

表面とバルクの間としての原子マイクロクラスターのダイナミクス

基礎化学研究所 清水寧

Abstract

ナノサイズ程度のクラスターは、その約半数の原子が表面にあり、内部に残りの半数の原子があるという点に注目すれば、表面とバルクが混在した系であるといえる。2元合金系マイクロクラスターの自発的合金化現象のシミュレーションを通じて、表面バルク混在系としてのクラスター系における原子拡散機構について議論する。バルク内での原子の拡散機構は欠陥を介する拡散メカニズム、格子間拡散メカニズムなどのいくつかの基本メカニズムに分類されることが知られている。一方、バルク表面では、固体中の拡散よりも速い拡散が、欠陥の集積物としての表面の存在によって誘起されることが知られている。これら双方の効果の結果として、クラスター系において、急速な原子拡散が、融点よりも十分低い温度領域でも起こることを示す。

1 はじめに

原子分子マイクロクラスターはバルクとは質的に異なる新奇な物性を示す材料として非常に興味深い物理系である。サイズ効果による融点効果や磁気的性質における久保効果などはその典型例であろう。多くのクラスターの研究は、平衡状態にある原子分子クラスターに関するものでダイナミクスの観点から有限系としてのクラスターを捉えた研究は少ない。ダイナミクスに関する研究も比較的短い時間スケール(最長でも数ナノ秒)にとどまるものが主である。統計的な観点から考慮しても、小さな系は揺らぎが大きく、緩和現象に関しても非常に長い時間スケールが現れるのは容易に想像できる。蛋白質の折れ畳み過程や金クラスターの構造揺動のメソスコピック系でも、非常に長い時間スケール(数マイクロ秒オーダー)で現象が進行してゆくことはよく知られている。このような大きな揺らぎや長時間スケールの振舞いのなかに、小さな系としての原子クラスター系の特徴が埋め込まれている可能性を追求することが本研究の目的である。

2 ナノクラスター系特有の高速輸送過程としての自発的合金化現象

我々はナノサイズの金属クラスター特有の原子輸送過程として、保田・森らの見出した「自発的合金化現象」を捉え、そのメカニズムについて分子動力学(MD)的手法に基づき研究を行なった。ここで自発的合金化現象とは、2種原子からなる数ナノメートル径の宿主原子からなる金属にゲスト金属原子をその表面に付着したときに起こる、ゲスト原子のクラスター内部への(室温下での)非常に速い拡散現象を指す[1]。すでに我々は、2次元のモースモデルを用いたエネルギー一定のMDによって、合金化に要する時間のクラスターサイズに対する依存性、合金生成熱の大きさと合金化時間に関して、阪大の保田と森らの実験とシミュレーションの間に定性的に良い一致をみていた[2, 3, 4]。

しかし、「なぜ融点より低い温度領域で速い拡散が現れるのか」といったことに関する基本的なメカニズムは、まだ未解明であり、本研究では、そのことを中心にさらに解析を進めた。原子クラスターは殻(shell)の集合体とみなし、原子の揺らぎと組みかえの様子を殻ごとに調べ動的な性質の特徴づけを試みた。(殻は重心からの距離に応じて中心部から1st shell, 2nd shell, 3rd shell...と定義する。)図1は、我々が用いたモデルクラスターの初期配置と二体分布関数である。二体分布関数が極小値をとるときの距離が、各原子が帰属する殻を分類する際の指標に使われている。原子の「揺らぎ」は隣接原子間距離の揺らぎを、殻毎に平均化してMDの時間発展での変化をみることのより定量化し、「組みかえ」は隣接行列の時間変化を行列間のノルムとして定量化した。その結果、臨界半径以下のクラスターの表面原子は、融点よりもかなり低い温度領域($\sim 0.75T_m$ 但し $T_m \sim 700K$)でも、ほとんど融解状態といってよいほど動的活性状態にあることが分かった。図2は融点以下で自発的合金化現象が完結する典型的な場合について、殻ごとの揺らぎの時間発展を示したものである。図2からわかるように最も表面に近い4th-shellの揺らぎは平均隣接原子間隔を1とすると、その10%程度揺らいでいる。融解を判定するためにしばしば用いられるリンデマン規準をそのまま適用すれば、クラスター表面はほぼ融解状態にあることがわかる。なお、このとき時間発展をみると全体として揺らぎが大きくなっているのがわかる。これは系の温度が生成熱の発生により上昇することによる。この温度上昇は図2で示されるように、およそ100[K]に及ぶ。しかし、以下で触れるように、この温度上昇は合金化過程を高速化するという点において、それほど重要ではない。

