

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540422

研究課題名（和文） 気泡・液滴・結晶核の生成と成長への環境効果

研究課題名（英文） Effect of environment on the nucleation and growth of bubbles, drops, and crystal grains

研究代表者

岩松 雅夫（IWAMATSU MASAO）

東京都市大学・共通教育部・教授

研究者番号：20201345

研究成果の概要（和文）：

気泡、液滴、結晶粒の核生成と成長のダイナミクスを、不均一核生成と呼ばれ様々な外場のある環境下で、エネルギーランドスケープの全体的な構造や、ランドスケープ上の鞍点に対応する臨界核のエネルギーバリアーの特徴、個々の臨界核のモホロジー、成長モード、あるいは統計力学に基づくサイズ分布に対する Fokker-Planck 方程式の定常解の特徴など、不均一核生成での環境の効果の様々な側面を理論的に検討した。

研究成果の概要（英文）：

Various aspects of the effect of environment on the heterogeneous nucleation of bubbles, droplets and grains are investigated theoretically. In particular, we paid attention to various properties related to the dynamics of nucleation such as the morphology of the energy landscape of nucleation, the energy barrier at the saddle point which corresponds to the critical nucleus, the morphology of critical nucleus, and its unstable growing mode. We also studied the statistical mechanics of the ensemble of nuclei using Fokker-Planck formulation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	1,400,000	420,000	1,820,000

研究分野：表面・界面物性

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：核生成、不均一核生成、複合核、ぬれ、ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

気泡、液滴、結晶粒の生成と成長のような潜熱を伴う相変化は一次相転移とよばれ、準安定な相のなかのゆらぎによって核と呼ばれる安定相の微小領域が発生し、それがエネルギー障壁を超えて成長を開始することで相変化が生じる。このようなゆらぎからの安

定相の発生は「核生成（nucleation）」と呼ばれ、20世紀初頭から研究されている古いテーマである。核生成は大きく分けて2通りのシナリオがあり、純粋な準安定相の内部から自発的に核が生じる均一核生成と、容器、表面、不純物などによる周囲の環境が及ぼす外場を種として核が生成する不均一核生成

がある。現実の問題では多くの場合後者が優勢となる。核生成問題はこのように普遍的で、古くから研究されているテーマではあるが、研究の多くは実験結果の報告、実験結果の現象論的な説明、あるいは特定の状況に対するシミュレーションに留まっており、これまで体系的、理論的な研究が十分になされているとは言い難い。

このように、古くからある問題にもかかわらず、必ずしも応用に直接寄与できる体系的な理論の整備がなされていない核生成問題は、雲や霧の生成といった環境科学、タンパク質、コロイドあるいは生体組織の形成といった生命科学、あるいは半導体ナノデバイスの自己組織化といった電子工学とも深く結びついた重要な問題を含んでおり、特にそのダイナミクス、あるいはこれを決める自由エネルギーランドスケープの構造を知ることが、相変化の時間スケールを決める上で極めて重要な問題である。

2. 研究の目的

気泡、液滴、結晶粒などの気泡、粒子の生成と成長は、これらの微小安定相が熱ゆらぎによって成長してその半径が大きくなり、エネルギーバリアの頂上に達する「核生成」と、このバリアを越えた後、サイズを無限に大きくする「成長」プロセスからなる。このダイナミクスを支配する自由エネルギーランドスケープの形状は「核生成」と「成長」に重要な役割を演ずる量にもかかわらず、これまで、理論的に研究する手段がなく、古典的核生理論 (Classical Nucleation Theory, CNT) を用いて定性的に研究されてきたに過ぎない。これは、この自由エネルギーランドスケープの鞍点であるバリアの頂上に対応する「臨界核」とよばれる準定常状態以外は熱的な平衡状態ではない非平衡な過渡的な状態のため、研究するための理論的な枠組みが存在しなかったからである。

