

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¹

基礎化学研究所 清水寧²

(2001年7月9日受理)

概要

ナノサイズ程度のクラスターは、そこに含まれる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。ここでは、保田-森(YM)らによって発見された2元合金系マイクロクラスターの自発的合金化現象に対する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。表面とバルク双方が共存する結果として、ナノサイズ程度の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。表面融解に駆動された拡散メカニズムを提案し、これがYMらによって発見されたナノサイズ2元合金クラスターでの自発的合金化(溶質原子の急速拡散)の解釈になりうるかという点についても検証する。

1 はじめに

超微粒子や原子分子のマイクロクラスターと呼ばれる小さな系は、バルクとは質的に異なる新奇な物性を示す材料として20年以上にわたってその特異な性質が研究の対象となっている。その一つの例は、昨今多くの研究者の関心を集めているフラーレンやカーボンナノチューブといったクラスターである。これらが、その精妙な幾何学的対称性のために電気伝導特性、力学的特性等に関して著しい特徴を持つことは周知の通りである[1]。その一方で、それより以前(約40年ほど前)からクラスターあるいは超微粒子と呼ばれる系に関して指摘されていたのは、特異な物性の起源が、系のサイズそのものに由来するような現象である。こちらの場合は、クラスターの幾何学的な特徴よりももっと大雑把にサイズのみが系の物性にとって重要になる。その例としては、サイズ効果による融点効果や磁気的性質や比熱における久保効果などを挙げられる[2]。これらの例はクラスターの静的な物性に関するものであるが、静的な性質に見られる特異性が、系の動的側面にも強く影響を及ぼすと期待するのは自然な考えであろう。以下では、その一例として、相対的に多くの表面原子を持つクラスターが、その動的側面においても、特異な性質をもつという事例について紹介したい。特に、表面の存在に起因する動的現象という観点からみたクラスターのダイナミクスに関する最近の我々の仕事を紹介させて頂く。

その前に、超微粒子あるいはマイクロクラスターという言葉についての若干の補足をしておこう。よく用いられる超微粒子という用語は、マイクロクラスターよりも大きなサイズの原子集団を指しているが、実際のところどの位のサイズの小さい粒子を超微粒子とかマイクロクラスターと呼ぶかは、次の意味で多少の任意性を伴う。例えば、超微粒子に関しては、バルクとは質的に異なる現象が見え始めたサイズ以下の系を呼ぶ際に用いられることが多い。その具体

¹ 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

² shimizu@ifc.or.jp 2001年4月1日より関西学院大学理学部物理学科

的サイズの数値については、どのような物質的側面に注目するかにも依存する。例えば、『結晶構造』に注目すれば、1 ミクロン (10^{-6}m) 以下ではバルクな物質に見られない構造やバルクでは通常高温相として現れる構造が観測されたりするので、これ以下の小さな粒を超微粒子と名前をつけ、区別するのは意味がある。一方で、マイクロクラスターという用語は、まれに極超微粒子という言葉で代用されることから類推できるように、超微粒子よりもさらに小さい原子の集団に対して用いられる。が、このサイズからこのサイズまでを指す、という具合に明確ではない点は、超微粒子のときと同様にどの物性に注目するかによる。マイクロクラスターと呼ぶべきサイズの下限に関しては、超微粒子のときとは丁度反対に、系のサイズを分子から大きくした場合に分子とは違う物性をみせるという点、特に境界条件の効果によって観察している物性が変化する状況が現われる点、を指すことが多いようである [3]。つまりバルクから系のサイズを小さくしたときに、新たな物性が現われる点を境に、『超微粒子』とよび、分子から系のサイズを大きくしたときに新たな物性が現われる点を境に、『マイクロクラスター』という呼称を使うのが一般的である [2]。本論では、特にダイナミクスに注目する上で、表面部分が多い原子分子集団 (表.1 に照らして、表面原子の割合が 40 – 60% 程度のもの) を『マイクロクラスター』あるいは簡単に『クラスター』と便宜的に呼ぶこととする。実際のサイズに関する感覚をつかむために表面にある原子の数とクラスターのサイズ、さらにそこに含まれる原子数の関係を表 1 にあげておこう。この表からも、実際の大きさにして、ナノサイズ程度の原子集団は、表面原子の数とバルクな環境にある内部の原子の数が同程度となり、極めて非一様なクラスター (表面とバルクの間隔的な存在) になることが伺える。

表.1 原子数と表面原子の割合 [4]。

クラスター径	原子数	表面原子の割合
100[A]	30000	20%
50[A]	4000	40%
20[A]	250	80%
10[A]	30	99%

さて、金属や半導体クラスターさらにフラクタルに至るまで様々な形や種類があるクラスターの研究は、作成及び測定技術の進展に後押しされる形で、実験的にも理論的にも多くの研究がなされている。それらのクラスターに関する理論研究は、安定構造の探索、密度汎関数法や *ab initio* 法による電子状態計算など原子分子クラスターの静的側面に関するものが主で、それに比べるとクラスターの運動、それも大振幅の運動といった動的側面についての研究はあまり多いとはいえない³。それはこの種の非線形運動の様子を微視的レベルで精密に測定できる実験手段が確立されていないからだろう。クラスターの動的側面に関する大きな特徴は、バルクでは固相状態に対応する温度領域でも、その動きが大きな揺らぎに支配されている点である。大きな系では、『些細な揺らぎ』として日陰者扱いされていた部分が、サイズの減少とともに次第に大きな顔をし始める。その意味では、小さな系では、「平均値とそのまわりの微小揺らぎ」という構図が崩れ、系の力学的な側面がより露わに見える可能性が高い。実際、室温程度でもクラスターは、驚くほどダイナミックな振舞いをみせる [5]。例えば飯島や高柳らの実験が示したようにナノサイズ程度の金クラスターは、肉眼で確認できる程度のマクロな時間スケールで、生き物のように構造揺動を繰り返す⁴。これらの実験結果を念頭において、分子動力学を

³ 動的側面に関しても、第一原理分子動力学 (Car-Parrinello 法) など電子状態の効果を入れた計算手法も試されているが、計算コストの問題から、システムサイズおよびフォローする時間発展の長さはかなり限定される。

⁴ この連続写真は文献 [1] であげた飯島氏の著書でもみることができる。

用いてクラスターのダイナミクスを追うことによって、金クラスターの異性化反応過程の解析もなされた。これによると、金クラスターの floppy な動きは、ポテンシャル曲面の形状が非常に shallow になることと関連づけて議論されている [6, 7]。もし金クラスターの特異な運動形態が、単に系のサイズが小さいということで現れる振舞いであるならば、特に金あるいは金属クラスターだけに限らず、様々なクラスターも同様に運動しうると期待するのはそれほどはずれではないであろう。R.S.Berry らの MD シミュレーションによると、融解点よりもかなり低い温度領域から、Ar クラスターにおける固液共存相 (液相状態と固相状態を間欠的にいきかう状態) が存在することが指摘されており、実験的にもそれに対応する状態が観測されている [8, 9]。クラスターは大自由度の力学系であり、特に融点近傍までくると、非線形性がダイナミクスを支配し始める。近い将来高い時間分解能での原子の動きの観測が可能となり、バルク表面はおろかクラスターでの原子の力学過程もつぶさに見ることができるようになるかもしれない [10]。原子やクラスター自身の動きに関する詳細な情報が手にはいるようになれば、物質科学において観測可能な現象と自由度の大きな非線形力学系との間に新たな接点が生まれることも期待できる。現時点でもすでに理論的興味から、Ar クラスターの異性化ダイナミクスを非線形力学系の観点から解析したり、カオスに支配された異性化過程を広義の化学反応と捉え、旧来の反応速度論の観点から再考しようという試みもある [6, 11, 12]。我々の研究動機は、低自由度カオス系の理論と比べれば明らかに発展途上にある大自由度カオス系の実験場として、クラスターの動きを解釈すると同時に、クラスター共通で見られる振舞いから大自由度の力学系の理論を構築するヒントとすることにある。しかしながら、まだ我々の研究はその段階まで遠く及ばないので、ここでは大きく目標を掲げるだけに留めたい。

