HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	大規模分子動力学計算による核生成の研究 ： 古典的核生成理論の検証と改良
Author(s)	田中, 今日子
Citation	日本結晶成長学会誌, 44(1), 2-10
Issue Date	2017-04-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65694
Type	journal article
File Information	Tanaka2017-j.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本結晶成長学会誌
Vol. 44, No.1 (2017)

総合報告

大規模分子動力学計算による核生成の研究
～古典的核生成理論の検証と改良～

田中今日子 [1*]

Large-scale MD simulations of nucleation process: tests and improvements of the classical nucleation theory

Kyoko K. Tanaka [1*]

The phase transition via homogeneous nucleation is a fundamental process and plays important roles in many areas of science and technology, however, serious unrealiability remains in model predictions for nucleation rates. We recently performed direct, large molecular dynamics (MD) simulations of some homogeneous nucleation processes: vapor-to-liquid nucleation with (1-8)×10^9 Lennard-Jones (LJ) atoms (or 4×10^6 water molecules), and liquid-to-vapor nucleation with 5×10^8 LJ atoms. These large system sizes allow us to measure extremely low and accurate nucleation rates. Our MD simulations of argon vapor-to-liquid nucleation succeeded in quantitatively reproducing the nucleation rates obtained in recent laboratory experiments at the same pressures and temperatures. It is also possible to determine the formation free energy of clusters over a wide range of cluster sizes from measurements of the cluster size distribution and to test the nucleation theory from the precise comparisons. Our results indicate that the classical nucleation theory needs updates in the surface energy of nano-sized clusters, the sticking probability, and the prefactor in the nucleation formula.

1. はじめに

1.1 核生成理論の問題点

水蒸気から水滴ができたり，水の凍結や沸騰などの相変化はどこにでも見られる身近な現象である。核生成は相変化が起きる初期に局所的に新しい相が現れるプロセスであり，気象学(雲の形成)や物性論(ナノ粒子生成)，および宇宙における物質創出にいたるまで，多くの分野で重要な役割を果たす. しかし，このような身近な現象でも未だ解決されていない大きな問題が残されている．それは新たな相となる核の生成頻度である核生成率が理論的に十分な精度で予測できないという問題である．核生成率は相変化の進行速度や新たな相の構造（結晶構造やサイズなど）を決定する重要な量である．古典的核形成理論は核形成の巨視的記述を与える理論[1-3]であり，核生成率は温度や過飽和比および物質の表面張力の関数として与えられる．古典的核生成理論はさまざまな分野で用いられる一方，理論から得られる核生成率は実験と比較すると桁で異なることが指摘されてきた[4-7]．

近年，分子動力学法やモンテカルロ法などによる分子シミュレーションとの比較や実験の技術が向上するにつれ、理論と実験との違いはさらに明らかになりつつある．理論値と実験値からのずれ方は物質や温度により大きく異なり、例えば水の場合には核生成実験より理論の方が核生成率は数桁大きい値になるが，希ガスのアルゴンの場合には理論値が 10 桁以上も小さい値になる[4-12]．このずれの原因のひとつとして、古典的核生成理論では表面張力は単にバルクの値と同じであるとする一方，実験や分子シミュレーションから考えられている凝縮の臨界核のサイズはナノスケール以下（数分子から数十分子程度

1 北海道大学低温科学研究所　札幌市北区北 19 条西 8 丁目
1 Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Kita 19, Nishi 8, Sapporo, 060-0819, Japan.
* Corresponding author E-mail：kktanaka@lowtem.hokudai.ac.jp

の分子クラスター）であり，その表面張力の値がバルク値からずれることが考えられる．精度の高い核生成理論モデルの構築のためにはクラスターを形成するために必要な自由エネルギーや表面エネルギーの評価を行うことが不可欠である．

1.2 大規模分子動力学計算による取り組み

分子動力学法（MD）は分子の微視的な運動を計算することにより核生成現象を解析できる有効な方法である．過飽和の状態から計算を始めると，分子の密度ゆらぎにより分子クラスターは生成と消滅を繰り返すが，そのうち臨界核サイズを超えたものは核となり安定な粒子として成長する[8,9]．このような計算を行うと，単に核生成率のみならず，クラスターの分布やクラスターの性質，分子のクラスターへの付着確率など，さまざまな情報が得られ，多角的に理論を検証できる．これまで多数の研究が行われてきたが，従来の計算で用いられていた分子数は最大で十万分子程度であり、計算できる温度および圧力の範囲は狭い領域に限られていた．核生成過程は多数の分子の中から局所的にごく少数の核が形成される現象であり，核生成する頻度が低い場合を扱うには，多大な分子数が必要となる．

近年，我々はLAMMPSを用いて，最大80億体分子を用いた希ガスの気相からの核生成の研究や，5億分子を用いた液相からの気泡の核形成の研究など，大規模MD計算に取り組み解析を行ってきた[13–19]．LAMMPSは大型並列計算が可能な古典的分子動力学計算用の汎用コードである[20]．大型並列計算機を用いた大規模な分子動力学計算により，これまで難しかった実験と同じ条件での計算も可能になってきた．我々は希ガスの室内実験と同様な温度圧力条件での核生成過程を初めて再現し、詳細な解析から理論と実験にある核生成率の大きなずれの原因を明らかにすることができた。 本論文では大規模分子動力学計算による核生成理論の検証や，精度の高い核生成理論モデルの構築を目指す取り組みについて，特に近年我々が行ってきた以下のいくつかの相変化の研究を中心に紹介する．

