核生成の古典理論と分子シミュレーション

Nucleation – Classical Theory and Molecular Simulation –

大口 晃司, 松本 充弘

Koji OHGUCHI, Mitsuhiro MATSUMOTO

Key Words : Homogeneous Nucleation, Ion Nucleation, Cluster Formation, Molecular Simulation, Nucleation Free Energy

1. 核生成とは

さまざまな流体相変化現象において, 「核生成」はその最初期の相変化速度を決める重要な過程である。核生成を簡潔に定義すると, 外的条件の変化によって, 今の状態(相)とは異なった状態のほうが熱力学的に安定になった場合に, 熱的揺らぎを駆動力として途中の自由エネルギー障壁を乗り越えて, 有限の時間をかけてその安定状態に到達する過程である。自由エネルギー障壁が存在することが重要で, もし障壁がなければ至る所に安定相が出現して短時間のうちに相変化が進行し, その速さは拡散等の物質・エネルギー輸送の速さだけで決まってしまう(スピノーダル分解)。障壁が存在するために, 容易には安定相が出現できずに, 安定相が局所的に集まってある大きさ(臨界核サイズ)を超えるまでは相変化は進行できない。以下で見るように, その障壁の高さが相変化速度を決める最大要因である。

2000年3月27日受付

京都大学工学研究科機械物理工学専攻

(〒606-8501 京都市左京区吉田本町) TEL 075-753-5182

< 著者紹介 >

大口晃司: 1997年名古屋大学工学部応用物理学科卒, 99年同工学研究科修士課程(計算理工学専攻)修了。現在, 京都大学工学研究科博士後期課程(機械物理工学専攻)在学, 日本學術振興会特別研究員。

松本充弘: 1984年京都大学理学部卒, 89年同理学研究科博士後期課程(化学専攻)修了, 博士(理学)取得。米国コーネル大学化学工学科博士研究員, 名古屋大学工学部助手・助教授等を経て, 現在, 京都大学工学研究科機械物理工学専攻助教授。専門 計算物性工学, 熱・流体力学, 液体科学など。

過飽和蒸気からのクラスター生成, 過熱液体からの気泡生成, 過飽和溶液からの結晶生成, 過冷却融体からの結晶生成などはすべて核生成過程の一種として理解される。そのうちで, 過飽和蒸気からのクラスター生成(気相核生成)はあらゆる核生成過程のモデルであり, その研究は1世紀にもわたる長い蓄積がある。それでも残る種々の実験的・理論的困難を解決するために, 現在も活発な研究が行われていることは周知の通りである。核生成研究のホットな話題に関しては, 例えば本年8月に米国で開催される核生成の国際会議(<http://www.umn.edu/~icnaa>)のプログラムなどを参照されたい。

この解説では, 気相核生成を中心に核生成速度についての古典理論を概観し, 分子レベルでの核(クラスター)の物性について未解明な点が多いため, 古典理論では説明し切れない実験結果があることを紹介する。続いて, クラスター物性について詳細に研究するために有用と考えられる分子シミュレーションの技法について概観し, 分子シミュレーションによる核生成研究の動向を紹介する。前半の核生成理論については, 本誌でも伊藤による丁寧な解説¹⁾があるので, ぜひそちらも参照されたい。

2. 古典理論の概略

あとの説明に便利のように, 最も単純な形の古典理論²⁾を結果のみ示しておく。過飽和蒸気中に体積 V , 表面積 A のクラスターが形成されときの Gibbs 自由エネルギー変化が,

$$\Delta G = \sigma A + \Delta g V \quad (1)$$

で与えられると仮定する。第1項は表面項であり, σ は表面張力(単位面積あたりの界面過剰自由エネルギー)。

ギー)を表す。第2項は体積項であり、 Δg は単位体積あたりのバルク相の自由エネルギー差 ($g_l - g_v$, 添え字 l, v は液相と気相をあらわす) である。一般に $\sigma > 0$ であり、また過飽和状態では $\Delta g < 0$ であるから、(1) 式はあるサイズのところで極大値 ΔG^* をとる。これが臨界核であり、相変化が進行するためにはこの自由エネルギー障壁 ΔG^* を乗り越えなければならない。クラスターが球形であることを仮定すると、 A と V はクラスターサイズ (分子数) n で表すことができる。さらに、蒸気が理想気体で近似できると仮定すると、 Δg を飽和蒸気と過飽和蒸気の密度を用いて表すことができる。これらの仮定から、臨界核のサイズ (分子数) n^* と ΔG^* について次の表式が得られる:

$$n^* = \frac{32\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(k_B T \ln S)^3 (\rho_l)^2} \quad (2)$$

$$\Delta G^* \equiv \Delta G(n^*) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(k_B T \rho_l \ln S)^2} \quad (3)$$

ここで、 ρ_l は液相の数密度、 S は過飽和度 (蒸気密度/飽和蒸気密度)、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数である。

一方、単分子 $\rightarrow$ 2 量体 $\rightarrow$ 3 量体 $\rightarrow \dots$ の過程において準定常状態が実現しているとき、核生成速度 (単位時間単位体積あたりに生成する臨界核の数) J は

$$J = Z\beta S(n^*)c(n^*) \quad (4)$$

と表せる。ここで、 Z は $\Delta G(n)$ の n^* 付近の曲率から求まる 1 程度の数因子 (Zeldovich 因子) であり、また β は単位時間単位面積あたりにクラスター表面に付着する蒸気分子の数を表す。 J の大きさを最も左右するのは臨界核の数密度 $c(n^*)$ であり、蒸気密度 $\rho \equiv c(1)$ とボルツマン因子により

$$c(n^*) = c(1) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (5)$$

と表される。

以上のように、古典理論における核生成速度 J の導出には様々な仮定が含まれている。大きな過飽和度 (すなわち小さい臨界核サイズ) の条件下で最も疑うべきは、表面張力 σ であろう。その疑いは、(i) 表面張力の曲率依存性をどの程度考慮すべきか、(ii) 急激にクラスターが成長していく時に平衡物性である σ は意味があるのか、といったところに集約される。(i) については、200 分子程度より大きなクラスター

図1 アルコール蒸気の均一核生成速度: 実測値 J_{expt} と古典理論による予測 J_{theor} の比⁵⁾

について、連続体としての理論的研究は進んでいるが、さらに小さなクラスターについてはよくわかっていない。(ii) については、現在のところ解析する手段は無いといっていると思われるが、物質によっては非平衡状態でのクラスターの形状が平衡時とは大きく異なり得ることを示唆する研究が報告されている³⁾。結晶成長の分野においては平衡形と成長形が一般に異なることは知られているが、気相核生成においても条件によってはこのことが重要になることもある。この時、平衡統計力学から導出された (5) 式も根拠を失うことになる。

ここで、古典理論と最近の実験との比較について少し述べておこう。もちろん、気相核生成については膨大な実験データが蓄積されている (例えば文献⁴⁾) が、理論との整合性を端的に示すものとして、メタノール (炭素数 1) から n -ヘキサノール (炭素数 6) までの一連の直鎖アルコールの均一生成速度を調べた Strey らの研究⁵⁾ を取りあげる。図 1 は、実測の核生成速度と古典理論による予測の比を温度の逆数に対してプロットしたものの概略である。すぐに気がつくことがいくつかある。(i) 実測と予測のずれが、条件によっては 5 桁から 10 桁にもなる。(ii) このずれ方は、温度に強く依存する。さらに (iii) ずれ方は、物質によっても異なり、炭化水素鎖の短いメタノールでは理論予測よりも数桁程度遅く、炭化水素鎖が長くなるにつれて実測が予測よりも速くなる傾向がある。こうしたずれの原因については十分な説明がなされていないが、(iii) から、この原因が生成されるクラスターの物性がうまく理論に取り込めていない点にあることが想像される。これは、おそらくはクラスターの分子レベルの構造まで追究しないと最終的な解決は得られないのではないと思われる。

近年、物理化学の分野ではマイクロクラスターの物

性研究は急速な発展を見せている⁶⁾が、その成果はまだ核生成過程の研究にまでは及んでいないようである。分子シミュレーションは、こうしたクラスタの物性や動的挙動を研究するための手段となる。