本文では「表面」と「バルク固体に近い内部」という異なる環境にある原子たちが同じ数だけ共存するナノサイズ程度のクラスター内での原子の運動を、『原子拡散』という観点から議論する。従来クラスターのダイナミクスの研究では、ほとんどの構成原子がほぼ表面原子であるという点で一様な、ごく小さなクラスターに関する比較的短い時間スケール (最長でも数ナノ秒) のダイナミクスを対象とするものが多い [13]。ほぼすべての原子が表面原子であるような系は、バルクな固体と対極をなすものであるが、バルク同様多くの原子が、均一な環境にあるという点で一様な系といえることができる。一方で、表面バルク混在系としてのクラスターでは、表面と内部の共存という極めて不均一な状態にあるために、系全体を特徴づける巨視的 (統計的) な物理量の抽出が困難であろうことが予想される。例えば、クラスター表面は液相状態に近く、内部は固相状態に近いが、系全体としては液相か固相か判別つきにくいという状況が起こる [14]。その一方で、クラスターと環境 (例えば熱浴として機能するクラスターを支える基板やクラスターが埋め込まれたマトリックスを指す。) との結合が (クラスターの内部自由度が外部の環境に完全に隷従しない程度) 弱い状況では、クラスター全体の運動に関わる自由度の緩和現象にしても非常に長い時間スケールが現れることが想像できる。実際、金クラスターの構造揺動 (異性化反応) などでも、非常に長い時間スケール (数マイクロ秒オーダーから場合によっては秒オーダー) で現象が進行してゆくことが知られている [5]。このような「大きな揺らぎ」や「長時間スケールにわたる動き」のなかに、メソスコピック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この小論の目的である。

2 速い拡散過程と自発的合金化

クラスター特有の大きな揺らぎに関係すると思われる興味深い現象として、ここでは、大阪大学の保田、森ら (以下 YM と略記) によって 1992 年に発見された金属クラスターにおける急

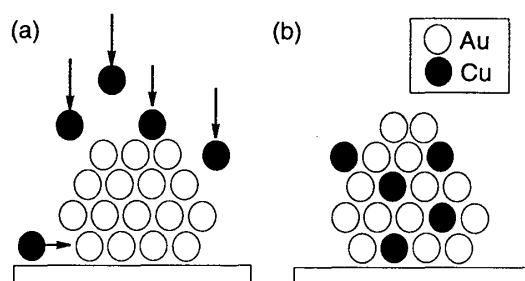


図1 保田-森らによる自発的合金化実験のその場観察の模式図。○はAu原子(ホスト原子)●はCu原子(ゲスト原子を表す)。(a)銅が金クラスター表面に付着した合金化が起きる前と(b)銅原子と金原子が一樣に混ざって合金化が完結した後。

速合金化現象を取りあげる [15]。YMらは、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(ゲスト原子あるいは溶質)原子を蒸着させ、透過型電子顕微鏡(TEM)でその場観察したところ、図1で模式的に示すように、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違いに大きい。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のみによって支配されるものではなく、サイズに支配されているという側面(以下で述べるところの③)を強調して、自発的合金化(Spontaneous Alloying:以下SAと略記)あるいは単に急速合金化(Rapid Alloying)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以下の5点にまとめることができる。

① (高速輸送)

ゲスト原子がホストクラスター全体に拡散するときのスピードはバルク中でのゲスト原子の拡散よりも拡散係数にして何桁も速い。

(Au,Cu)の組み合わせを例にとると、バルクAuへのCu原子の拡散は、 $2.4 \times 10^{-28} [m^2/s]$ (300K)であるのに対し、YMの評価したCuの拡散係数の下限は $1.1 \times 10^{-19} [m^2/s]$ であった。つまり拡散係数は、[17]で求められた同じ温度のバルクの拡散係数より9桁ほど大きくなる。

② (生成熱依存性)

SAの進行は合金の生成熱の値によって支配される。合金生成熱が負の生成熱をもつ原子種に対して合金化が起こるが、十分大きい正の値をもつような原子種の組み合わせに対してSAは起こらない。また一樣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り、生成熱がほとんどゼロであっても、クラスター径が十分小さければSAはおきる。

③ 温度依存性

SAの進行は温度によって支配される。系の温度が低くなるほど一樣合金化のための臨界径は小さくなる。(Au,Cu)系の場合には、4nm径のクラスターでは、 $T \sim 245K$ で一樣合金化するが、 $T \sim 215K$ や $T \sim 165K$ ではクラスターの表面近傍でしか起こらず、この厚みも温度の低下とともに薄くなる。

④ サイズ依存性

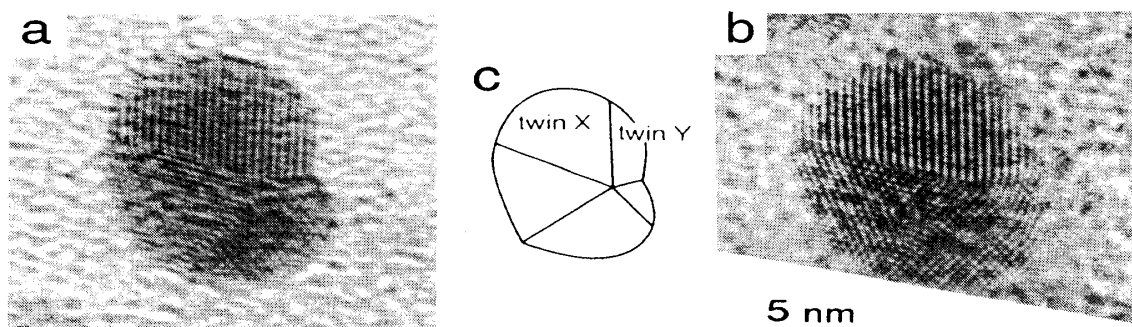


図.2 保田-森らによる SA の前後の高分解能像 (神戸大学保田英洋氏のご厚意による。)。○は Au 原子(ホスト原子) ●は Cu 原子(ゲスト原子)を指す。(a) 銅が金クラスター表面に付着した合金化が起きる前と (b) 銅原子と金原子が一樣に混ざって合金化が完了した後。(c) は双晶構造を分かりやすく明示したもの。

SA の進行はクラスター径の大小によって支配される。ホストクラスター径がある臨界径より小さければ、ゲスト原子はクラスターに吸収され、内部で空間的に一樣な合金化がおこる。しかしサイズが大きくなると合金化はクラスター表面の薄皮でしか起こらず、その厚みもサイズの増大とともに薄くなる⁵。

⑤ 固相状態の堅持

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。

ここで実際に、室温における Au クラスター中での Cu 原子の合金化の例を見てみよう。図.2(a)(b) は平均粒径 6nm の Au クラスターにおける Cu 原子の SA の前後の様子を示す高分解能像である。Au クラスターは 5 回対称の多重双晶粒子であるが、Cu 蒸着の前後で、クラスター内部の双晶構造 (図.2(c) に示してある。) に大きな変化は認められないと YM は報告している。つまり、もし SA がクラスター全体の溶融によって起こるのであれば、Cu 蒸着前後でクラスター内の双晶粒子の配列や方位は異なっていると考えられるが、YM の実験では双晶の変化は見られなかった。また電子ビームによってクラスター系の温度上昇がもたらされても、それは 10K 程度であり、室温からこの程度の温度上昇があっても SA の進行に大きな影響を及ぼさないという理由から、YM は⑤という結論を引き出している

3 自発的合金化の何が不思議か？

YM の実験結果は、1000 個程度の原子を含むナノサイズクラスターにおいて、『負の生成熱』、『温度』、『サイズ』によって駆動される速い拡散過程の存在を示唆している。この自発的合金化の一体何が不思議といえるだろうか？ 2つの原子種があれば、エントロピー的には混ざる方が好ましいし、ましてや生成熱が負であればなおさら、エンタルピー的にも混ざるのは自然であ

⁵ (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。10nm では一樣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り、クラスターの中心部にはホスト原子のみからなるコアが残される。30nm 程度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り、二相分離した状態に留まり続ける。