- 気相から液相への核生成過程（2節）
- 液滴からの結晶化過程（3節）
- 液相からの気泡核生成過程（4節）

1.3 核生成理論

後にMD計算と詳細な比較を行うため，まず理論[1–4,21–24]について簡単に振り返っておく．一成分系の相変化（$X_1+X_i=X_{i+1}$，X_iはi個の分子から成る分子クラスターでありi-merと呼ぶ）を考えると，i-merの数密度$n(i)$の時間進化を表す方程式は

$$\frac{dn(i)}{dt}=J_{i-1}-J_i \qquad (1)$$

と表される。J_iはi-merから(i+1)-merに成長する単位時間、体積当たりの正味の数である。i-merから(i+1)-merへの遷移率を$R^+(i)$，(i+1)-merからi-merへの遷移率を$R^-(i)$とすると，J_iは以下で表される．

$$J_{\mathrm{i}}=R^+(i)n(i)-R^-(i+1)n(i+1). \qquad (2)$$

反応が十分に進行しほぼ定常状態が実現している状況では，$dn(i)/dt=0$ となり，(1)式よりJ_iはiに依存せず一定となる．多くの場合，このような定常状態で核生成は進行し，iに依存しない一定値Jが核生成率と呼ばれる．以下で，$n(i)$は定常状態における数密度を指すものとする．定常状態とは別に，平衡状態を仮想的に定義することができる．平衡状態では成長と減衰が釣り合い，J=0という条件を満たす．平衡状態におけるi-merの数密度を$n_e(i)$で表すと，この平衡の条件は(2)式より

$$R^+(i)n_e(i)=R^-(i+1)n_e(i+1) \qquad (3)$$

となる．この関係を満たす数密度を用いると核生成率は次式で表される．

$$J=\left\{\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{R^+(i)n_e(i)}\right\}^{-1}\backsimeq R^+(i_*)n_e(i_*)Z. \qquad (4)$$

(4)式でi_*は臨界核のサイズ，ZはZeldovich因子と呼ばれ臨界核での定常分布と平衡分布の比に対応する．

平衡状態におけるi-merの数密度$n_e(i)$はi-merを生成するためのギブス自由エネルギー$\Delta G(i)$を用いて以下で表される（kはボルツマン定数、Tは温度）：

$$n_e(i)=n(1)\exp\left(-\frac{\Delta G(i)}{kT}\right). \qquad (5)$$

クラスターを生成するためのギブスの自由エネルギーは，2相間の化学ポテンシャルの差$\Delta\mu$と表面張力γ，およびクラスターの表面積A_iを用いて

$$\Delta G(i)=i\Delta\mu+\gamma A_i, \qquad (6)$$

で表され，(6)式の右辺第1項をバルク項、第2項を表面項と呼ぶ。例えば気相からの核生成を考えた場合，古典的核生成理論（CNT）においてクラスターを生成するためのギブスの自由エネルギーは以下で与えられる．

$$\Delta G_{\mathrm{CNT}}(i)=-ikT\ln S+\ 4\pi r_1^2\gamma_\infty i^{2/3}, \qquad (7)$$

Sは過飽和比（monomer分圧と飽和蒸気圧の比），γ_∞は表面張力のバルク値，r_1は分子（monomer）の半径である．(7)式の古典的核生成理論では気相は理想気体とし，液相の非圧縮性や生成されるクラスターは球形であることを仮定している．また表面張力は単に平面（バルク）の値 γ_∞と同じであると仮定している．(7)式を用いると，臨界核におけるギブスの自由エネルギーは$\Delta G_{\mathrm{CNT}}(i_*)=\frac{16\pi\Omega^2\gamma_\infty^3}{3(kT\ln S)^2}$ となり古典的核生成理論から得られる核生成率は

$$J_{\mathrm{CNT}}=\alpha\Omega\left(\frac{2\gamma_\infty}{\pi m}\right)^{1/2}n(1)^2\exp\left\{-\frac{16\pi\Omega^2\gamma_\infty^3}{3(kT)^3(\ln S)^2}\right\} \qquad (8)$$

となる． αは分子の付着確率であり，Ω, mは1分子あたりの体積と質量である．

一方，(7)式に付加項を入れた核生成モデルも提案されており，例えば以下が挙げられる[5–6]．

$$\Delta G_{\mathrm{MCNT}}(i)=-(i-1)kT\ln S+\ 4\pi r_1^2\gamma_\infty(i^{2/3}-1), \qquad (9)$$

$$\Delta G_{\mathrm{SP}}(i)=-(i-1)kT\ln S\ +\ 4\pi r_1^2\gamma_\infty(i^{\frac{2}{3}}-1)$$

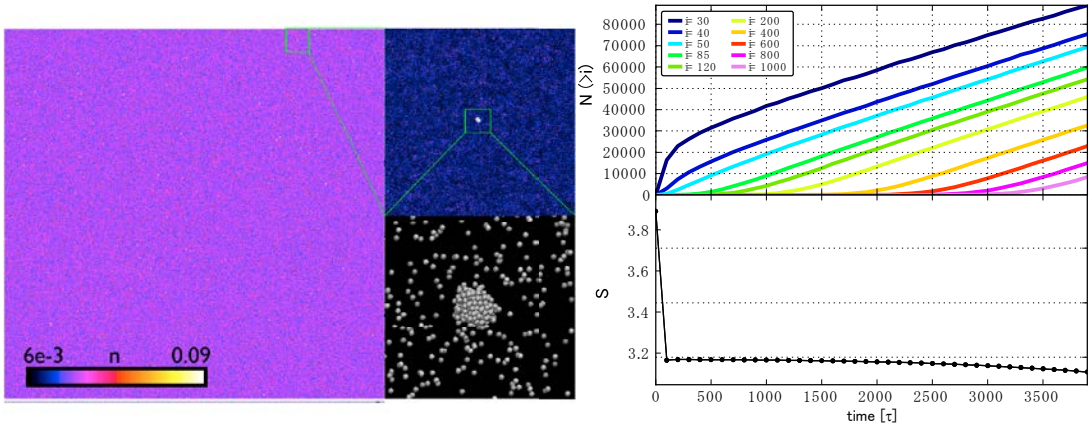


Fig.1. (left) A snapshot of an MD simulation (reprinted from [13]). The colour map represents density. (right) Number of clusters above various threshold sizes as a function of time for $T = \frac{0.8\varepsilon}{k}$ (96K for argon) (reprinted from [13]). The nucleation rate is given by the slope.

$$+\xi kT(i^{\frac{1}{3}} - 1). \qquad (10)$$

(7)式の古典的核生成理論と(9), (10)式の違いはバルク項の過飽和比依存性と表面項のサイズ依存性である．(9), (10)式ではバルク項，表面項と共に i=1 で 0 になるように修正されている．(9)式を MCNT モデル（Modified Classical Nucleation Theory）と呼ぶ．(10)式のξは，第 2 ビリアル係数から決定され SP モデル（半現象論的核生成モデル）と呼ぶ[5]．SP モデルはいくつかの核生成実験と良く合うことが示されているが，その妥当性については明らかではない．上で述べたように(7)，(9)，(10)式のバルク項は近似による表式であることに注意が必要である[21-26]．近似が使えないような場合，例えば温度が臨界点近くで高いような場合には，飽和蒸気圧も大きくなり理想気体の近似が悪くなるため適用はできない．