3. 分子シミュレーションによる核生成過程の探求

分子スケールでの現象を、あるモデルに基づいた数値計算によって追跡する手法が分子シミュレーションであり、分子動力学 (Molecular Dynamics, 以下では MD と略す) 法とモンテカルロ (Monte Carlo, MC) 法に大別される。

4. MD 法による動的過程の研究

この方法は、分子間相互作用をポテンシャルの形で仮定して、分子の従うニュートン運動方程式を数値積分することにより、分子の動きを追跡するものである⁷⁾。計算機の発達により、水分子のような複雑なものでも、数百分子から数万分子程度の集合についてその軌跡を追いかけることが可能となっている。MD 法は、分子間相互作用さえ適切に与えることができれば、後は古典力学の範囲内で分子の運動をひたすら追跡するだけであり、「計算機実験」の名前の通りに素朴で強力な手法である。平衡状態と非平衡状態も原則としては計算の途中で区別する必要はない。欠点としては、計算機的能力に限界があるために現象を追跡できる時間が限られていることである。多くの場合、1 ナノ秒を超える現象を十分な統計精度で解析するためには、多大な計算資源が必要となる。これまでは、核生成のように通常マイクロ秒からミリ秒程度の時間スケールの現象を解析するのは、ほとんど不可能と考えられていた。

我々は過飽和度を大きくして核生成速度を極端にあげることで、何とか計算時間内に核生成過程を観察することができた。これは、実際の実験とはかなり異なった条件下での計算であるために、実験結果との直接の比較は難しいが、上述の理論予測の問題点をより明確にできたことで意味があると考えている。

4. 1 均一核生成の MD 計算

単純液体と呼ばれるアルゴン⁸⁾と、会合性液体としてよく取り上げられる水⁹⁾について、各々 5,000 個の蒸気分子からなる系の MD シミュレーションを行った。分子間相互作用は、アルゴンについては分子間距離 r のみに存在する Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル

図2 LJ 蒸気中の均一核生成の MD : 1.2 ナノ秒ごとのスナップショット⁸⁾

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (6)$$

水については、分子内に LJ 相互作用サイトと部分電荷を有する TIP4P モデルを用いた。詳細は原論文を参照していただくとして、計算手順の概略は次の通りである：

Step 1: それぞれの蒸気分子を、同数の非凝縮性気体分子 (アルゴンの場合は斥力のみをもつソフトコア流体、水の場合はアルゴン) と混合し、目的の密度で臨界温度付近において熱平衡状態をつくる。

Step 2: 系全体を急冷し、ほぼ 3 重点温度に下げる。(実際には分子の速度を一斉に小さくする。) この時、過飽和度は 14 程度となった。

Step 3: クラスタリングが進むにつれて凝縮潜熱のために温度が上昇するが、非凝縮性気体の温度を制御することによって、余分な熱を系外に排出する。

実験においても核生成の進行による温度上昇を防ぐためにキャリアガスを用いることが多いが、この計算はそれにほぼ対応している。蒸気とキャリアガスの密度比を変えると、凝縮熱を取り出す効率が変わるために、核生成速度が影響を受けるが、それは理論の検証にとっては副次的な効果に過ぎないため、本解説では触れないことにする。

図2に、冷却直後からの LJ 系の変化を 1.2 ナノ秒ごとのスナップショットによって示した。冷却直後にはほぼ均一な分布をしていた蒸気は、数百ピコ秒の後に顕著な密度揺らぎが見られるようになり、やがて幾つかのクラスタが出現する様子が見られる。これは定性的には古典核生成理論の予測する通りである。

この計算結果から次のようなことがわかった：

1. クラスタのサイズ分布の時間変化から、臨界核のサイズを推定したところ、アルゴン・水ともに 20~40 分子程度となった。古典理論の予測はアルゴンでは 25 分子、水ではわずかに 1~2 分子である。
2. 臨界核を超えて成長するクラスタの個数の時間変化 (図3) から、核生成速度を見積もったところ、古典理論の予測と比べて、アルゴンの核生