り、何も不思議なことはない。つまり平衡熱力学の観点からいえば、自由エネルギーの極小状態に向かって現象が進行しただけというになる。実際その過程がどのような経過をたどるかというダイナミクスに関しては、熱力学は多くを教えてくれないし、そのような熱力学的には過渡現象と見なされる途中経過のダイナミクスの中にクラスターの特異性が潜んでいる可能性も大いにあると考えられる。ここでは特に「サイズ効果」や「温度効果」や「生成熱効果」という条件がどのような原子プロセスを引き起こすことによって合金化を促進するかを問題とする。

まず、AuとCuといった2つの原子種を含むクラスターにおけるポテンシャル曲面がどのような構造をもつかを示した例として Lopezらに結果を紹介しよう [16]。Lopezらは、13から14個の原子からなる2元クラスター $Cu_{n-x}Au_x$ ($N = 13, 14$) において、半経験的ポテンシャル⁶を用いて、最安定構造の探索を行なった。それによると、2元系の基底状態は、CuあるいはAuだけからなるクラスターと同様に、icosahedralな構造をとり、そこでは2種原子が入り混じった配置がエネルギー的に好まれる。またこれらの基底状態の付近には、基底状態と同じ構造をもつ多くの permutational isomer⁷が存在する。これらの2つの傾向が、同様な構造をもつ、より大きな (Au, Cu) クラスター系で成立することを期待すると、この2元金属クラスターでは、いずれ熱平衡状態に近づくにつれ、エネルギー的にも有利な混ざった状態 (合金状態) が実現するという事となる。この議論では、「クラスター径が大きくなったら急激に混ざりにくくなるのはどうしてか?」という最も重要な部分の解釈は欠落しているものの、SAの結果として2種原子が『混ざる』という部分に関しては、十分な説明を与えている。つまり、サイズ効果が発生する理由を脇において、ではあるが、混ざることそれ自体には何も不思議な点はない。しかし、平衡状態にいたるまでの過渡的なプロセスとしての合金化ダイナミクスのメカニズムについてはこうした情報からは何もわからない。そこで、クラスターでの合金化が、室温において、最も遅くても秒オーダーで完結するような高速拡散過程であることを念頭においたとき、

『SAの背後にある輸送プロセスがいかなるメカニズムによって支配されているか?』

という疑問を持つのは自然であろう。合金化のプロセスをアレニウスの拡散過程と考えたときに、それが実際どれくらい速いかを試算してみよう。アレニウス則にあてはめて、活性化エネルギーあるいは実効的な温度で換算してみると、Auクラスター内での拡散係数が9桁速くなっているため、活性化エネルギーは、バルクの場合 (約 $1.23[eV]$) に比べて、実効的に40 – 50% 下がらなくてはならない。あるいは、これは温度を室温から $530K$ に上げることに相当する。これはどの程度の急激な活性化エネルギーの低下を意味するだろうか? ここで思い出すのは、バルク表面での原子拡散の活性化エネルギーが、一般にバルク中での拡散の活性化エネルギーの35%程度ということである [19]。つまり、Cu原子のAuクラスター中への拡散係数は、表面上での原子の拡散、すなわち表面拡散のそれにより近い。クラスター表面の原子は、多くの欠陥の集積物としての表面の上では容易に移動できるであろう。クラスターサイズが小さくなるほど、表面原子の割合が大きくなる点を考慮すれば、表面拡散はSAにとっても重要な鍵となると予想される。図.3に示したように、表面拡散は、クラスター表面原子の偏角方向 (クラスター表面に沿った方向) への活発な運動として現われると予想できる。またその一方で、合金化が完結するという事はクラスターの表面に対して垂直方向 (クラスターが球形であったときの動径方向) へのゲスト原子の拡散の結果である。したがってクラスター表面の凸凹構造、あるいは (連続体モデルからみたところの) 非ゼロ曲率の存在は、表面での拡散を活発化すると同時に、何らかのメカニズムで、動径方向の拡散も促進しているはずであるこの点を強調して、

⁶ タイトバインディングモデルに対する2次モーメント近似に基づく多体ポテンシャルを採用している。

⁷ 構造は同じだが、異種原子間の位置を入れ換えることによって得られる異性体。

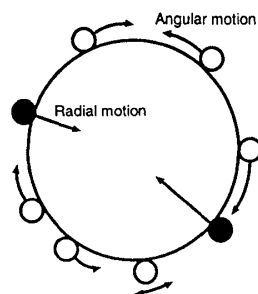


図3 クラスタ表面近くにある原子の運動として、偏角方向に動く運動○と動径方向に動く運動●が考えられる。表面拡散で誘起される運動が動径方向への内部侵入に転化することによって合金化は進行する。

上で掲げた問題設定をさらに特定すれば、『表面に沿った速い拡散はいかにして動径方向へ転化しうるか』そして『表面拡散や方向転化が生成熱の大きさ、クラスターサイズ、系の温度といったパラメータで、どのようにコントロールされているか?』ということになる。

4 モデルといくつかの仮定

上述した問題意識をもとに、ここではできるだけ簡単なモデルを用いて、エネルギー一定の分子動力学を実行し、SAの定性的側面を再現できることを確認しながら、結果を考察する。

4.1 Morse モデル

バルク中の金属原子のダイナミクス追うには原子核のまわりに偏在する電子の効果の有効的に取り込みながらそれぞれの原子にかかるポテンシャルを評価する必要がある。しばしば用いられるモデルは、Hohenberg-Kohnの定理から出発しながら、バルクの金属の平衡状態の性質(凝集エネルギー、格子定数、弾性係数等々)をうまく再現する、原子埋め込み法(Embedded Atom Method:EAM)と呼ばれる多体ポテンシャルである。このモデルは金属原子に応じて調整するパラメータを内包しているが、合金系についても適当なパラメータの値がすでに準備されている[20]。しかしこれらの現象論的パラメータは、あくまでバルク系についての実験値を可能な限り再現するように調整されている。つまりクラスター系に使えるか否かは未知であるし、またYMの実験で重要となる生成熱を特に忠実に再現しようとする、どのような順序でどのパラメータを修正すべきかという点に関して物理的に正当化できる処方もない[21]。多くのパラメータを動かし、適当な物理量に関して過不足なく所望の値を実現すること自体面倒な作業である。ここではそのような詳細なポテンシャルの調整は一切行わず、できるだけ単純で見通しの良いモデル(簡単な2体力ポテンシャル)を用い、このモデルでSAの特異性に関する定性的側面をどこまで再現できるかという点に力点を置く。荒削りなポテンシャルを採用することで、当然『金属らしさ』が、モデルから抜け落ちてしまうことも有り得る。しかしながら一方で、YMによる一連の実験は、SAが(Au,Cu)系のみならず、かなり広範な組合せにわたって起きることを示している。さらに相互作用という観点からみれば、合金系とは全く異質なアルカリハライド2元系でも、SAと類似な現象(自発的混晶化)が報告されている[22]。原子種の組合せによって原子間相互作用の詳細は変化すること、そしてアルカリハライド系の相互作用

は非常に簡単なペアポテンシャル (いわゆるボルン・マイヤー型ポテンシャル) でうまく記述されることを考えると、SA は相互作用の詳細に依存しない普遍的な側面を持っていると期待できる [23]。そうした事実から、SA の定性的側面をみる限りにおいて、原子間ポテンシャルを単純化することは正当化できると仮定する⁸。ここでは、生成熱の制御が極めて容易にできる、2次元の Morse 系を採用する。2体力モデルを導入した理由は、後述するように合金生成熱のダイナミクスに対する役割りを見るのに大変見通しが良い点と、ベクトル化により計算の省力化が容易な点にある。ハミルトニアンは、A 原子 N_A 個と B 原子 N_B 個からなる N 体系の各原子の位置座標を $\vec{q} = (\vec{q}^{(1)}, \vec{q}^{(2)}, \dots, \vec{q}^{(N)}) = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ として、

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_x^{(i)2} + p_y^{(i)2}) + \sum_{i<j} V_{kl}(r_{ij}), \quad (1)$$

で、ポテンシャル項は、

$$V_{kl}(r) = \epsilon_{kl} \{ e^{-2\beta_{kl}(r-r_{kl}^c)} - 2e^{-\beta_{kl}(r-r_{kl}^c)} \}, \quad (2)$$