2. 気相から液相への核生成

気相から液相への相変化について、これまで分子相互作用を単純に表すことができる希ガスや水分子について MD 計算で調べてきた．2 節では始めに希ガスの結果について（2.1-2.3 節），その後に水の場合について述べる（2.4 節）．

2.1 希ガスの場合

希ガスはアルゴンについて近年室内実験も行われ、古典的核生成理論より 11-13 桁も核生成率が高いことが示されている[7]．従来の MD 計算では核生成率が 10^{20}cm^{-3}s^{-1} 程度が最小値である一方、室内実験では最大で 10^{17} cm^{-3}s^{-1} 程度と MD 計算と室内実験には大きなギャップがあった．そこで我々は室内実験と同様な低過飽和状態での低い核生成頻度の現象を調べるため、10 億から 80 億分子の希ガスの分子動学計算を実行した[13]．分子間相互作用uはレナードジョーンズ（LJ）ポテンシャルを用いた：

$$u = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \qquad (11)$$

ε，σは LJ ポテンシャルの深さと長さの単位である．粒子数、体積、温度一定（NVT アンサンブル系）の系において温度は$T/(\varepsilon/k) = T^* = 0.3 - 1.2$の広い範囲で核生成過程を再現した．周期境界条件を用い，相互作用のカットオフは 5σ，時間ステップは 0.01τ（但しτ=2.15ps）として計算した。核生成率の算出のみではなく、ナノサイズの臨界核の形成の自由エネルギーや臨界核に分子が付着する際の凝縮係数，クラスターの形状など、均質核生成の素過程を総合的に精査した[13-15]．

2.2 核生成率

過飽和の状態から計算を行うと，まず小さな分子クラスターが多数生成される（Fig. 1）．分子クラスターが小さいうちはエネルギー的に不安定なため、生成と蒸発による消滅を繰り返す．しかし，ある臨界値を超えると成長率が蒸発率を上回り，急速に成長する．Fig. 1 に MD 計算から得られたクラスター数と過飽和比の時間進化例を示す．クラスター数の時間変化率，つまり時間に対する傾きが核生成率になる。核生成時にクラスターは多数できるが、それでも全分子数（この場合 10 億分子）に比べるとごく一部でしかなく 1 %にも満たない．そのため，過飽和比は緩和のための初期を除くと，ほぼ一定の値になっている．このような結果から，ある温度、過飽和比における核生成率が精度よく得られる．

さまざまな温度や過飽和比について計算を行い，得られた核生成率をまとめたものが Fig. 2 である．過去の研究と比較すると，4 桁から 5 桁もの低い核生成率の現象を追うことができるようになり，その結果，室内実験と同様な低過飽和領域を計算することが初めて可能になった．Fig. 2 に示すように，MD 計算から得られた核生成率

(Fig. 2 の●)はアルゴン室内実験(Fig. 2 の■)と非常に良い一致を示す．これまで MD 計算と室内実験の間には大きな隔たりがあり，MD 計算は室内実験と同様な現象を再現できているのかという疑問もあったが、今回の結果は，MD 計算が室内実験と同じ現象を再現できている強い証拠となる．

2.3 表面エネルギー

2. 2 節の核生成率の結果は室内実験と同様に MD 計算も古典的核生成理論から得られる核生成率と桁で異なることを意味した．何故 MD 計算や室内実験は核生成率が古典的理論と 10 桁以上もずれるのか？この違いを検証するため，クラスター生成のためのギブス自由エネルギーを算出した．

MD 計算から得られる分子クラスターの分布から，クラスター生成のための自由エネルギーを導くことができる．その手順としてまずi-mer の平衡分布$n_e(i)$を導く．(2)，(3)式より平衡分布は定常分布と核生成率を用いて以下に表される．

$$\frac{n_e(i)}{n(i)} = \frac{n_e(i-1)}{n(i-1)}\left(1 - \frac{J}{R^+(i-1)n(i-1)}\right)^{-1} \qquad (12)$$

(12)式より得られた平衡分布と(5)式からクラスター生成

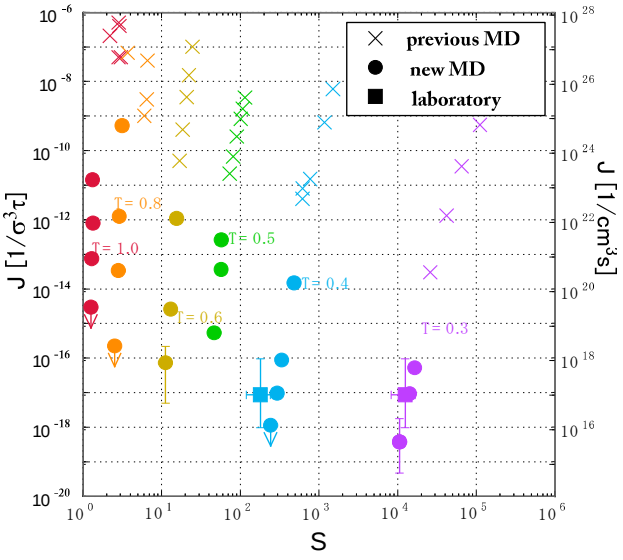


Fig.2. Nucleation rates measured in the large MD simulations (circles) and previous studies (crosses). The squares are argon nucleation rates from experiment[7]. (reprinted from [13])