図3 LJ 蒸気中の均一核生成の MD：あるしきい値より大きなクラスター数の時間変化⁸⁾
 τ はシミュレーションにおける時間の単位であり、アルゴンでは 1τ が2.1 ピコ秒に相当する。グラフの勾配より核生成速度を見積もることができる。

図4 MD シミュレーション^{8,9)}より見積もられた核生成自由エネルギー
 (左) LJ 蒸気, (右) 水蒸気。実線は古典理論の予測

成速度は3～7桁程度大きく、水の核生成速度は3桁程度小さかった。これは上述の Strey らのアルコールに関する報告（炭化水素鎖が短く会合性の強い物質ほど核生成速度は理論予測より小さくなる）と定性的に合致している。

3. 臨界核サイズより小さいクラスターが準定常状態にあると仮定すると、そのサイズ分布より核生成自由エネルギーを求めることができる。すなわち、(5) 式より

$$\Delta G(n) = -k_B T \log [c(n)/c(1)] \quad (7)$$

結果は、理論予測に比べてアルゴンの ΔG^* は低く、水は極端に大きくなった (図4)。これは、上述の核生成速度の傾向とよく整合している。

4. アルゴンクラスターがコンパクトで球形に近いのに対し、水のクラスターは水素結合のために大きく球から変形したものが多く見られる (図5)。こうしたクラスター構造を考慮していないことが、古典理論における核生成自由エネルギーの見積り誤差となっておりあらわれたものと考えられる。

図5 MD シミュレーションで見られた典型的な水クラスターの例。分子数は15

4. 2 不均一核生成の MD 計算

大気中で起こる核生成過程の多くは、イオンや塵などを核としてクラスターを生成する不均一核生成過程である。一般的に不均一核生成は均一核生成よりも優先して起こるため、その解析は均一核生成に比べてもさらに重要である。こうした既存核存在下での核生成過程も、均一核生成とほぼ同様の方法で計算することが可能である¹⁰⁾。

4. 2. 1 短距離相互作用のみの場合

まずは、蒸気分子と既存核との相互作用が短距離力のみである場合を考えて、LJ ポテンシャル系の MD シミュレーションを行った。系の粒子数は、LJ 粒子が1000個、既存核粒子が1個、キャリアガス粒子が1027個とした。キャリアガス粒子は均一核生成の場合と同様にソフトコア粒子である。LJ 粒子と既存核との間には、LJ 粒子同士よりも10倍強いLJ相互作用が働くと仮定した。

図6は、既存核を含むクラスターのサイズの時間変化である。参考のために既存核のない場合を併せて示してあるが、この時はクラスターは $n \sim 15$ まで達するものの、それ以上に成長することなく再分裂してしまう。すなわち、この過飽和度ではシミュレーション時間内には均一核生成が起きないことがわかる。しかし、既存核が存在する場合には、ほぼ一方的にクラスターの成長が見られる。過飽和度が小さい ($S=2.1$) 場合は、やや異なった現象が見られる。クラスターは $n \sim 20$ 付近まで単調に成長するが、それ以上には大きくならず $n \sim 18$ で蒸発と凝縮がつり合う。すなわ

図6 LJ 既存核が存在するときのクラスターサイズの時間変化¹⁰⁾

図7 MD 計算から予想される、既存核が存在する場合の核生成自由エネルギー
(左) 過飽和度が大きい場合、(右) 過飽和度が小さい場合

ち、既存核の有無に関わらず核生成は起きないのである。

以上より、既存核存在下でのそれぞれの過飽和度における核生成自由エネルギーは図7のようになると予想される。すなわち、クラスターサイズが小さい領域では、過飽和度によらず種粒子から受ける強いポテンシャルエネルギーによって、きわめて安定になる。しかし LJ ポテンシャルは短距離力（距離の 6 乗に逆比例）なので、既存核の影響はたかだか最近接粒子程度までしか届かない。既存核を含むクラスターがさらに成長するかどうかは、同じ過飽和度における均一核生