であるとする。但し r は各ペア原子間の距離であり、ここで k と l は原子種を指定する。ホスト原子とゲスト原子はそれぞれ A と B で示す。クラスターは N_A 個のホスト原子と、 N_B のゲスト原子からなるとするので、総原子数は $N = N_A + N_B$ となる。簡単のため、 $\beta_{AA} = \beta_{BB} = \beta_{AB} = 1.3588[A^{-1}]$ 、 $\epsilon = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = 0.3429[eV]$ 、 $r_{AA}^c = r_{BB}^c = r_{AB}^c = 2.866[A]$ とする⁹。このときポテンシャルの深さを特徴づけるパラメータ ϵ については、

$$\epsilon^{(i,j)} = \begin{cases} \alpha\epsilon & \text{原子 } i \text{ と原子 } j \text{ が異種原子 } (\alpha \neq 1) \\ \epsilon & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

とした。ここで唯一重要なパラメータは、異種原子間と同種原子間のモースポテンシャルの深さの比を制御する $\alpha = \epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$ である。最近接相互作用のみを考慮したバルクでは、合金生成熱 ΔH は (希薄極限をとって)、

$$\Delta H = z(1 - \alpha)\epsilon \quad (4)$$

となる。ここに z は配位数 (3次元 fcc 構造で $z = 12$ 、2次元三角格子では $z = 6$) で $r = N_B/N$ は成分比である。したがってバルクの極限を想定するならば、 α を 1 より大きくすれば、負の生成熱を持つようにできるし、1 より小さくすれば正の生成熱を持つようにもできる [25]。

4.2 何をシミュレートするか?

さて、モデルポテンシャルが定まっても、どのようなダイナミクスに従って系を時間発展させるかを選択する必要がある。例えばエネルギーを保存するようなダイナミクスに従わせるべきか、それとも温度や圧力を一定に保つダイナミクスに従わせるべきかの選択は、実験が行われている状況でのクラスターとそれを取り巻く環境との相互作用をどのように捉えるかに依存する。 Au クラスターはどのような環境におかれているだろうか? YM の実験では、 Au クラスターは主に、

⁸ もちろん過剰な単純化による副作用も考えられるので、より金属らしさ実際多体力を採用した場合のシミュレーションも行っているが、以下の議論に関しては、得られた結果に関して質的な差はない。

⁹ これらの値はバルクの銅に対して用いられる値である [24]。

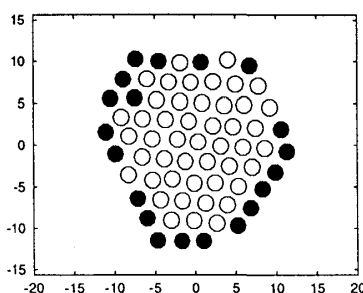


図.4 等エネルギーシミュレーションで用いた典型的な初期配置。○は宿主原子で●はゲスト原子を指す。このクラスターは47個の宿主原子と20個のゲスト原子からなる。(これを $A_{47}B_{20}$ と記す。)但し、図中の原子の半径は任意。

- カーボングラファイト基盤との熱の授受
- 上方から降ってくる Cu 原子の付着による凝集熱の解放

といった相互作用を行なうと考えられる。YMらの評価では、 Cu はおよそ $10^{-1}[\text{sec}]$ にひとつずつの間隔でクラスターに降着する[15]。また Cu が付着し、新たな結合が Au との間に形成されると $10^{-2}[\text{eV}]$ 程度の凝集熱が発生する。したがって解放された凝集熱がクラスターを加熱しても、上昇分は高々100K程度にとどまり、室温下で実験が行われたことを考慮すると、合金化過程を劇的に変化させるとは考えにくい。一方、熱がこの基盤へ散逸する時間スケールをYMらのデータをもとに推定すると、およそ $10^{-3}[\text{sec}]$ 程度と評価される[18]。これらの事実から我々は合金化が次のようなシナリオに従うと考えている。

Cu が Au クラスターに降着する毎に発生した凝集熱は基盤に速やかに解放される。次第に降り積もる Cu 原子は、 Au クラスターの上に堆積、凝縮し、エネルギー的に安定な構造を過渡的に実現するであろう。 Au 上に累積した Cu 層がある臨界値に達すると、一気に Au クラスターに混入し合金化が起きる。実際YMらは、金属クラスターの上に異種の金属クラスターを接合した場合(Sb クラスター上に Au クラスターを接合)にも、合金生成熱が負ならば、接合を形成し、その後系の温度を上昇させると、突然合金化が起こることを観測している。これは一度、準平衡状態を経てSAが進行することが可能であることを示唆している。ここで我々が最も関心があるのは、 Cu 原子集団が Au クラスターに『侵入』し、また『混合』する過程がいかなる運動であるかという点である。従って我々は、この『侵入』『混合』部分を抽出するべく、ゲスト原子がホストクラスターの上に累積したときに現れる何らかの準平衡状態(正確にいえばポテンシャルエネルギーの局所安定構造)を初期状態に用意して、それ以降の現象のシミュレーションを実行することにする。ここではクラスターと基盤の間の熱の授受の時間スケールは、かなりゆっくりした熱の解放であるとみなし、熱浴としての基板の効果を無視し、エネルギー一定の分子動力学を行なう¹⁰。つまり、図4のようにまずゲスト原子がクラスター表面に付着し、平衡状態に入った点からシミュレーションを始め、それらがどのように『混合』し、その結果、クラスター内部へゲスト原子が『侵入』していくかを追うことにする¹¹。

¹⁰ 我々は逆の極限として、クラスター原子がすべて等温熱溜めと密着した場合のシミュレーションも並行して実施している。等温シミュレーションではNewton方程式にかわってLangevin方程式が用いられているが、以下に述べる結果については等温シミュレーションでも同様の振舞いが確認している[27]。

¹¹ 以下ではゲスト原子がクラスター内へ『侵入』することとゲスト原子と宿主原子が『混合』することは異なることを強調するためにこれらを使い分ける。

5 何が再現できるか? -生成熱効果、サイズ依存性、温度依存性-

5.1 典型的な合金化プロセス

4章で提案したモデルで得られる典型的な結果を示し、どのような経過を辿り、ゲスト原子がクラスター内部へ「侵入」「混合」するかの概略を例示しておこう¹²。その前に「系がどのように変化しているか」を表す指標をいくつか導入する。まず2種の原子の混ざり度合を定量化する混合度 $n_B(t)$ をゲスト原子1つあたりの最近接異種原子数として以下のように定義する。

$$n_B(t) = \frac{1}{N_B} \sum_{i=1}^{N_B} N_{A(i)}(t), \quad (5)$$

但し、 $N_{A(i)}$ は、時刻 t において、 i 番目のゲスト (B) 原子の最近接サイトにあるホスト (A) 原子の数である。ゲスト原子がホストクラスターに一樣に混ざっていく過程で、平均場近似より、 $n_B(t)$ は $n_B^H = z(1-r)$ に近付くことが予想される。但し、 z と r はそれぞれ配位数とクラスター内全原子中のゲスト原子の数である。SAが進行する間、各々の原子は平衡位置で振動し、ときどき隣のサイトにジャンプを繰り返す。後者の組み替え過程の積み重ねの結果、ゲスト原子はクラスター内部全体に拡散していく。合金化のダイナミクスには3つの異なる時間スケールが存在する。最も短い時間スケールは、平衡位置まわりの原子振動としての位置ゆらぎであり、デバイ振動数の逆数程度 ($\sim 10^{-1}$ [ps]) である。次は隣の原子との組み替え過程であり、これは温度に依存するが、図5でみる $A_{47}B_{20}$ の例では、500[K] 程度の温度領域において、およそ 10 – 100[ps] に一度発生する。最も長い時間スケールは、拡散過程としての合金化を特徴づける時間スケールで、初期配置から合金化が完結するまで (混合度が平衡に落ち着くまで) を指す。この短い方の時間スケールを特徴づける量として二つの量を用いることにする。最も短い時間スケールは原子の揺らぎを特徴づける原子毎のリンデマン指数 $\delta(i)$ を通じて、そしてそれよりも少し長い時間スケールである原子の組み替えの様子は原子の組み替え頻度を通じて定量化する。特に、各平衡位置のまわりの原子振動を定量化するために次式のような隣接原子間距離の二乗偏差を評価する¹³。

$$\delta_i(t) = \frac{1}{\langle N^{(i)} \rangle} \sum_{\substack{j \in i \text{ 番目原子の} \\ \text{最近接原子}}} \frac{\sqrt{\langle R_{ij}^2 \rangle_t - \langle R_{ij} \rangle_t^2}}{\langle R_{ij} \rangle_t}, \quad (6)$$