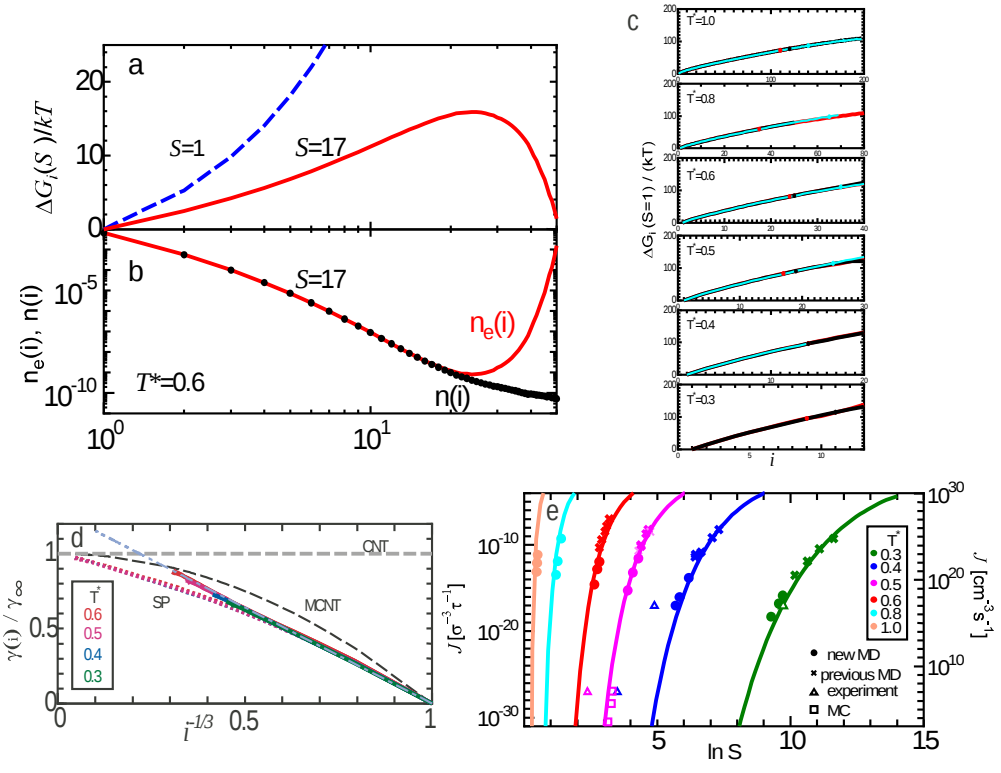


Fig.3. (a,b) The steady number density, equilibrium number density, $\Delta G(i)$ at S=17, and $\Delta G(i)$ at S=1 for a typical example (T=0.6 ε /k). (c) $\Delta G(i)$ at S=1 as a function of I for various temperature. The dots show the size of critical cluster. (d) The ratio of the surface tension of i-mer to the planar value as a function of the curvature[15]. The solid lines show the MD results. The dashed lines show the theoretical models. The dashed-dotted line shows the fitting formula of Eq.(14). (e) The nucleation rates by the analytical formula and simulations (reprinted from[15]).

のための自由エネルギーを導くことができる．さらに、自由エネルギーの過飽和比依存性を差し引くことでクラスターの表面エネルギーも算出できる．つまり、クラスター生成のための自由エネルギーの表面項は$\Delta G(i)$の過飽和比 S が 1 の場合[$\Delta G(i, S=1)$とする]に相当するので，以下から算出可能である：

$$\Delta G(i, S=1) = \Delta G(i) + (i-1)kT \ \ln \ S. \qquad (13)$$

Fig. 3 はクラスターの平衡分布$n_e(i)$ (Fig. 3b)，およびクラスター生成のための自由エネルギー(Fig. 3a)を示す．Fig. 3b の黒点は MD 計算により得られたクラスターの数密度分布を示し、その分布は 10 桁の範囲におよぶ．この分布はクラスターの定常分布$n(i)$とみなすことができ，これを用いることにより精度よく平衡分布やクラスター生成のための表面項などを算出できる．Fig. 3a のケースでは臨界核のサイズi_*は 25 になる．さまざまな温度や過飽和比の場合について解析し，得られた$\Delta G(i, S=1)$を Fig. 3c に示す．各温度に対してさまざまな過飽和比の MD 計算を行うことにより得られた$\Delta G(i, S=1)$は全て良く一致しており温度のみの関数になっていた．この結果は(9), (10)式の過飽和比依存性が今回計算した MD 計算の全ての範囲では妥当であることを示す．

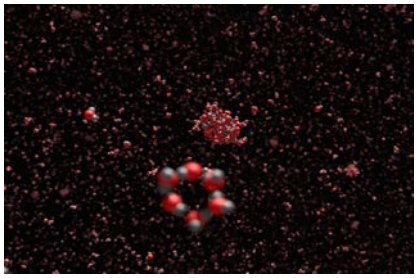
次にクラスターの表面張力を算出する。MD 計算から得られた$\Delta G(i, S=1)$をクラスターのサイズ効果を含めた表面張力γを用いて$4\pi r_1^2 \gamma i^{2/3}$と表すと，古典的核生成理論から得られる$\Delta G(i, S=1) = 4\pi r_1^2 \gamma_\infty i^{2/3}$との比は$\gamma/\gamma_\infty$とみなすことができる．この比を，曲率に比例する$i^{-1/3}$の関数として示したものが Fig. 3d である．およそナノサイズ以下のクラスター($i^{-1/3} \leq 0.5$)に対し表面エネルギーの比は 1 より小さくなり，従来の表面エネルギーの見積りより大幅に小さくなることが分かる．Fig. 3d には参考に(7), (9), (10)式から得られる核生成モデルの値も示した．(7)式の古典的核生成理論（CNT）の場合には 1 となり，MCNT, SP モデルではそれぞれ$(i^{2/3}-1)/i^{2/3}$，$(i^{2/3}-1)/i^{\frac{2}{3}} + \xi kT(i^{\frac{1}{3}}-1)/(4\pi r_1^2 \gamma_\infty i^{\frac{2}{3}})$となる．CNT と MCNT モデルでは温度依存性はなく、SP モデルの温度依存性も小さい(Fig. 3d)．MD 計算の結果はクラスターが小さいときには SP モデルと良く一致し、大きくなるとずれてくることを示す．

得られた MD 計算の結果よりクラスターの表面エネルギーとバルクの表面エネルギーの比は 3 重点（T^*=0. 67）より低温領域において，温度によらず曲率のみに依存することが分かった（Fig. 3d）．さまざまな温度や過飽和度の MD 計算によって得られた結果がすべて一つの線に収束する．得られたクラスターの表面エネルギーのサイズ依存性はフィッティングにより以下で表される：

$$\frac{\gamma(r)}{\gamma_\infty} = 1.28\left(1 - \frac{\sigma}{r}\right). \qquad (14)$$

表面張力の，相の境界面の曲率の変化に対する依存性については，平面からのずれが小さいと近似して得られる Tolman の関係式[27]：

$$\gamma(r) = \gamma_\infty\left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) \qquad (15)$$



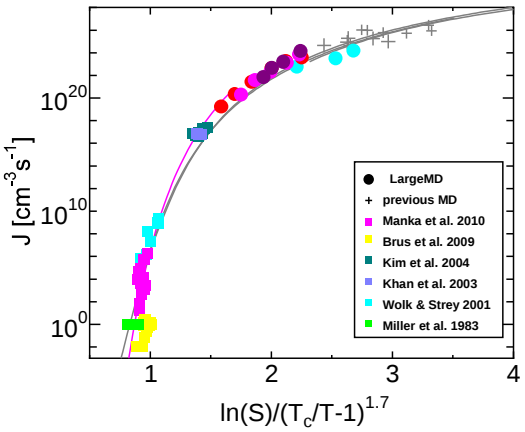


Fig.4 (top) A snapshot of MD simulation of water nucleation[32]. (bottom) Nucleation rates for MD simulations and experiments[33-38] as a function of ln $S/(\frac{T_c}{T}-1)^{1.7}$, where T_c is the critical temperature (reprinted from[18]).