これに対して、研究代表者はこれまで、密度汎関数理論、あるいはこれを動的に拡張した動的汎関数理論に対応する Cahn-Hilliard、Ginzburg-Landau モデルあるいはフェーズ・フィールド・モデルと呼ばれる解析的なモデルを用いて、このエネルギーランドスケープを直接計算できることを示した。これにより、これまで研究されてきた核生成頻度に現れるエネルギーバリアの高さである活性化エネルギーと、臨界核と呼ばれるその点での気泡や粒子の構造だけでなく、核生成と成長のダイナミクスを支配する自由エネルギーランドスケープ全体の構造を知ることが可能となった。

そこで、本研究では、密度汎関数理論を主要な研究手段として用い、自由エネルギーランドスケープ、エネルギーバリア、あるいは

は臨界核の安定性といった核生成のダイナミクスにかかわる問題を、特に現実の核生成で重要となる様々な環境下での不均一核生成の場合に様々な側面から研究することを目的とした。

3. 研究の方法

核生成の問題は、統計力学的には非平衡系だけでなく核のサイズがナノメートル程度とマイクロであるため不均一系であるという2つの特徴をもつ。そこで、不均一凝縮系を扱うことのできるほぼ唯一の理論的な枠組みである密度汎関数理論、および動的密度汎関数理論、またこれと等価な Cahn-Hilliard、あるいは Ginzburg-Landau モデルを用い、気泡、液滴、結晶粒の原子・分子スケールでの構造をある程度粗視可してメゾスコピックなスケールで問題を扱うこととした。

さらに密度汎関数理論による単一の核の成長だけでなく、統計力学を用いた様々なサイズの核の確率分布の成長を支配する Fokker-Planck 方程式を用いて、多次元のエネルギーランドスケープ上での核の成長様式を理論的に検討した。これにより、単なる数値計算による特別な事例の研究だけでなく、今後も理論的、実験的な研究指針ともなるよう、なるべく一般的な枠組みで、なるべく解析的な理論を構築することを試みた。

4. 研究成果

研究成果は大きく2つの領域に分けることができる。一つ目は単一の気泡、液滴、結晶粒の核生成に注目し、その安定性、モホロジー、あるいは成長に注目した研究で、研究手段としては密度汎関数理論、あるいはその拡張された理論を用いている。また外部の環境効果として、容器の壁等の平面の基盤と球形の不純物等を考えている。

もう一つの領域は多数の核の確率分布のダイナミクスを調べる方向の研究で、研究手段としては多次元での Fokker-Planck 方程式を用いた、一般的、数学的な側面の強いものである。

以下では、一つ目の領域での研究成果を (1) ~ (5) に、二つ目の領域での研究成果を (6) ~ (8) にまとめた：

(1) 球形の不純物の問題は準安定な3番目の相をもつ3相系の均一核生成の問題と相似であることをつきとめ、核生成のダイナミクスを直接シミュレートする目的で Ginzburg-Landau モデルをセル・ダイナミクスの手法を用いて、準安定状態がある場合についてダイナミクスの特徴を明らかにした。その結果、ダイナミクスは準安定状態を介することで複雑な経路で生じることが明らかとなった (雑誌論文⑨)。

(2) 球形の不純物のまわりの核生成については、ダイナミクス全体を研究する前段階として、エネルギーランドスケープの鞍点に対応する臨界核ダイナミクスを支配する不安定なモードを決定した。これにより核生成のダイナミクスの初期のシナリオを明らかとなり、長年フラクタル構造となると信じられていたスピノダル近傍での臨界核の形状が球形を保ちながら膨張していくことを明らかにした(雑誌論文⑧)