成過程の核生成自由エネルギーの大きさに依存する。 $S=8.4$ のときは、残る自由エネルギー障壁が熱揺らぎによって越えられる程度に小さかったのでクラスターは成長し続けたものと考えられる。他方、 $S=2.1$ のときは依然として自由エネルギー障壁が十分大きいために、クラスターは成長できず、自由エネルギー極小付近に捕らえられたまま平衡に達したのであろう。この時のサイズ、 $n \sim 18$ は既存核をほぼ 1 層程度の蒸気分子が取り囲んだ状態に対応している。この描像の妥当性は、次節で MC 法による自由エネルギー評価を行って確かめることができる。

4. 2. 2 クーロン相互作用がある場合

LJ 相互作用（分散力）に比べて、クーロン相互作用ははるかに遠方まで到達する。この時、核生成のダイナミクスに定性的な変化があるだろうか？ 古典理論では、イオンの周囲に付着した凝縮相を連続体（誘電体）と考えて自由エネルギーを計算する¹⁾が、過飽和度が大きくなり臨界核サイズが小さくなるに伴って、溶媒と構造などクラスターのミクロ構造が重要となることが予想される。

均一核生成の場合と同様にして、水蒸気中にイオンを置いてその周囲への凝縮を MD 法で計算することができる。図8は、カリウムイオンならびに塩化物イオンを置いた場合のクラスター成長の様子である。イオンがない場合には、大過飽和度 ($S=14.6$) の場合でも核生成が開始するまでに 300–400 ピコ秒程度の待ち時間が見られたのに対し、イオンがある場合にはほぼ即座にクラスターの成長が開始される。まだ統計が不十分であるが、 $S=14.6$, 7.3 のいずれにおいてもイオン電荷の符号によってクラスターの成長速度には大きな違いが見られない。これは、クラスターがある程度のサイズ（30~40 程度）を越えると中心のイオンが水分子によってほぼ完全に遮蔽されるためと考え

図8 無機イオン存在下での水蒸気の凝縮
(左) カリウムイオン、(右) 塩化物イオン

図9 イオン-水クラスターの例

られる。これは、連続体的描像が成り立つと言い換えてもいいであろう。

しかし、小さなクラスターでは電荷の符号による差異が見られる。これは、小過飽和度 ($S=2.9$) において顕著である。すなわち、カリウムイオンではサイズ11~12を越えて成長することが困難であるのに対し、塩化物イオンではゆっくりとした成長が持続している。これは、図9に見られるようなクラスターの水和構造の違いに起因するものと考えられる。すなわち、カリウムイオンの周囲には水分子が酸素原子をイオンに向けた配向を取るため配位数が小さく(4程度)隙間の多い構造をとるのに対し、塩化物イオンの場合は片方の水素原子をイオンに向けて比較的密に詰まった構造をとりやすい。こうしたクラスター構造の違いが初期核生成速度を決定していると考えられる。

4.3 動的過程の解析

MD計算では全ての分子の軌跡を逐一追いかけることができるため、古典理論の検証以外にも様々な視点から解析を行うことができる。

例えば、クラスター表面での蒸発・凝縮速度を調べた例が図10である。これは、単位時間あたりクラスターサイズが変化する速度を、サイズ増加(～凝縮)と減少(～蒸発)に分けて調べたもので、両者がつりあったところ($n \sim 30$)が臨界核である。これは、自由エネルギーの計算ともよく整合している。蒸発・凝縮は従来、蒸発係数・凝縮係数といった概念で整理されているが、その定量的な議論はきわめて不完全なものである。非平衡条件下での蒸発・凝縮のモデル化にもMD法は有用であると考えられる¹¹⁾。

また、核生成の後期過程においてはクラスター同士の衝突・合体が重要になってくることがある。図11は、MD計算の途中で観察された水クラスター同士の衝突過程の例である。エネルギーなどを詳細に解析することで、衝突・合体に伴う過剰エネルギーの放出、再分配と再安定化の過程を追跡することが可能で

図10 LJ クラスターの凝縮・蒸発速度
 $\langle k \rangle_+$ は単位時間のサイズ増加速度,
 $\langle k \rangle_-$ はサイズ減少速度⁸⁾