などがあるが(δは Tolman length)、今回の我々の結果からも同様の関係を満たしていることが分かる．MD 計算で得られる臨界核は数分子から数十分子程度から成っており、表面項と呼ばれる部分は本来クラスターの振動項や回転項などが寄与すると考えられる[4, 28]．このような分子クラスターでさえ(14)式のような単純な関係が満たされていることは驚くべきことである．今回の MD 計算の結果はナノサイズの臨界核を形成するための自由エネルギーが従来の巨視的な見積りより大幅に小さくなることを示し，これにより古典的理論と MD 計算および室内実験とのずれを説明できる．

この算出した表面張力を用いることにより任意の過飽和比に使える核生成率の表式が得られた。今回新たに得られた核生成モデルは幅広い温度や過飽和比において核生成率をおよそ 1 桁以内の誤差で予測できる（Fig. 3e)。またこれらの結果を用いて核生成率および臨界核に関する新しいスケーリングの関係を導くこともできる。このスケーリングの関係は条件が異なる複数の現象に対して一般的に成り立つ関係であり，今回得られたスケーリングの関係では臨界核のサイズおよび ln J/η が ln S/η の

みに依存することを示す（J'は無次元核生成率．詳細は[15]）．

この他，MD 計算では凝縮核の成長率や温度や密度、形状といった詳しい性質を調べることができる[13,14]．従来の核生成の多く研究では付着確率αを 1 に仮定している．一方クラスターの成長速度から、分子の付着確率が算出できる。MD 計算の結果は分子の付着確率αが 0.05 から 1 の範囲になり，温度のみならず過飽和 S にも依存することを示す．本結果は付着確率が温度や過飽和比に依存し核生成率に影響を与えることを示している．

2.4 水蒸気から水滴への MD 計算

水は地球や生命にとって重要な物質であり，これまで水の凝縮核の形成過程を明らかにするための室内実験や数値実験は盛んに行われてきた．従来の MD 計算では最大でも 1 万分子程度しか扱えておらず[9,29,30]，アルゴンの場合と同様に室内実験に比べ何桁も高い核生成率で進行する急激な核生成現象のみしか調べられなかった．我々は最大 400 万分子を用いて，時間ステップ数は 3 億ステップ（$0.6\,\mu$s)までの大規模な分子動力学計算を実行した[18]（Fig.4）．水分子のポテンシャルモデルは熱力学量が詳しく調べられている SPC/E モデルを用いた[31]．2.1 節で述べた希ガスと同様の計算を行った結果，従来計算の 10 万分の 1 の低い核生成率で進行する水の均質核生成を再現することができ， 室内実験と分子動力学計算の大きな隔たりを取り払うことに成功した．一方，温度や圧力の広い範囲に対し得られた核生成率は，水の核生成実験と同様に古典的核生成理論から桁で小さな値だった．MD 計算により得られた核生成率およびクラスター形成の自由エネルギーと理論を比較した結果，(10)式で表される凝縮核の表面張力を補正した SP モデルとよく一致することが確認された．水の室内実験の核生成率は SP モデルからの予測と良く一致することが示されており[5]，今回得られた結果と整合的である．

さらに，本来温度と圧力の 2 つに依存する核生成率が，それらの組み合わせで表される 1 つの変数のみに依存する簡単なスケーリング則を新たに提唱した（Fig. 4）．我々の結果は核生成率が$\ln S/(\frac{T_c}{T}-1)^{1.7}$という量でスケールされることを示している．スケーリング則はこれまでも実験値などを用いて数桁程度の範囲で提案されてきた[39-41]が，今回提唱したスケーリング則は温度では 200K から 400K，核生成率では 30 桁にわたる広い範囲に対し，分子動力学計算と室内実験の両方の結果をよく再現する．このスケーリング則は室内実験や分子動力学計算がまだ行われていない温度・圧力環境における水の凝縮核生成率を高精度で予言できる．今回得られた水のスケーリング則と 2.3 節で得られた希ガスのスケーリング則とはスケーリングされる変数が異なっている．スケーリングの関係の解明についてはまだ明らかではく、他の物質でも同様なスケーリング則が成り立っているのか確かめることも新たな研究課題であろう．

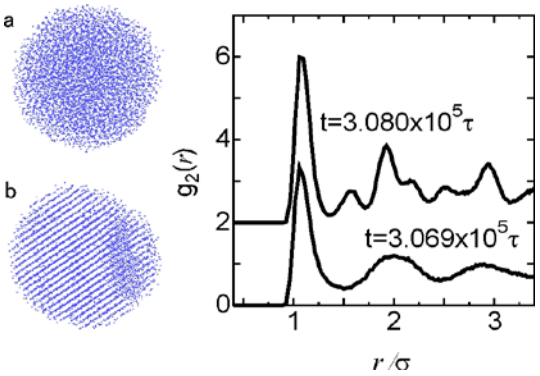


Fig.5. (left) Snapshots of the cluster before (a) and after (b) the crystallization. (right) Pair correlation functions in the cluster before and after the crystallization (reprinted from [12]).

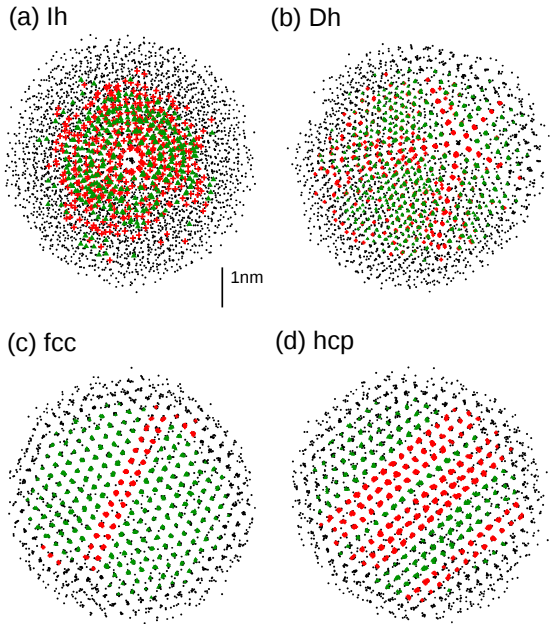


Fig.6 Solid clusters composed of 1000-5000 molecules obtained by MD simulations[47], where fcc (or hcp) is green (red).