ここで R_{ij} は i 番目と j 番目の互いに隣接している原子間の距離、 $\langle N^{(i)} \rangle_t$ は i 番目の隣接原子数の数の時間平均である¹⁴。一方、最近接原子間の組み替え頻度はハミング距離によって次のように評価する [6]。隣接行列を M とかくと、 M は $N \times N$ の対称行列で、各要素 M_{ij} は i 原子と j 原子の間の距離 r_{ij} が $|r_{ij}| < r_c$ であれば、 $M_{ij} = 1$ でそれ以外はゼロとする。(ここで $r_c = 1.34r_{AA}^c$) i 原子の距離指数 $d_i(t)$ は

$$d_i(t) = \sqrt{\sum_{j=1}^N |M_{ij}(t + \Delta t) - M_{ij}(t)|^2} \quad (7)$$

¹² 後述するように、ゲスト原子がクラスター内部へも「侵入」しても必ずしもゲスト原子とホスト原子が「混合」しない場合もありうる。その状況を明確にするためにも、以下では「侵入」と「混合」という言葉を区別して用いる。

¹³ これはいわゆるリンデマン指数の最も単純な拡張である。

¹⁴ 以下では物理量 F の時間平均は $\langle F \rangle_t = \frac{1}{t_{av}} \int_t^{t+t_{av}} F(\tau) d\tau$ で与えるものとする。但し平均化の時間 t_{av} は 2 ns である。

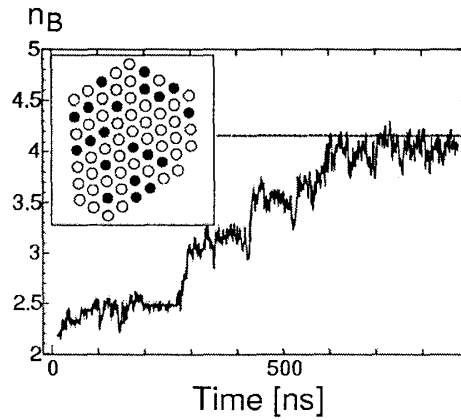


図.5 Morse クラスタ $A_{47}B_{20}$ に対して典型的な SA が実現された場合の $n_B(t)$ の時間発展の様子。挿入されている線は理想的混合が実現された場合の指標 n_B^H の値を示す。挿入図は最終的な原子配置。

とする。これによってクラスター内の原子の組替え過程は、 $d_i(t)$ の変化に反映される¹⁵。

$\alpha = 1.1$ のクラスター $A_{47}B_{20}$ について、合金化過程が完結する例をみてみよう。図.5は混合度 $n_B(t)$ の時間発展の様子で、初期値 $n_B(0) \sim 2$ からの単調な増加傾向がみられる。これは初期にクラスター表面におかれたゲスト原子が平均2個の内側にあるホスト原子と隣接しているが、一様な合金化に伴い点線で示された飽和値 n_B^H に近付くことを表している。 n_B が n_B^H に近付く、800[ns] くらいまでに、ほとんど一様な混合が実現されていることがわかる¹⁶。混合度 $n_B(t)$ の減少は、系がそのポテンシャルエネルギーの低下を促す方向に時間発展することを示している。実際、 $n_B(t) - n_B(0)$ で表される変化はゲスト原子一個あたりのポテンシャルエネルギーの変化と $(n_B(t) - n_B(0))z(1 - \alpha)$ によって関係づけられる。もし最近接原子のみの寄与だけみれば、ポテンシャルエネルギーの平均時間変化は $\langle \Delta U(t) \rangle_t \cong N_B(n_B(t) - n_B(0))(1 - \alpha)$ となる。このポテンシャルエネルギーは、そのまま運動エネルギーの増加に転化している。このときの系の温度の時間変化を図.6に示す¹⁷。上述のとおり、図.5と図.6を比較すれば、 $n_B(t)$ の変化が系の温度上昇と強く相関していることがわかる。図.6の挿入図は、ゲスト原子とクラスター重心近くのホスト原子の間の(ゲスト原子について平均した)距離の時間変化である。この量はゲスト原子のクラスター内への侵入度を表しているが、 n_B の増加そして温度の上昇とともにゲスト原子の内部への侵入が進行していることが見てとれる。

ここで重要な点は、最終的に SA が完結したときの温度は 610[K] まで上昇するが、これはまだ融点よりも低いという事実である。参考に表.2に様々なサイズのクラスターに対して評価した融点の値を記す。不連続的な固液転移はここで扱う有限系では起こらないが、ここではカロリック曲線のジャンプ(潜熱の発生)やリンデマン指数(原子間距離の揺らぎ)の急激な増大によって融点を評価した[8, 12]。実験的にもよく知られているように、一般にはクラスターサイズの減少とともに融点も低下する傾向にあるが、この傾向は我々のモデルでも同様である[28]

¹⁵ 時間間隔 Δt は原子の一回の組み替えイベントが起こることを解像できるほど十分短い必要がある。ここでは $\Delta t = 10ps$ としている。

¹⁶ 原子振動周期がおよそピコ秒なので、この間に 10^6 回振動していることに相当。

¹⁷ 系の温度は $T = \frac{2E_k}{k_B(2N-3)}$ によって定義している。但し E_k は全運動エネルギーで k_B はボルツマン定数。なお初期条件において並進運動量と角運動量をゼロにしているので有効空間自由度は $(2N-3)$ である。

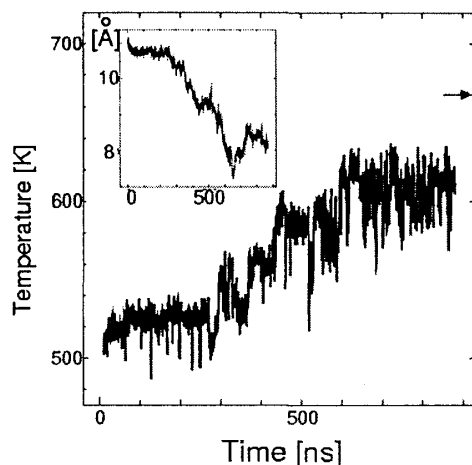


図.6 Morse クラスタ $A_{47}B_{20}$ に対する温度 (kinetic temperature) の時間発展の典型例。もとのデータは図.5の場合と同じ。温度は $2[\text{ns}]$ 毎に平均した運動エネルギーより換算している。最終的な系の温度はカロリック曲線等から評価される融点 (矢印) ($\sim 670[\text{K}]$) を越えていないことに注意。(表.1も参照のこと。) 挿入図はゲスト原子とクラスタの重心との平均距離 (侵入度) の時間変化。

表 2. 2D モースモデルでのクラスタサイズと融点の関係。

Number of atoms	Melting temperature [K]
32	580
67	670
80	710
117	750

¹⁸。重要な点は、ここであげた例は、クラスタ全体が完全に融解することなく合金化が完結することを示す例であるという点である。

図.5と図.6で示した例の原子配置のスナップショットを示したのが図.7である。このスナップショットと先の2つの量の対応をみてみよう。まずゲスト原子(●で表す。)はクラスタ表面に沿って運動をはじめ。このとき図.7をみても明らかなように、ゲスト原子は表面近傍に留まり、かなり長い時間 ($t < 300[\text{nsec}]$) ¹⁹ 動径方向への運動はみられない。しばらく後に動径方向の動きが活性化し、いくつかの原子が突然内部へ侵入しはじめる。これが図.5の混合度 $n_B(t)$ においても、急激な増加として現われる。さらに、その後定常的に起こる『混合』によってゲスト原子の内部への『侵入』が進む。この定常的な段階で、ゲスト原子は、 $t = 520 - 580 [\text{nsec}]$ あたりの配置に典型的にみられるようにクラスタのある方向に局在する例が多く見られる。この一連の動きは、初期配置において中心部を形成していた7つの原子(図.7の◎で示したもの。)の履歴に注目すると、その特徴が明らかになる。7つの原子は、初期の配置を保ったまま表面近くまで運ばれ、表面近傍で活発な表面拡散の結果バラバラになる。このような中