図11 水クラスター同士の衝突合体過程の例⁹⁾

ある。

5. MC法による自由エネルギーの評価

MCシミュレーションとは、乱数を用いて、ある確率分布に従うように系の微視的状态を次々とつくり出していく方法である¹²⁾。これは本来、熱力学的平衡状態にある系を確率的に生成する、すなわち、統計集団(アンサンブル)をつくりだす方法であるので、核生成現象のような非平衡現象を取り扱うためには工夫が必要である。素朴に過飽和状態でのMC計算を行ったのでは、やがて安定状態である凝縮相が出現することは明らかであるから、なんらかの拘束を課して途

中の状態（たとえば臨界核付近）を実現しなければならないのである。

近年、MC 法により核生成自由エネルギーを求める方法がいくつか提案されている。以下ではそれらについて、用いたアンサンブル、ならびに核生成自由エネルギーを求める上での工夫を紹介する。

5.1 カノニカル MC 法

カノニカル MC 計算では、粒子数 N 、体積 V および温度 T が一定の系を用いて、カノニカルアンサンブル（正準集団）をつくりだす。具体的には、系内の粒子のうち一つをランダムに選んで仮想的に移動させ、そのときの内部エネルギー変化 ΔU を計算し、確率

$$p = \begin{cases} 1 & (\Delta U \leq 0) \\ \exp[-\Delta U/k_B T] & (\Delta U > 0) \end{cases} \quad (8)$$

で新しい配置を採用するという操作をくり返す。十分な回数の操作により、得られた配置はボルツマン分布に従うことになる。

この方法を用いて Oh ら¹³⁾ は核生成自由エネルギーを求めるシミュレーションを行った。彼らは、生成するクラスターのサイズに上限を設けることによって、クラスターが成長し過ぎるのを防いでいる。つまり、クラスターサイズがあるサイズ $n_{\max}$ より大きくなるような粒子配置は採用しないという拘束条件を課している。このようにしてクラスターの出現確率をサイズ n の関数として求め、(7) 式から核生成自由エネルギーを見積もっている。古典核生成理論から求められるものと比較して、臨界サイズは大きく、自由エネルギー障壁は低いという結果が得られている。この傾向は上述の MD 計算の結果と一致しているが、自由エネルギーの絶対値には数 $k_B T$ ほどの差がある。これは、MD 計算では凝縮熱によりクラスターの温度が周囲に比べて上昇し、蒸発しやすくなっていることが原因であると考えられる。

5.2 圧力一定の MC 法

カノニカル MC 法では体積が一定のため核生成の進行と共に蒸気密度が低下することになる。この欠点を補うため、ten Wolde ら¹⁴⁾ は系の圧力を一定にした MC 計算を行っている。圧力一定の MC シミュレーションは、カノニカル法と同様の粒子の移動のほかに、系の体積を一様に圧縮・膨張させて圧力を一定に保つ操作を行う方法である。彼らは可能なクラスターサイズの上限と下限を与えて、限られた位相空間

での疑似平衡状態をつくり出している。上限と下限を次々と変えてゆき、それぞれのサイズのクラスターの出現確率の比を求め、同じく (7) 式より核生成自由エネルギーを算出する。

古典核生成理論と比較して、臨界サイズはほぼ等しいが、自由エネルギー障壁は低いことが報告されている。彼らは $1.5 < S < 2.25$ 程度の低い過飽和度で計算を行っているが、このように実験に近い条件下でも古典核生成理論の予測とシミュレーション結果は一致しないことが明らかになった。

5.3 グランドカノニカル MC 法

グランドカノニカルアンサンブル（大正準集団）は、系の化学ポテンシャル μ 、系の体積 V および系の温度 T が一定であり、系の粒子数は化学ポテンシャルに応じて増減する開放系である。従って、ある化学ポテンシャルを持った蒸気系と平衡にあるごく狭い範囲のクラスターだけを扱うことができ、圧力一定の方法と同様に効率のよい方法である。