3. 液滴からの結晶化

2 節では希ガスや水分子に対する気相からの核生成過程の MD 計算結果について述べた． 3 重点以下では結晶が安定相であるが、MD 計算では 3 重点以下の低温で計算しても、凝縮核は液相であることを示していた．この過冷却液滴の凝縮核は準安定相でありいつか結晶化することが期待される．このように，まず熱力学的に自由エネルギーの高い相が出現し，その後安定相が出現する現象はオストワルドの段階則[42]と呼ばれ、核生成実験などでも確認されているが[43-46]，MD 計算でもこのような現象が起きたと考えられる．この気体から固体への多段階核生成（気体から過冷却液滴への凝縮核生成と液滴からの結晶核生成）の MD 計算例[12]を Fig. 5 に示す．Fig. 5 の

左図は結晶化する前と後のクラスターを，右図は動径分布関数を示す．結晶化によりクラスターの構造や密度が非常に短い時間（1 ナノ秒以下）で変化する．

この現象をさらに詳しく調べるために、我々は最大 1500 万個の LJ 分子を用いた気相から固相への多段階核生成の MD 計算を粒子数、体積、エネルギー(NVE)一定の系で行った．凝縮核が結晶化するには長い待ち時間が必要なため，数億ステップ（実時間で数 μs）の計算を行った．まず気相ガスから準安定相である過冷却液滴へ核生成し、その後に過冷却液滴内の一部で核生成が始まり短時間で全体が結晶化する様子が得られた．液滴の結晶化はすぐには起きず，ある程度大きく成長してから起きること、生成されたナノ結晶は 5 回対称性を持つ正 20 面体の準結晶（Fig. 6a），十面体の準結晶（Fig. 6b）および fcc を多く含む結晶(Fig. 6c），hcp を多く含む結晶(Fig. 6d）が混在していることなどが分かった．また結晶化する際には蒸発を伴うなど，新たな結果が得られている [47]．

4. 液相からの気泡核生成

2 節と 3 節では気相からの核生成過程について述べてきた．気相からの核生成では特に表面エネルギーのクラスターサイズ依存性の重要性について述べた．では液相から気相の相変化ではどうだろうか？ 我々は液相から気相への相変化を調べるために，5 億個の LJ 分子から成る液相からの気泡核生成の MD 計算を行った。温度は $T^* = 0.6 - 0.86$で圧力 P_l は-300<P_l/P_{eq}<0.5［但し，P_{eq} は平衡（飽和）蒸気圧，P_l は液体圧力］のさまざまな範囲において、NVE 系のもとで気泡が生成し成長する様子を観察した（Fig. 7）．液体からの気泡生成の MD 計算は多数あるが，はじめに気泡が形成されるまでの待ち時間から核生成率を見積もる MFPT 法（the mean first passage times）が用いられてきた．本研究では複数の気泡の発生から核生成率を求める方法(Yasuoka-Matsumoto method)を用いて正確に核生成率を求めることに成功した [16]．また気泡のサイズ分布から気泡生成のための自由エネルギーの算出や気泡の物理的性質など詳細な解析を行った [17, 19]．MD 計算から得られた核生成率と古典的理論から予測される値との比を Fig. 7 の右図に示す。縦軸は MD 計算で得られた核生成率を古典論の予測で割った値で横軸は温度である．我々が得た核生成率（Fig. 7 右図の◆）は、古典的理論から得られる値と高温で一致する一方、低温では大きくずれる．

この古典的理論とのずれは以下のように説明される [19]．従来の理論では核生成率表式は

$$J_{\mathrm{CNT}} = \left(\frac{2\gamma}{\pi m}\right)^{1/2} n_l \exp\left\{-\frac{16\pi\gamma^3}{3kT(P_{eq}-P_l)^2}\right\} \qquad (16)$$

と表され（n_l は液体の数密度），プレファクター J_0[$= \left(\frac{2\gamma}{\pi m}\right)^{1/2} n_l$]は液体圧力に依らない一定のものを用いてきた．しかし、プレファクターは臨界核付近での気泡の成長率により決定し、液体圧力に大きく依存する。気泡の成長率は液滴の場合と異なり，蒸発だけでは決まらず粘性や慣性力などにも依るため注意が必要である．我々はプレファクターの正確な表式を求めた［文献 [19] の(49)式］．その結果，液体圧力が平衡圧力より十分小さい場合には、気泡の慣性や粘性が効くためプレファクターの値が従来の理論と数桁も異なることが分かった．Fig. 8 に我々が得た正確なプレファクターと従来用いられてきたプレファクターとの比を減圧度の関数として示す(Fig. 8

