

金属クラスター系での自発的合金化現象とそのハミルトン系モデル

日本学術振興会 PD(立命館大理工) 清水 寧¹
立命館大理工 池田 研介
鹿児島大工 澤田 信一

原子、分子のマイクロクラスターや超微粒子の特徴は、動的な揺らぎが大きいことである [1]。最近、保田-森らによって金属クラスターのこのような動的な特徴を反映したと考えられる急速合金化現象が実験的に観測された [2, 3, 4, 5]。講演では電子論的、半経験的、および経験的なアプローチによって、この「自発的な合金化現象」の動的な過程のシミュレーションを行ない、その機構を理論的に解明しようとする試みを紹介した [6]。

超微粒子あるいはマイクロクラスターの特徴は、それが有限個の原子から成る少数多体系である点にある。そのため平衡状態にあるクラスターといえども、一般に極めて大きな構造揺らぎを伴う。そのようなクラスター特有の動力学的挙動の典型例が飯島らによって発見された *Au* クラスターの動的な構造変態であろう。これは基盤に置かれた *Au* クラスターの構造がまるで生き物のようにダイナミックに変態を引き起こす現象である。高柳らは観察する電子顕微鏡のビームを絞ることによって、このような構造揺動が照射するビームの影響によるものではなく、クラスター固有の動的性質であるとした [7]。クラスターの特徴は系のエネルギーを極小にする構造がただ一つではなく、どんぐりの背比べのように同程度のエネルギー極小状態が数多く共存することである [8]。澤田らは *Au* マイクロクラスターの分子動力学シミュレーションによって、このような準安定構造間の遷移が確かに力学によって自発的に誘導されることを示し、それがクラスターの大きな構造揺動であると結論付けた [1]。

構造間遷移が外界から入る擾乱によってではなく、系自身の運動によって自発的に発生する時、その運動は準安定構造の間を繋ぐ反応経路上の動的な不安定点（遷移状態）が誘導したカオス運動になっていると考えられる。カオスによって、自発的に準安定な構造を巡り歩く運動はクラスター系のみならず、様々な系で報告されており、カオス的遍歴 (chaotic itinerancy) と呼ばれている [9]。クラスター特有の大きい揺らぎに関係すると思われる興味深い現象が、最近、大阪大学の保田、森ら（以下 YM と略記）によって発見された金属クラスターにおける急速合金化現象である [2]。室温下で、カーボングラファイト上に支持したナノメートルサイズの *Au*(host) クラスターに、バラバラの *Cu*(guest あるいは溶質) 原子を蒸着させ、電子顕微鏡でその場観察したところ、観察時間（数秒から数時間）以内に *Cu* 原子が *Au* クラスターに吸収され (*Au, Cu*) の合金クラスターが形成されていることを YM は見出した。この合金化の速度はバルクでの合金化の速度に比べて桁外れに大きい。彼らはこのような急速合金化現象が必ずしもクラスターの熱的な活性状態によって支配されるものではないという点を強調して、自発的合金化現象 (Spontaneous Alloying Phenomenon) と呼んでいる。YM らは (*Au, Cu*) 系と同様の実験を (*Au, Zn*)、(*Al, Au*)、(*In, Sb*) といった様々な組み合わせの原子種に対して行ない、自発的な合金化が起こる場合、起こらない場合を系統的に調べている。YM らの実験から導かれる結論はおよそ以下の①から④にまとめることができる。

① host クラスター径がある臨界径より小さければ、1 個ずつ降着する溶質原子はクラスターに吸収され、内部で空間的に一様な合金化がおこる。

(*Au, Cu*) 系の場合、臨界径は約 4nm（原子数にして 1000 個くらい）である。もし合金化が拡散過程によって起こると仮定すれば、溶質原子の host クラスターへの拡散係数は異常に大きい。(*Cu, Au*) の組み合わせを例にとると、拡散係数は同じ温度のバルクの拡散係数より 9 桁ほど大きい。

② 臨界径より大きいクラスターでは一様な自発的合金化は起きず、クラスター表面上で薄皮状に合金をつくる。クラスターの中心部には host 原子のみからなるコアが残される。

さらに (*Au, Cu*) 系の場合には、10nm 以上の径のクラスターでは、蒸着した *Cu* は *Au* クラスターの外側を覆うものの、目立った合金化領域は見られなくなる。

③ 自発的合金化は合金の生成熱によって支配される。合金生成熱が十分大きい正の値をもつよう

¹shimizu@bkc.ritsumei.ac.jp

な原子種の組み合わせに対して自発的合金化は起こらない。負の生成熱をもつ原子種に対して合金化が起こるが、一様な合金化が起こるクラスターの臨界径は生成熱の値が大きいほど大きくなる。

一方、 YM は双晶構造をもつクラスターが合金化前後でその構造を変化させないという観測事実から

④ 合金化プロセスは準溶融状態ではなく、固相状態で起きると推論している。

こうした実験事実を前に、次の点に興味を持つのは自然であろう。すなわち「このような急速拡散現象はどのような動的過程によって実現されるのだろうか?」「金属クラスターの電子論的な性質のようなマイクロな詳細にまでさかのぼらねば理解できない現象であろうか?それとももっと巨視的なレベルの記述で理解できる現象であろうか?」さらに非線形動力学の立場からみても、「自発的合金化現象はクラスターの少数多体系としての力学的性質、すなわち多数の共存する準安定構造やその間を巡るカオスの遍歴のような振舞いとどう関係しているのだろうか?」といった疑問が浮かぶ。