¹⁸ 但し、ここでの融点はクラスタ全体が内部にいたるまで一様に融解する点を意味している。

¹⁹ この待ち時間は、初期配置に応じてかなり揺らぎがある。

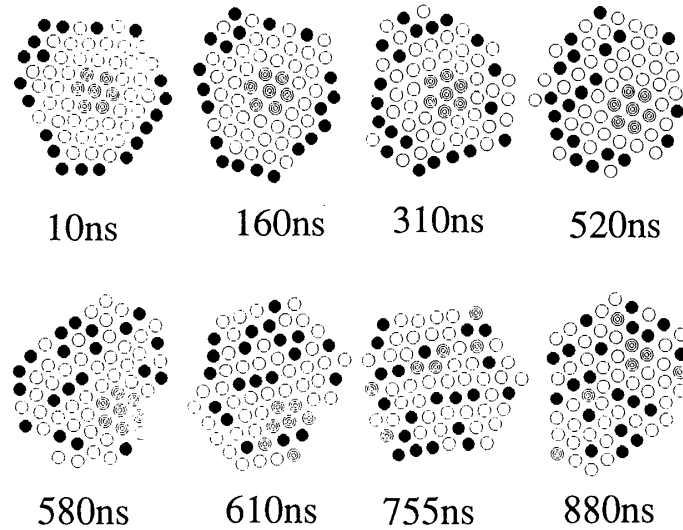


図.7 時間発展の追ったときに得られる $A_{47}B_{20}$ の原子配置のスナップショット。○はホスト原子で●がゲスト原子。少し灰色がかかったのが、初期配置においてクラスターの中心部分(コア)を形成していた7つの原子。

心部分の『押し出し過程』とまさに裏腹の関係として、表面近くにいたゲスト原子は、内部のホスト原子と位置を交換する。

5.2 駆動力としての生成熱

ここではYMの実験結果の主要な部分、すなわちSAにおける『生成熱効果』『温度依存性』『サイズ依存性』について我々のモデルによる実験結果に対する定性的レベルの再現性を順に検証する。我々のモデルはパラメータ α によって生成熱がコントロールできたことを思い出し、 $\alpha = 0.9$ (正の生成熱の場合)、 $\alpha = 1.0$ (生成熱がゼロの場合)そして $\alpha = 1.1$ (負の生成熱の場合)での混合度 $n_B(t)$ の時間変化をおってみよう。図.8(a)(b)では2つの初期温度 620[K](高温)と 510[K](低温)に対する $n_B(t)$ の時間発展を $\alpha = 0.9$ 、 $\alpha = 1.0$ と $\alpha = 1.1$ に関してプロットしたものである。(a)(b)いずれも異なる α に対して際だった差が見られる。 $\alpha = 1.1$ に対する $n_B(t)$ の急激な増加傾向は、他の場合と比較してより急速な合金化があることを表している。逆に $\alpha = 0.9$ に対する $n_B(t)$ の減少ないし飽和は、ゲスト原子とホスト原子の混合の不在を示している。 $\alpha = 1.0$ のときは、ゲスト原子がある程度クラスター中に侵入するので、 $n_B(t)$ も緩やかに増加するが、シミュレーション時間内(1マイクロ秒内)には n_B^H に到達しない。これらの $n_B(t)$ の変化の違いは合金化過程が生成熱によって駆動されている結果と解釈できる。一方図.8(a)の高温の場合、初期温度をあげることで一様合金化に要する時間が急に短くなる傾向があるのが分かる。また、図.8(c)で示したように、ゲスト原子とクラスター重心の距離によって $\alpha = 1.0$ でもゲスト原子の『侵入度』を計量すると、理想的な一様合金化をみせる $\alpha = 1.1$ の場合と比べても変わらぬほどゲスト原子はクラスター内部へと入り込んでいることがわかる。高温においては、生成熱がゼロ ($\alpha = 1.0$) でも、ゲスト原子のホストクラスターへの侵入はおこ

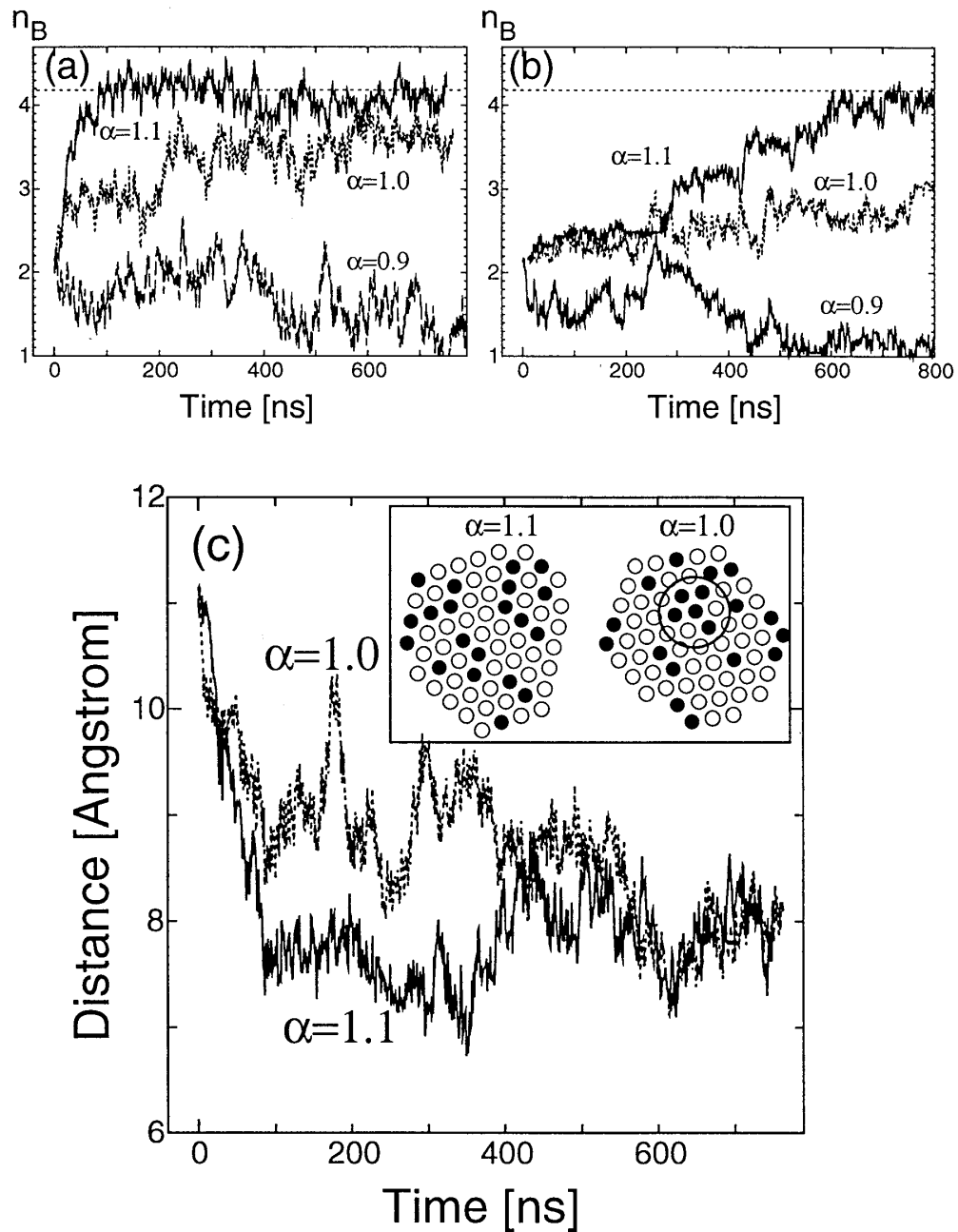


図.8 異なる初期温度 (a)610[K](高温)²⁰ (b)510[K](低温)に対するエネルギー一定のシミュレーションから得られた混合度 $n_B(t)$ の時間変化。理想的な混合の実現を示す n_B^H の値は点線で示してある。(c)(a)の初期温度から始めた場合のクラスター重心から各ゲスト原子への平均距離の時間変化。挿入図は $\alpha = 1.1$ と $\alpha = 1.0$ の場合の最終的な原子配置。 $\alpha = 1.0$ の場合に頻繁に現われる、溶質原子(●)の偏析部分を丸で示した。