この方法によって Kusaka ら¹⁵⁾ が行った計算では、 V に

$$n_v V \ll 1 \quad (n_v \text{ は蒸気の数密度}) \quad (9)$$

という条件を課すことによって、系内の粒子がすべてクラスターに属すると見なすことで計算効率をあげている。

さらに、クラスターサイズ N についての拘束条件に加えて、系内の粒子の平均ポテンシャルエネルギー u_v についても拘束条件を課すことで $N-u_v$ 平面での自由エネルギー曲面を見積もっている。彼らは、自由エネルギーが最小となる u_v は、ある N において不連続であることを見だしており、これは蒸気-液滴の一次相変化を示すものと考えている。彼らが並行して行った MD 計算ではこうした不連続は観測されていないので、MD 計算と MC 計算の ΔG の見積もりは、特に臨界サイズが小さい場合において異なることがあることを示唆している。これは、MD 計算で得られるクラスターが必ずしも熱平衡状態（安定状態）にはないことを意味しており、2 節で述べた非平衡クラスターの存在を示す実験と整合する点で興味深い。

5.4 不均一核生成の MC 計算

我々は、4.2.1 で述べた既存核存在下での核生成過程の ΔG を求めるために、グランドカノニカル MC 計算を行った¹⁰⁾。ここでは、計算効率を上げるために重みつきサンプリング（importance sampling, umbrella sampling）法¹⁶⁾と組み合わせた。これは、

図12 グランドカノニカル MC 計算によって得られた既存核存在下での核生成自由エネルギー¹⁰⁾

$\exp[-\Delta U/k_B T]$ ではなく、 $W \exp[-\Delta U/k_B T]$ に比例した遷移確率を用いることによって、エネルギーの高い状態も効率よくサンプリングする方法である。ここで、 W は重み関数と呼ばれ、位相空間を広くサンプリングできるように試行錯誤によって決める必要がある。重みつきサンプリングでは物理量 A の統計平均 $\langle A \rangle$ は以下の式から求められる。

$$\langle A \rangle = \frac{\int (A/W) \rho_w(r) dr}{\int (1/W) \rho_w(r) dr} = \frac{\langle A/W \rangle_w}{\langle 1/W \rangle_w} \quad (10)$$

ここで、 $\rho_w(r)$ は重み関数を用いたときの確率密度関数であり、 $\langle \cdots \rangle_w$ は重み関数を用いたときの統計平均を表している。本シミュレーションでは W をクラスターサイズ n の関数とし、サンプリングが n によらず等確率で行われるように、 $W(n)$ を調整した。これによって、臨界核付近（すなわち自由エネルギー障壁の付近）も精度よくサンプリングすることが可能である。

予め既存核がない系の MC 計算から、MD 計算で用いた過飽和度に対応する化学ポテンシャル μ を求めておき、その μ を用いて既存核がある場合のグランドカノニカル MC 計算を行った。図12が得られた ΔG である。 $n \leq 15$ ではいずれの条件でも ΔG は n とともに急激に減少している。すなわち、既存核の影響（蒸気分子同士の10倍の相互作用をもつ）は、気液界面における界面過剰自由エネルギーよりも十分に大きいことがわかる。 $n > 15$ では、過飽和度により振る舞いが異なる。 $S=8.4$ のときは $n=40$ 程度まで核生成自由エネルギーは下がり続け、それ以降は徐々に上昇している。クラスターが大きくなるにつれて自由エネルギーが上昇するにも関わらず、MD シミュレーションでクラスターが成長し続けるのは、この上昇の勾配

が十分緩やかであるからと考えられる。 $S=2.1$ では、核生成自由エネルギーの増加は急激である。このことにより、クラスターは $15 < n < 23$ に閉じ込められることになったのである。

6. 分子シミュレーションによる核生成研究の将来

本解説では、核生成の基礎的な研究に分子シミュレーションがどう用いられるかについて述べた。改めてまとめておくと、

1. 分子動力学法：個々の分子の軌跡を追跡できることが最大の特徴であるが、分子間相互作用が適切であれば、どんな非平衡状態・過渡現象であっても解析することが原理的には可能である。しかし、それは極めて多自由度の系の数値積分問題となるから、多くの場合に計算資源の制限から十分な統計精度や長時間にわたる現象の追跡が困難となる。現状では、分子数が1万個でサブマイクロ秒程度、100万個でナノ秒程度が限界であろう。もちろん、相互作用が複雑であれば、さらに制限は厳しいものになる。
2. モンテカルロ法：時間の概念を放棄して平衡分布のみに注目することで計算資源を効率よく利用できる。このため、理論の枠組みに問題がなければ精度のよい計算、評価が可能となる。しかし、本稿で取りあげた核生成現象のように、平衡統計力学の限界について疑問が残る場合には別の手段（たとえば MD 法）と組み合わせで多角的に現象を解析する必要があるだろう。