この現象に対する可能なモデル設計とその物理的内容、2次元 Morse ポテンシャルモデルに基づくダイナミクスのシミュレーションとその物理的解釈、そして多体力が合金化現象を考える上でどのような効果をもたらすかについての考察、最後に金属クラスターでの融解と合金化についても言及した。

今回の話しの中心は我々の動力的なシミュレーションと比較して、現段階で実験的研究の結果と一致する点、一致しない点に関することであり、それらは次のようにまとめることができる。

- ① 生成熱が負の場合にのみ合金化が起き、正の場合には合金化は起こらない。
- ② クラスターサイズがある臨界値より小さければ固相から出発しても一様な合金化が起きる。臨界サイズより大きいクラスターでは合金化は表面に局在し中心部には純粋金属のコアがとり残される。
- ③ よって臨界サイズより小さいクラスターの合金化速度は、バルクに比べてはるかに速く、急速合金化と呼ぶのが妥当と思われる。そのときの合金化時間は、2D クラスターでは常温で *sec* より短いと評価される。

④ α すなわち生成熱の大きさが合金化速度、臨界クラスターサイズを決定する。

これらの観察事実は紹介した観測事実 ①-③ に一致する。しかし、前節で述べたように、

⑤ 固相にはじまる合金化の時間発展では、混入最終状態で運動エネルギーが急増し、同時にボンダ間揺らぎの大きさも「現象をみる時間スケールをかえる」と融解レベルにまで達する。

ことがシミュレーションでは観察されており、固相のまま合金化が進行するという YM らの主張(前述の④)と一見矛盾するようにみえる。我々のシミュレーションでは、最終段階での温度上昇を欠く場合、 B 原子の A クラスター内への進入は起こるものの、きれいな一様混入は実現されないと思われる。しかし、その一方において、相を定義する特徴的な時間スケールを今回とりあげた少数多体系で抽出するのは困難であることを数値的に指摘した。つまりクラスターという少数多体系において「融けて」いる状態を疑義なく同定することができないとすれば、④の意味に基づく YM らの双晶構造の崩壊を分子動力学計算で見える「融解」の発生と同一視してよいかという点について慎重になる必要がある。これについても最近接リンデマン数をクラスター内の層ごとに定義し、クラスター内の状態がみる時間スケールをかえることで変化することを数値的に指摘した。

超微粒子-クラスターの問題は伝統的な統計力学的取り扱いの枠に納まらない部分が多い。系の原子数が小さいため表面の効果が大きく、バルク系の様に、統計力学を成り立たせる基盤となるエルゴード性が、注目する現象のタイムスケールで成り立つ保証がないためである。したがって、その動的側面は、例えば拡散過程や確率過程のような統計的な平滑化を受けた法則(キネマティクス)よりむしろダイナミクスの支配を受ける部分が本質的と予想される。クラスター系はダイナミクスから統計力学的世界が生まれるまさに誕生寸前の姿を直接に実験することができる舞台を提供している。その意味でカオスや非線形動力学の観点からも興味深い問題に満ちていることを特に強調した [8]。

参考文献

- [1] S. Sawada and S. Sugano, Z. Phys. **D24** (1992) 377 ; 「マイクロクラスター」 菅野暁著 物理学最前線 25(共立出版)
- [2] H. Yasuda, H. Mori, M. Komatsu, K. Takeda and H. Fujita, J. Electron Microsc. **41** (1992) 262
- [3] H. Yasuda and H. Mori, Phys. Rev. Letters, **69** (1992) 3747; H. Yasuda and H. Mori, Intermetallics **1** (1993) 35; H. Yasuda, H. Mori, T. Muraki, and T. Sakata, Z. Phys. **D31** (1994) 209 ; H. Mori and H. Yasuda, J. Microsc.**180** (1995) 33
- [4] H. Yasuda and H. Mori, Z. Phys. **D 31** (1994) 131
- [5] H. Mori, H. Yasuda, and T. Kamino, Phil. Mag. Lett. **69** (1994) 279
- [6] 清水寧、池田研介、澤田信一、里子允敏「表面」35(1997)479 (この文献は誤植が多いので、御希望の方は連絡頂ければ修正版を郵送させていただきます。); Y. Shimizu, S. Sawada and K. S. Ikeda, 'Classical Dynamical Simulation of Spontaneous Alloying.', preprint. S. Sawada, K. S. Ikeda and Y. Shimizu, in preparation.
- [7] J. O. Bovin, R. Wallenberg, and D. J. Smith, Nature (London) **317** (1985) 47; S. Iijima and T. Ichihashi, Phys. Rev. Letters, **56** (1986) 616; M. Mitome, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Z. Phys. **D12** (1989) 45; P. M. Ajayan and L. D. Marks, Phys. Rev. Letters. **63** (1989) 279
- [8] R. S. Berry, Chem. Rev. **93**(1993)2379 and references therein.; 志田典弘 数理科学 396(1996)50; C. Seko and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **104**(1996) 8613
- [9] K. Ikeda, K. Otsuka and K. Matsumoto Suppl. Prog. Theor. Phys, **99**(1989) 295; 池田研介 数理科学 396(1996)17; I. Tsuda, World Feature, **31** (1991)105; I. Tsuda, Physica **D75**(1994)165; K. Kaneko, Physica **D41**(1990)137 ; *ibid***D54**(1991)54; P. Davis, J. J. Appl. Phys. **29**(1990) L1238; T. Aida and P. Davis, IEEE J. Quantum Electron **30**(1994) 2986