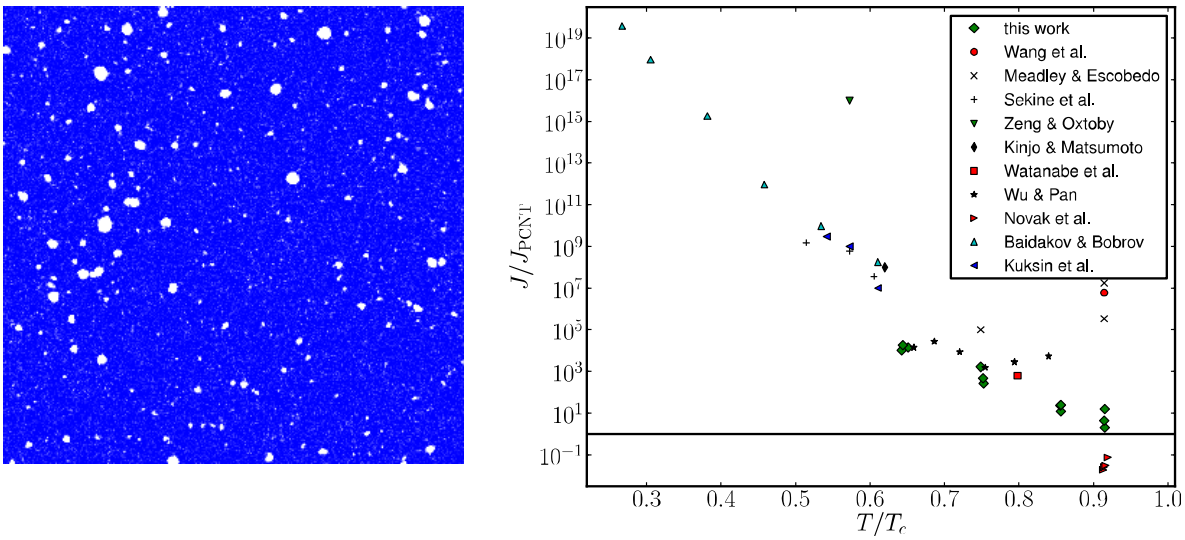


Fig.7 (left) Snapshot of a MD simulation of bubble nucleation. (right) Measured nucleation rates[16,48-57] divied by that obtained by the classical nucleation theory as a function of temperature T/T_c (reprinted from [16]).

の実線)．減圧度が大きな場合，特に負圧などの場合には，従来とのずれは大きくなる．今回新たに得られたプレファクターを用い，核生成理論と MD 計算を比較することにより，気泡の表面張力を導出した．気泡の臨界核サイズはナノサイズであり，この領域ではバルクの値より小さくなり，曲率の依存性も(15)式を用いて MD 計算を説明できる結果となった． 得られた表面張力のサイズ依存性は気相からの核生成の MD 計算により得られた液体粒子の表面張力の結果と調和的である．古典的理論とのずれはプレファクターと表面張力の２つの古典的理論の改良により，多くの MD 計算や実験が説明可能である．

5. おわりに

本論文では，気相からの液相への核生成過程，液滴の結晶化，および液相から気相の核生成過程の MD 計算について紹介した．核生成過程を再現し，核生成率やクラスター分布からクラスター生成のための自由エネルギーなどを評価し，核生成理論の検証や改良を試みた．2 節で述べたように，気体からの核生成では表面エネルギーのサイズ依存性が重要であることを述べた．核生成率は自由エネルギーの変化に対して指数関数的に変化するため，自由エネルギーを正確に評価しない場合には，ときには 10 桁以上もずれてしまう．希ガスの場合，ナノサイズの臨界核を形成するための自由エネルギーは従来の巨視的な見積りより大幅に小さくなり，これが古典的理論と MD 計算および室内実験とのずれの一番の原因と考えられる．一方水の場合には，逆にナノサイズの臨界核を形成するための自由エネルギーは従来の巨視的な見積りより大きくなり，実験値が理論より小さくなる原因と考えられる．また液体から気体への相変化においても，気泡臨界核は小さく，表面エネルギーのサイズ依存性が重要な役割を果たすことが分かった．さらに気泡生成においては，正確なプレファクターを用いることの重要性も述べた．今回得られた結果は，核生成過程は核生成理論の枠組みの中で，それぞれの要素を正確に取り入れることにより，核生成の現象を定量的に高精度で予測できる可能性を示す．

今回紹介した MD 計算の結果は数十分子からなる分子クラスターであってもその表面エネルギーは比較的単純に表せることを示した． MD 計算で得られる臨界核は希ガスでも水の場合でも数十分子程度であった．2.2 節でも述べたように自由エネルギー内の表面項と呼ばれる部分は本来クラスターの振動項や回転項などから寄与すると考えられるが，曲率の１次あるいは２次の関数として単純に表されることについて，その妥当性やさらなる高次の補正の必要性 [58,59]，また物質依存性や，多成分系での振る舞いなど，明らかにすべき多くの問題が残されている．核生成の解明には基礎物理学と照らし合いながらシンプルな系から土台を積み上げていくことが重要であり、原子・分子レベルでの物質の成り立ちを観察できる MD 計算は今後も有用な手段となるだろう．また MD 計算で予測された核生成モデルをさらに核生成実験で検証する

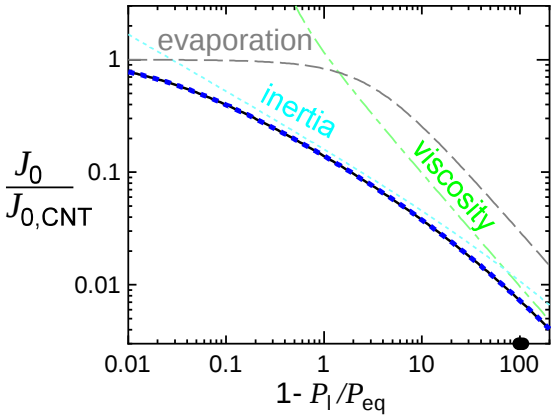


Fig.8. Prefactor in the nucleation rate of bubble (reprinted from [19]). The solid line presents the correct prefactor and the dashed lines show the approximate formula.

など、実験との連携などの取り組みも重要であろう．

謝　辞

本論文を執筆する機会を与えてくださった三浦均氏をはじめ編集委員の方々にお礼申し上げます．また有益なコメントを下さった匿名の査読者に感謝します．本報告で紹介した大規模 MD 計算の研究は、Diemand 氏（当時チューリッヒ大学），Angelil 氏（当時チューリッヒ大学)、田中秀和氏（東北大学）と共同で行いました。本研究の計算の実行は PRACE (Partnarship for advanced computing in Europe)において 3,500 万コア時間の計算資源を獲得するなどにより，ヨーロッパの並列計算機や国立天文台の計算機システム（CrayXC30）を利用しました．また本研究の遂行にあたり日本学術振興会からの科学研究費補助金(15K05015, 15H05731, 16H00927)の一部を使用しました．

6. 参考文献

1) M. Volmer and A. Weber: Z. Phys. Chem., **119** (1926) 277.
2) V. R. Becker and W. Döring: Ann. Phys., **24** (1935) 719.
3) J. B. Zel'dovich: J. Exp. Theor. Phys., **12** (1942) 525.
4) J. Feder, K. C. Russel, J. Lothe, and G. M. Pound: Adv. Phys., **15** (1966) 111.
5) A. Dillmann and G.E. Meier: J. Chem. Phys., **94** (1991) 3872.
6) A. Laaksonen, I. J. Ford, M. Kulmala: Phys. Rev. E R, **49** (1994) 5517.
7) S. Sinha, A. Bhabhe, H. Laksmono, J. Wolk, R. Strey, and B. Wyslouzil: J. Chem. Phys., **132** (2010) 064304.
8) K. Yasuoka and M. Matsumoto: J. Chem. Phys.,