また、筆者らの守備範囲を超えるために本解説では全く触れなかったが、金属や半導体超微粒子など、量子効果が顕著な系については、古典力学（ニュートン運動方程式、ボルツマン統計）では全く不十分であることは当然である。この場合には、適当な方法（たとえばバンド計算など）で電子の効果を考慮するか、第一原理 MD 法などによってクラスターの物性とダイナミクスを直接評価する必要がある。計算機の発達によって、ようやくそうした実的な系の解析への道筋が見えてきたというところであろう。核生成現象は、物性物理学、材料工学、化学工学から大気科学にいたるまで広い分野で重要な基礎過程として位置付けられている。古典核生成理論は、パラダイムとして諸分野で十分に成功を収めたといえるであろうが、分子シミュレーションという新しい道具立てを手にして、改めて古典理論の拠って立つところを再検討してみると、違った展望が開けるのではないだろうか。

参考文献

- 1) 伊藤正行: “古典核生成理論”, 粉体工学会誌, **35**, 514-519 (1998)
- 2) Viisanen, Y., R. Strey and H. Reiss: “Homogeneous Nucleation Rates for Water”, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4680-4692 (1993)
- 3) Tanimura, S., Y. Okada and K. Takeuchi: “Fourier Transform Infrared Spectroscopy of UF_6 Clustering in a Supersonic Laval Nozzle: Cluster Configurations in Supercooled and Near-equilibrium States”, *J. Chem. Phys.*, **107**, 7096-7105 (1997)
- 4) Heist, R. H. and H. He: “Review of Vapor to Liquid Homogeneous Nucleation Experiments from 1968 to 1992”, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **23**, 781-805 (1994)
- 5) Strey, R., P. E. Wagner and T. Schmeling: “Homogeneous Nucleation Rates for n-alcohol Vapors Measured in a Two-piston Expansion Chamber”, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2325-2335 (1986)
- 6) 日本化学会編: “マイクロクラスター科学の新展開”, 学会出版センター (1998)
- 7) 上田 顯: “コンピュータシミュレーション”, 朝倉書店 (1990)
- 8) Yasuoka, K. and M. Matsumoto: “Molecular Dynamics of Homogeneous Nucleation in the Vapor Phase. I. Lennard-Jones Fluid”, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8451-8462 (1998)
- 9) Yasuoka, K. and M. Matsumoto: “Molecular Dynamics of Homogeneous Nucleation in the Vapor Phase. II. Water”, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8463-8470 (1998)
- 10) Ohguchi, K., K. Yasuoka and M. Matsumoto: “Molecular Mechanism of Vapor-Liquid Nucleation”, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **138**, 257-258 (2000)
- 11) Matsumoto, M.: “Molecular Dynamics of Fluid Phase Change”, *Fluid Phase Equil.*, **144**, 307-314 (1998)
- 12) 神山新一, 佐藤 明: “モンテカルロ・シミュレーション”, 朝倉書店 (1997)
- 13) Oh, K. J. and X. C. Zeng: “Formation Free Energy of Clusters in Vapor-Liquid Nucleation: A Monte Carlo Simulation Study”, *J. Chem. Phys.*, **110**, 4471-4476 (1999)
- 14) Ten Wolde, P. R. and D. Frenkel: “Computer Simulation study of Gas-liquid Nucleation in a Lennard-Jones System”, *J. Chem. Phys.*, **109**, 9901-9918 (1998)
- 15) Kusaka, I. and D. W. Oxtoby: “Identifying Physical Cluster in Vapor Phase Nucleation”, *J. Chem. Phys.*, **110**, 5249-5261 (1997)
- 16) Torrie, G. M. and J. P. Valleau: “Nonphysical Sampling Distribution in Monte Carlo Free-Energy Estimation: Umbrella Sampling”, *J. Comput. Phys.*, **23**, 187-197 (1977)