(3) また臨界核に対応する鞍点近傍だけでなく、核生成のエネルギーランドスケープ全体の特徴を明らかにする目的で、準安定状態を持つ系でのエネルギーランドスケープを、最も簡単な密度汎関数理論と見なすことができる Capillarity 近似を用いてモデル計算を行った。これにより、核生成は単一エネルギーバリアーをもつ単一のルートによるものだけでなく、複数のバリアーをもつ直列、あるいは並列型の核生成のダイナミクスがあり得ることを明らかにした(雑誌論文⑦)

(4) 現実の核生成は多くの場合、表面や不純物を介して生じる不均一核生成である。特に平らな表面での不均一核生成の問題は、「ぬれ」現象のモデルを援用して検討を行い、ぬれ現象と不均一核生成現象が連続的に移行することを確認した。この結果から、今まで接触角がゼロとなり、エネルギーバリアーが存在しないと考えられていた不均一核生成でも、バリアーが存在し、バルクの核生成のためではなくぬれ膜の生成のため活性化が必要となり、実験的にはバリアーレスの不均一核生成としては観測されない場合があり得ることを明らかにした(雑誌論文⑥、図書①)。

(5) さらに、この研究から、不均一核生成の臨界核に対応する平面基盤上の液滴のモロロジーの可能性も検討し、熱力学的、あるいは巨視的な接触角が 0° となる場合でも、微視的接触角は有限の値をもつことを示した。またこの結果から、液滴が臨界核に対応するナノメートル・スケールの場合、平面基盤が液滴に及ぼす分子間力である disjoining pressure と微視的接触角を結びつける公式を導出し、これが巨視的な液滴の場合には、よく知られた Derjaguin の公式となることを示した(雑誌論文②)。

(6) 球形不純物のまわりで生じる不均一核生成の問題は、準安定状態を中間状態にもつ「複合核」の核生成の問題と結びつけることができる。中間状態をもつ核生成が100年以上前に指摘された Ostwald 則に従う場合だけ

でなく、別の可能性もあることを発見した。さらに核生成の「ダイナミクス」を Fokker-Planck 方程式を用いて調べ、定常核生成頻度の一般的な公式を導き、これが良く知られている電気抵抗の直列と並列の公式と相似形となることを示した(雑誌論文⑤)。この結果は、生体材料など中間物質を介しての核生成と成長が生じる複雑な核生成現象を整理する上での有用な公式であり、今後、工業的にこのような生体材料の生成する場合などでも有用な指針の一つとなるものと考えられる。

(7) また、核生成の「ダイナミクス」を統計力学を用いて表す最も一般的な枠組みである Fokker-Planck 方程式を用いて、臨界核に対応するエネルギーランドスケープの鞍点近傍での核生成流と等高線を決める最も一般的な公式を導いた。導出した一般的な公式を core-shell 型の複合型の物質の核生成の応用し、核生成流の確率流の方向を議論し、必ずしも直観的な描像と一致しないことを発見した(雑誌論文⑥)。

(8) さらに、エネルギーランドスケープの鞍点にとどまらず、鞍点を越えた後の、post critical な核の成長を Fokker-Planck 方程式と Covariant 変換を用いて定式化し、その振る舞いを定性的に調べ、Core-shell 型と呼ばれる核の成長が、2段階ではなく、一段階の単純な成長様式となることを示し、これまで複数のエネルギーバリアーと多段階の活性化を経て生成されると考えられてきた core-shell 型の複合核の生成が単一の活性化を通して生成される可能性があることを指摘した(雑誌論文⑦)。

このように、これまでの研究は、環境の効果としては平坦な容器の壁面の及ぼす分子間力、あるいは球形の基盤、不純物といった分子間力を中心に考えてきているが、現在はこれまでの結果を電場のある場合に拡張し、例えば抵抗変化型のメモリーの書き込み/消去機構と考えられている電場に誘起される核生成とそれに続く成長、パーコレーションの解析に応用することを試みている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① Masao Iwamatsu, Characterizing the nucleation flux of linked-flux model for core-shell composite nucleus, AIP Conference Proceedings, 査読無, Vol. 1527, 2013, 120-123,