109 (1998) 8451.
9) K. Yasuoka and M. Matsumoto: J. Chem. Phys., **109** (1998) 8463.
10) J. Merikanto, H. Vehkamaki, and E. Zapadinsky: J. Chem. Phys., **121** (2004) 914.
11) K. K. Tanaka, H. Tanaka, K. Kawamura, and K. Nakazawa: J. Chem. Phys., **122** (2005) 184514.
12) K. K. Tanaka, H. Tanaka, T. Yamamoto, K. Kawamura: J. Chem. Phys., **134** (2011) 204313.
13) J. Diemand, R. Angelil, K. K. Tanaka, and H. Tanaka: J. Chem. Phys., **139** (2013) 074309.
14) R. Angelil, J. Diemand, K. K. Tanaka, and H. Tanaka: J. Chem. Phys., **139** (2013) 074309.
15) K. K. Tanaka, H. Tanaka, J. Diemand, and R. Angelil: J. Chem. Phys., **139** (2014) 194310.
16) J. Diemand, R. Angelil, K. K. Tanaka, and H. Tanaka: Phys. Rev. E, **90** (2014) 052407.
17) R. Angelil, J. Diemand, K. K. Tanaka, and H. Tanaka: Phys. Rev. E, **90** (2014) 063301.
18) R. Angelil, J. Diemand, K. K. Tanaka, and H. Tanaka: J. Chem. Phys., **143** (2015) 064507.
19) K. K. Tanaka, H. Tanaka, J. Diemand, and R. Angelil: Phys. Rev. E, **90** (2015) 022401.
20) LAMMPS （Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator）. http://lammps.sandia.gov
21) P. G. Debenedetti: *Metastable liquids*, (Prinston University Press, 1996).
22) D. Kashchiev, Nucleation: *Basic theory with application*, (Butterworth Heinemann, 2000).
23) V. I. Kalikmanov,: *Nulceation* theory, (Springer 2013).
24) B. E. Wyslouzil, and J. Wölk: J. Chem. Phys., **145** (2016) 211702.
25) K. Nichioka and I. Kusaka: J. Chem. Phys., **96** (1992) 5370.
26) K. Nishioka and A. Mori: J. Chem. Phys., **97** (1992) 6667.
27) R. C. Tolman: J. Chem. Phys., **17** (1949) 333.
28) J. Lothe and G. M. Pound: J. Chem. Phys., 36 (1962) 2080.
29) H. Matsubara, T. Koishi, T. Ebisuzaki, and K. Yasuoka: J. Chem. Phys., **127** (2007) 214507.
30) K. K. Tanaka, A. Kawano, and H. Tanaka: J. Chem. Phys., **140** (2014) 114302.
31) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma: J. Phys. Chem., **91** (1987) 6269.
32) 水の核生成のMD計算に基づき作成されたアニメーションからのスナップショット. https://www.youtube.com/watch?v=QI4TRR-bntI
33) R. C. Miller, R. J. Anderson, J. L. Kassner, and D. E. Hagen: J. Chem. Phys., **78** (1983) 3204.
34) J. Wolk and R. Strey: J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 11683.
35) A. Khan, C. H. Heath, U. M. Dieregsweiler, B. E. Wyslouzil, and R. Strey: J. Chem. Phys., **119** (2003) 3138.
36) Y. J. Kim, B. E. Wyslouzil, G. Wilemski, J. Wolk, and R. Strey: J. Phys. Chem. A, **108** (2004) 4365.
37) D. Brus, V. Ždimal, and H. Uchtmann: J. Chem. Phys., **131** (2009) 074507.
38) A. A. Manka, D. Brus, A.-P. Hyvrinen, H. Lihavainen, J.Wolk, and R. Strey: J. Chem. Phys., **132** (2010) 244505.
39) B. N. Hale: Phys. Rev. A, **33** (1986) 4156.
40) B. N. Hale: J. Chem. Phys., **122** (2005) 204509.
41) B. N. Hale and M. Thomason: Phys. Rev. Lett., **105** (2010) 046101.
42) W. Ostwald: Z. Phys. Chem., **22** (1987) 289.
43) Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, and K. Tsukamoto: Cryst. Growth. Des., **12** (2012) 3278.
44) S. Ishizuka, Y. Kimuta, and I. Sakon: The Astrophys. J., **803** (2015) 88.
45) S. Ishizuka, Y. Kimura, and T. Yamazaki: J. Cryst. Growth, **450** (2016) 168.
46) S. Ishizuka, Y. Kimura, T. Yamazaki, T. Hamam N. Watanabe, and K. Kouchi: Chem. Mater., **28** (2016) 8732.
47) K. K. Tanaka, J. Diemand, H. Tanaka, and R. Angelil (in preparation).
48) X. C. Zeng and D. W. Oxtoby: J. Chem. Phys., **94** (1991) 4472.
49) T. Kinjo and M. Matsumoto: Fluid Phase Equilib., **144** (1998) 343.
50) Y. W. Wu and C. Pan: Microscale Thermophys. Eng., **7** (2003) 137.
51) A. Y. Kuksin, I. Morozov, G. Norman, V. Stegailov, and I. Valuev: Mol. Simul., **31** (2005) 1005.
52) B. R. Novak, E. J. Maginn, and M. J. McCready: Phys. Rev. B, **75** (2007) 085413.
53) M. Sekine, K. Yasuoka, T. Kinjo, and M. Matsumoto: Fluid Dyn. Res., **40** (2008) 597.
54) Z. Wang, C. Valeriani, and D. Frenkel: J. Phys. Chem. B, **113** (2008) 3776.
55) S. L. Meadley and F. A. Escobedo: J. Chem. Phys., **137** (2012) 074109.
56) H. Watanabe, M. Suzuki, and N. Ito: Comput. Phys. Commun. **184** (2013) 2775.
57) V. G. Baidakov and K. S. Bobrov: J. Chem. Phys. **140** (2014) 184506.
58) J. W. P. Schmelzer and V. G. Baidakov: Phys. Rev. E, **94** (2016) 026801.
59) K. K. Tanaka, H. Tanaka, R. Angelil , and J. Diemand: Phys. Rev. E, **94** (2016) 026802.

（2017 年 2 月 16 日受理）