたい。なお、古典核生成理論についてより詳しい議論・説明は以下の総説、モノグラフを参照されたい^{1~4)}。

参考文献

- 1) Zettelmoyer, A. C. (ed.): "Nucleation", pp. 601, Dekker (1969)
- 2) Zettelmoyer, A. C. (ed.): "Nucleation Phenomena", pp. 418, Elsevier (1977)
- 3) Abraham, F. F.: "Homogeneous Nucleation Theory", pp. 263, Academic Press (1974)
- 4) Towney, S.: "Atmospheric Aerosols", pp. 302, Elsevier (1977)