る。これは必ずしも生成熱によってのみ合金化過程が支配されているわけではなく、温度が高くなると、エントロピー効果が侵入を促進するためである。それとは対照的に、『混合度』を示す $n_B(t)$ は、 $\alpha = 1.0$ の場合、理想的な飽和値 n_B^H に達しない。これらは一見矛盾するようであるが、 $\alpha = 1.0$ と $\alpha = 1.1$ それぞれの最終的な原子配置を比べるとわかりやすい。つまり、図.8(c)で示したように、 $\alpha = 1.1$ では、ホストとゲスト原子は十分一様に混ざっている一方で、 $\alpha = 1.0$ では、両者が一部で偏析している(ダマになっている)ために、 $\alpha = 1.0$ の場合の混合度は、 n_B は $\alpha = 1.1$ の場合のように n_B^H に到達しないのである。(先に定義した侵入度はゲスト原子が、クラスター内部へどれだけ入り込むかを定量化しており、混合度は内部でバラバラに分散して存在するか、あるいはまとまって局在しているかを定量化しているという点で、合金化過程の異なる側面をみているというだけのことである。)これは $\alpha > 1.0$ では、ダマになった配置はエネルギー的に損であるが、 $\alpha = 1.0$ では、そのような配置はエネルギー的に損でも得でもないからであると説明できる。換言すれば、 $\alpha = 1.1$ では、非常に長い時間スケールにわたって眺めると、ポテンシャルエネルギーを減らすべく2つの原子種が混ざりあうということに尽きる。以上の結果から、我々のシミュレーションでの負の生成熱の役割は次のようにいえよう。負の生成熱の役割は2つの原子種を合金を促進する駆動力であり、その内実では、混合過程によるポテンシャルエネルギーの減少によって運動エネルギーを獲得し、クラスターの温度を上昇させ、合金化を加速する点にある。しかし、原子の『混合』よってポテンシャルエネルギーが低くなることのない場合でも、すなわち生成熱ゼロでも(そしておそらく正であっても絶対値が小さければ)、 $\alpha = 1.0$ の結果からわかるように、ゲスト原子の速い『侵入』自体は発生しうることも示唆している。そして、生成熱に駆動されていない拡散ですら、クラスターにおいてはバルクに比べて、十分速い『侵入』を促していることを図.8で確認したことになる。

もう一度整理してみよう。負の生成熱は、合金化を加速する一方で、正の生成熱は合金化を抑制する。しかし、生成熱がゼロでも、十分速い2つの原子種の混ざりあい(自己拡散に相当)は発生する。が、これはエンタルピーに支配された負の生成熱の場合の混合よりも遅くなることは免れない。が、バルクでの拡散よりも速いこと(サイズ効果があることは)次節で説明する図.9より示唆される。その点では拡散におけるサイズ効果は、2元系ほど顕著ではないが、単一原子種であってもみられる一般的な特徴でないかと予想される。実際、YMによれば、クラスター系が非常に小さければ、生成熱が正であっても(絶対値が小さければ)、合金化が観測されているので、このような解釈は可能と思われる[29]。

5.3 温度依存性とサイズ依存性

YMの実験が示唆するように、一様な合金化が成立するまでに要する時間は温度に敏感に依存する。ここではその温度依存性をもう少し系統的にみてみよう。我々のシミュレーションでは温度一定の条件は満たされていないので、初期温度を系の温度を特徴づけるパラメータとみなすことにする。合金化に要する時間を、様々な初期温度で準備した4つのサイズの2元クラスター $A_{23}B_9$, $A_{17}B_{20}$, $A_{56}B_{24}$, $A_{140}B_{60}$ に関して評価する²¹。合金化完結に要する時間は、混合度 $n_B(t)$ が一様合金化の指標である理想値 $n_B^H = 4.2$ に到達するまで時間を目安とした²²。4

²¹ 組成率 ($r = \frac{N_B}{N_A + N_B}$) はそれぞれのサイズのクラスターでほぼ一致するように選んでいる。それはクラスターに依存することなく一様合金化達成時の混合度 n_B^H を共通の値にとるためである。このことは合金化に影響を及ぼす「混合による温度上昇」 $\Delta T = \frac{1}{2k_B} [n_B^H - n_B(0)] r (\alpha - 1)$ をサイズによらず共通にすることに対応している。

²² しかしながら、大きなサイズのクラスターでは、この意味での一様合金化状態を達成するまでに非常に時間がかかるので、ここでは少し条件を弱めて $n_B(t)$ が 3.0 に達するまでを合金化時間としている。

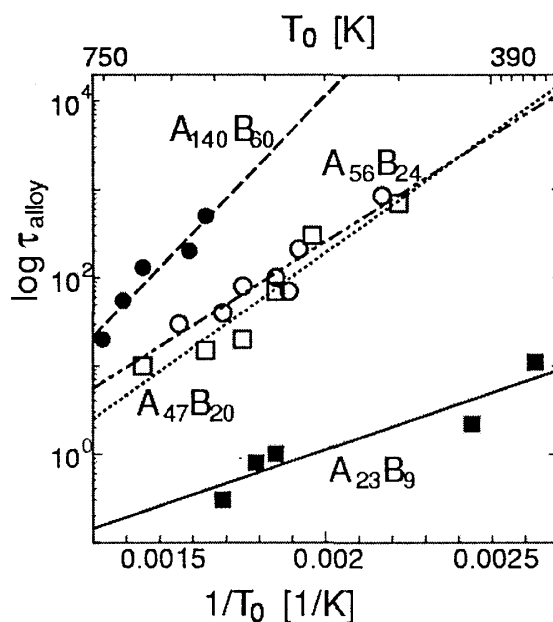


図.9 2次元 Morse モデルでの合金化時間 τ_{alloy} の初期温度 T_0 に対する依存性。4つのサイズ $A_{23}B_9$ (■)、 $A_{47}B_{20}$ (□)、 $A_{56}B_{24}$ (○)、and $A_{140}B_{60}$ (●) についての semi-log プロット。

つのサイズのクラスターにおいて、合金化時間を初期温度の逆数に対して semi-log プロットをしたものが図.9である。混合度 n_B の意味での合金化が、ゲスト原子のホストクラスターへの拡散過程の直接的結果とみなし、合金化率についても拡散係数同様のアレニウス則が成立するものと仮定する²³。 $n_B(t)$ の時間発展そのものはサンプルごとに大きな揺らぎがあるが、図.9で示すように、上で定義した合金化時間をいくつかのサイズに対して、semi-log でプロットするとおおよそ直線上にならぶ。その意味で、初期温度に対して、アレニウス則的な関係

$$\tau_{\text{alloy}} = \tau_0 \exp\left(\frac{T_{\text{alloy}}}{T_0}\right), \quad (8)$$

(但し、 T_{alloy} は、活性化エネルギーをボルツマン定数で割ったものと解釈でき、 τ_0 は頻度因子の逆数である。)がおおよそ成り立っているようにみえる。図.9より、それぞれの傾き、つまり活性化エネルギーがサイズの増大とともに大きくなっていくことがわかる。ここで得られた(温度換算の)活性化エネルギー T_{alloy} と頻度因子の逆数 τ_0 の値は表.3のようになっている。

表.3 semi-log プロットから評価される様々なサイズ ($A_{140}B_{60}$, $A_{56}B_{24}$, $A_{47}B_{20}$ and $A_{23}B_9$) の2元クラスターに対する τ_0 と T_{alloy} の値

Cluster Size	τ_0 [psec]	T_{alloy} [K]
$A_{140}B_{60}$	0.02	8600
$A_{56}B_{24}$	2.7	5400
$A_{47}B_{20}$	0.91	6000
$A_{23}B_9$	2.7	3000