3 結論

表面原子がクラスター全体の原子数に比べて多く存在するために、クラスター内部の原子がほとんど固相状態にあっても、クラスター表面付近の原子が激しく運動していれば、原子同士の位置交換がクラスター内部の原子まで巻き込んで行われることをシミュレーションで見いだした。このプロセスにおける基本メカニズムは、クラスター内部の原子はいつまでも内側に留まらずに、表面付近での原子の激しい集団的横滑り運動によって、いつの間にかクラスターの表面へとはじきだされるという機構にある。このメカニズムはいうなれば、皮むきダイナミクス (Peeling Dynamics) とでも呼ぶべきもので、あらゆる方向に表面をもつクラスターで、普遍的に存在するものであると我々は予想している。この結果は、クラスターが完全に融解していなくても、表面付近でのみ原子運動が活性化することで、クラスター表面とは垂直の方向 (動径方向) の拡散を促進することを示唆している。表面拡散や粒界拡散はバルク拡散より数桁はやいことが知られている。皮剥き機構は、丸いクラスターの偏角方向の速い表面拡散が動径方向の拡散に方向転換するメカニズムであると捉えることも可能である。我々はこのメカニズムによって、クラスター中心が固相状態にあっても、非常に速い原子の混合が起き得るという仮説をたてた。これはは数百ナノ秒以上の長時間にわたって時間発展を追うことではじめて明確にみえてくるクラスター系のダイナミクス特有の現象である。現時点では、小さなクラスターであっても、長時間にわたるシミュレーションを要するので、「皮剥きダイナミクス」は2次元のペアポテンシャル (モースポテンシャル) モデルでしか確認されていないが、2次元系ではモースポテンシャル及び電子状態の効果を考慮に入れた多体力ポテンシャルの両方で、皮むき機構を確認している。(この研究は、立命館大学池田研介氏、関西学院大学澤田信一氏との共同研究である。)

参考文献

- [1] H.Yasuda, H.Mori M. Komatsu, K. Takeda and H. Fujita, J. Electron Microsc. 41 (1992) 262
- [2] 清水 寧、池田研介、澤田信一、里子允敏「表面」1998年9月号、「自発的合金化現象の解明にむけて」
- [3] Y.Shimizu, K.S.Ikeda and S.Sawada, European Physical Journal D4(1998)365-372; Erratum *ibid* D6(1998)281
- [4] Y.Shimizu, K.S.Ikeda, and S.Sawada, submitted to Phys.Rev.A

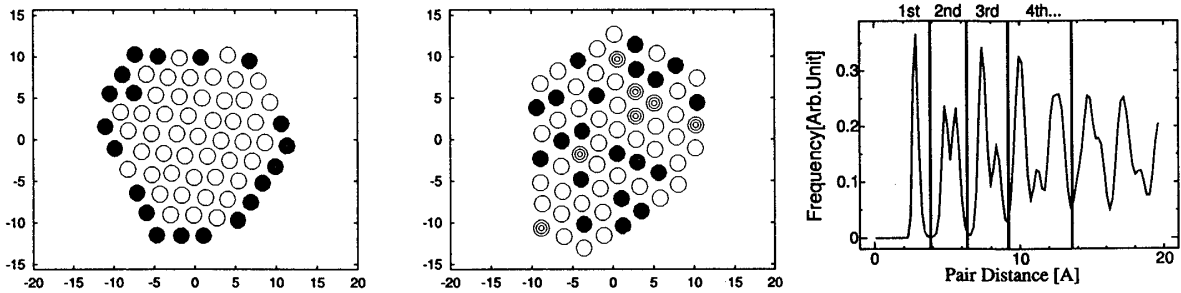


図 1: 初期配置と合金化終了後の配置。●は溶質原子、○は母体原子、◎は初期に中心近くにいた原子を指す。その時間発展データ得られた 2 体分布関数

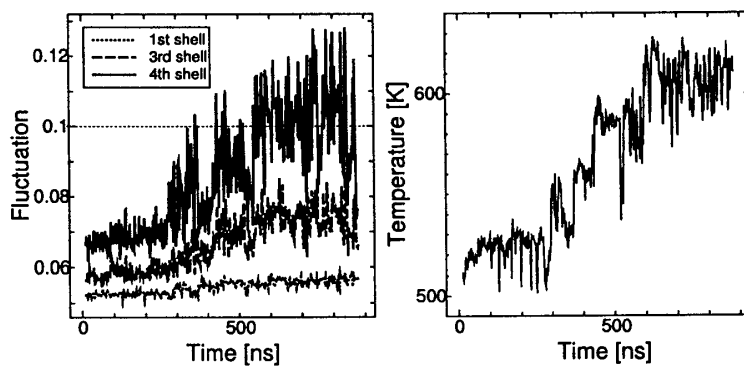


図 2: 隣接原子間距離の揺らぎと系の温度の時間発展