DOI: 10.1063/1.4803218

- ② Masao Iwamatsu, The characterization of wettability of substrates by liquid nanodrops, Colloid and Surfaces A, 査読有, Vol. 420, 2013, 109-114, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.12.034
- ③ Masao Iwamatsu, Nucleation pathway of core-shell composite nucleus in size and composition space and in component space, Physical Review E, 査読有, Vol. 86, 2012, 041604-1-8 DOI: 10.1103/PhysRevE.86.041604
- ④ Masao Iwamatsu, Steady -state nucleation rate and flux of composite nucleus at saddle point, Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 136, 2012, 204702-1-11 DOI: 10.1063/1.4721395
- ⑤ Masao Iwamatsu, A note on the nucleation with multiple steps: Parallel and series nucleation, Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 136, 2012, 044701-1-5 DOI: 10.1063/1.3679440
- ⑥ Masao Iwamatsu, Heterogeneous critical nucleation on a completely wettable substrate, Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 134, 2011, 234709-1-9 DOI: 10.1063/1.3599710
- ⑦ Masao Iwamatsu, Free-energy landscape of nucleation with an intermediate metastable phase studied using capillarity approximation, Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 134, 2011, 164508-1-8 DOI: 10.1063/1.3583641
- ⑧ Masao Iwamatsu, and Yutaka Okabe, Stability of critical bubble in stretched fluid of square-gradient density-functional model with triple-parabolic free energy, Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 133, 2010, 4706-1-8 DOI: 10.1063/1.3458800
- ⑨ Masao Iwamatsu, Cell dynamics modeling of phase transformation and metastable phase formation, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol. 504S, 2010, 538-542 DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.156

[学会発表] (計7件)

- ① 岩松雅夫, 不均一核生成により平面基盤上に出来るナノ液滴の性質, 日本物理学会第68回年次大会, 広島大学(東広島), 2013年3月27日

- ② Masao Iwamatsu, Scenarios of nucleation pathway of a post-critical nucleus, International conference on colloid and complex fluids, IFP Energies nouvelles (Rueil-Malmaison, France), 2012年10月17日
- ③ Masao Iwamatsu, Heterogeneous nucleation on a completely wettable substrate, 8th International symposium on contact angle, wettability and adhesion, Laval Univ. (Quebec City, Canada), 2012年6月13日
- ④ 岩松雅夫, 準安定状態を中間状態にもつ核生成のエネルギーランドスケープ, 日本物理学会第67回年次大会, 関西学院大(西宮), 2012年3月24日
- ⑤ Masao Iwamatsu, Scenarios of homogeneous nucleation of stable phase from metastable phase when an intermediate metastable phase exists, 1st International Symposium on Engineering Physics and Mechanics, Ho Chi Minh City Univ. of Tec. (Ho Chi Minh, Vietnam), 2011年10月25日
- ⑥ Masao Iwamatsu, Heterogeneous critical nucleus with a zero contact angle, 85th ACS Colloid and Surface Science Symposium (American Chemical Society), McGill Univ. (Montreal, Canada), 2011年6月22日
- ⑦ Masao Iwamatsu, Extended classical nucleation theory with an intermediate metastable phase, International Symposia on Advancing the Chemical Sciences -Challenges in Physical Chemistry and Nanoscience (ISACS2) by Royal Society of Chemistry UK, Budapest, Hungary, 2010年7月15日

[図書] (計1件)

- ① Masao Iwamatsu, "Heterogeneous Nucleation on a completely Wettable Substrates", in Advances in Contact Angle, Wettability, and Adhesion Vol. 1, Chapter 3 (pp. 49-72), Edited by K. Mittal, 2013, Scrivener Publishing LLC 出版予定

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩松 雅夫 (IWAMATSU MASAO)
東京都市大学・共通教育部・教授
研究者番号: 20201345