²³ アレニウス則が厳密に成立するかいなかは議論の余地があるが、実験との対比を明示するためにも、ここではあくまで合金化のしやすさを定量化する適当な量を導入することが主眼であるので、この仮定を採用する。

これらの値を低温側まで外挿すると、非常に粗くではあるが、室温での合金化までに要する時間が評価できる。室温 (300[K]) における合金化に要する時間は、それぞれのサイズのクラスターについて $5.4 \times 10^{-10}[\text{sec}](A_{23}B_9)$ 、 $7.3 \times 1.0^{-4}[\text{sec}](A_{47}B_{20})$ 、 $4.4 \times 1.0^{-4}[\text{sec}](A_{56}B_{24})$ そして $1.3[\text{sec}](A_{140}B_{60})$ という値を得る。2次元の単純化されたモデルに基づくこれらのデータを、直接実験データと比較することはできない。しかし系のサイズの増大とともに活性化エネルギーも大きくなることは容易に確認できる。YMの実験結果から得られるサイズが小さくなることで誘起される現象であるというSAの特徴を再現している。

表.3をみると、 $A_{56}B_{24}$ と $A_{47}B_{20}$ はサイズが違うにも関わらず、活性化エネルギーが非常に近いことに気づく。これは、大きなサイズのクラスターの方がより大きな活性化エネルギーを持つというデータから伺える全般的傾向と一見矛盾する結果にみえる。しかし、これらの2つのクラスターが同じ数の『層』²⁴ からなることを考えると矛盾は解消できる。実際容易にわかるように、 $A_{23}B_9$ 、 $A_{47}B_{20}$ 、 $A_{56}B_{24}$ そして $A_{140}B_{60}$ は、中心原子を除いて、それぞれ2層、4層、4層、7層からなる。層の数という点からいえば、 $A_{56}B_{24}$ と $A_{47}B_{20}$ は、同じ大きさのクラスターであり、そのために活性化エネルギーをほとんど同じ(他の大きさのクラスターとの差からみれば、これらの差は微小といえる。)になったと解釈できる。つまり、活性化エネルギーを決める上では、層の数がクラスターのサイズをあらゆる適当なパラメータであると考えられる。

6 表面融解とクラスター内の原子輸送機構

6.1 クラスターの腑分け

ここではクラスターを構成する原子の運動がどの程度の活性状態にあるかを評価するために原子の揺らぎと組み替えの振舞いを原子の場所、すなわちクラスター重心からの距離に応じて観察する。この目的のためには、クラスターを層に腑分けするのが便利である。つまり、重心原子²⁵ を中心として各原子までの距離を求め、その距離に応じて、第何番目の層にいるかを原子に割り当てる。例えば7、19、37個の原子を三角格子上に、六角形を形成するように並べると幾何学的な closed pack 構造²⁶ をとるが、これらはそれぞれ1、2、3層²⁷ から構成されたクラスターと見なす。図.4のような67個の原子からなるクラスターは、4つの層を持つと見なす。図.10は、 $A_{47}B_{20}$ のクラスター中心を基準点とった動径分布関数である。この頻度分布が(融点以下では)明確な極小をもつことからクラスターを曖昧さなく層に分けることができる。では、この層毎に原子の動きを見ていこう。5章でみたように、任意のペア原子間の距離の揺らぎは、しばしば融解の発生の指標として用いられて来た [8]。ペア原子間の揺らぎ(リンデマン指数)から決定される融点はカロリック曲線から決められる融点とも一致する [8, 30]。原子の位置揺らぎについてより詳細な情報を得るために個別の層毎にペア原子間距離の揺らぎをみることにする。これを第k層のリンデマン指数 $\Delta_k(t)$ とよび、次のように定義する。

$$\Delta_k(t) = \frac{1}{\langle N_S^{(k)} \rangle} \sum_{i \in k\text{-th shell}} \delta_i(t), \quad (9)$$

但し $\langle N_S^{(k)} \rangle$ は、時間 t_{av} にわたって平均した第k層に含まれる原子の数である。

図.11にSAの進行につれての $\Delta_k(t)$ の時間変化の結果を示す。図から明らかのように、融点

²⁴ この定義は次章で述べる。

²⁵ 正確にはクラスター重心に最も近くにある原子

²⁶ これらのクラスターはマジックナンバーをもち、エネルギー的にも安定となる。

²⁷ 重心原子を除いて内側から第1層、第2層...とする。またこの割り当ては、2[ps]毎に新たに更新する。

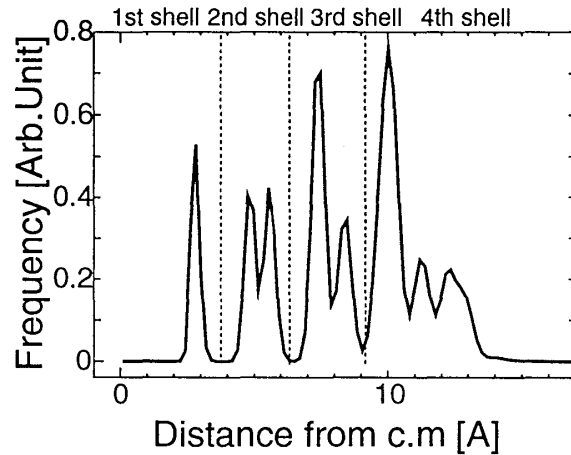


図.10 Morse クラスタ $A_{47}B_{20}$ での重心原子から各原子まで距離について一回の MD run について頻度分布をとったもの。点線はクラスタを層に分けるときの基準とした値。

(680[K]) よりかなり低い温度領域にあるにもかかわらず、表面層 (第4層) での原子間隔の揺らぎはかなり大きい。一つの融解の目安となる $\Delta_k \sim 0.1$ (図.11 の点線) を越えている点からいえば、この状況を表面融解とよんでもよいであろう²⁸。SiO₂ そして Al₂O₃ 上の Pb クラスタに関する実験においても、融点以下ですでに液相状態にあるような表面の存在が指摘されている [14]。 Δ_k に見られる振舞いは、多くのクラスタで融解点以下でみられるであろう表面融解を特徴づけているものと思われる。一方、それよりも内側の層 (第1-3層) では層別リンデマン指数が 0.1 を越えていないという点で、クラスタ中心部は固相状態に近い。

第3、4層の層別リンデマン指数の初期温度依存性を図.12 に示す。表面層 (第4層) が 510[K] 程度で融け始めるが、第3層は 600K くらいまで融解しない。その一方で、我々のデータの範囲では合金化が 1000[ns] 以内に完結するのは、510K より高い温度に初期温度を設定した場合に限られる。このことから μsec 程度の『速い』合金化のためには、融解状態にある表面の存在が必要条件であることが伺える。リンデマン指数は、最も短い時間スケール (原子振動周期程度) に起こる揺らぎを測る量である。表面での揺らぎの増大は、当然表面原子の移動の機会を増大させる。その結果発生する組み替えは原子振動周期よりも (系が固相的であるほど) ずっと長くなる。しかしながら表面では、点欠陥が多くあるために、かなり低温においても表面原子のジャンプは起きる。この表面に沿ったジャンプが容易であることは大きな拡散係数をもつことと同義である。ここでは層毎に原子の組み替え頻度の意味での活性度がどれだけ異なるかみるために以下のような層別累積距離指数 $C_D^{(k)}(t)$ を評価する。

$$C_D^{(k)}(t) = \int_0^t d\tau D_k(\tau), \quad (10)$$

但し、

$$D_k(t) = \frac{1}{N_s(k)} \sum_{i \in k\text{-th shell}} d_i(t). \quad (11)$$

である。ここで、 $d_i(t)$ は以前導入した距離指数、 $C_D^{(k)}(t)$ は時刻 t までに第 k 層で起きた累積組み替え数である。図.11(b) から分かるように、表面層 (第4層) で原子の組み替え現象が圧倒的に多く発生する。つまり、原子の組み替えのほとんどは表面原子の拡散からの寄与である。

²⁸ というよりこのような定量的指標で表面融解を定義する。

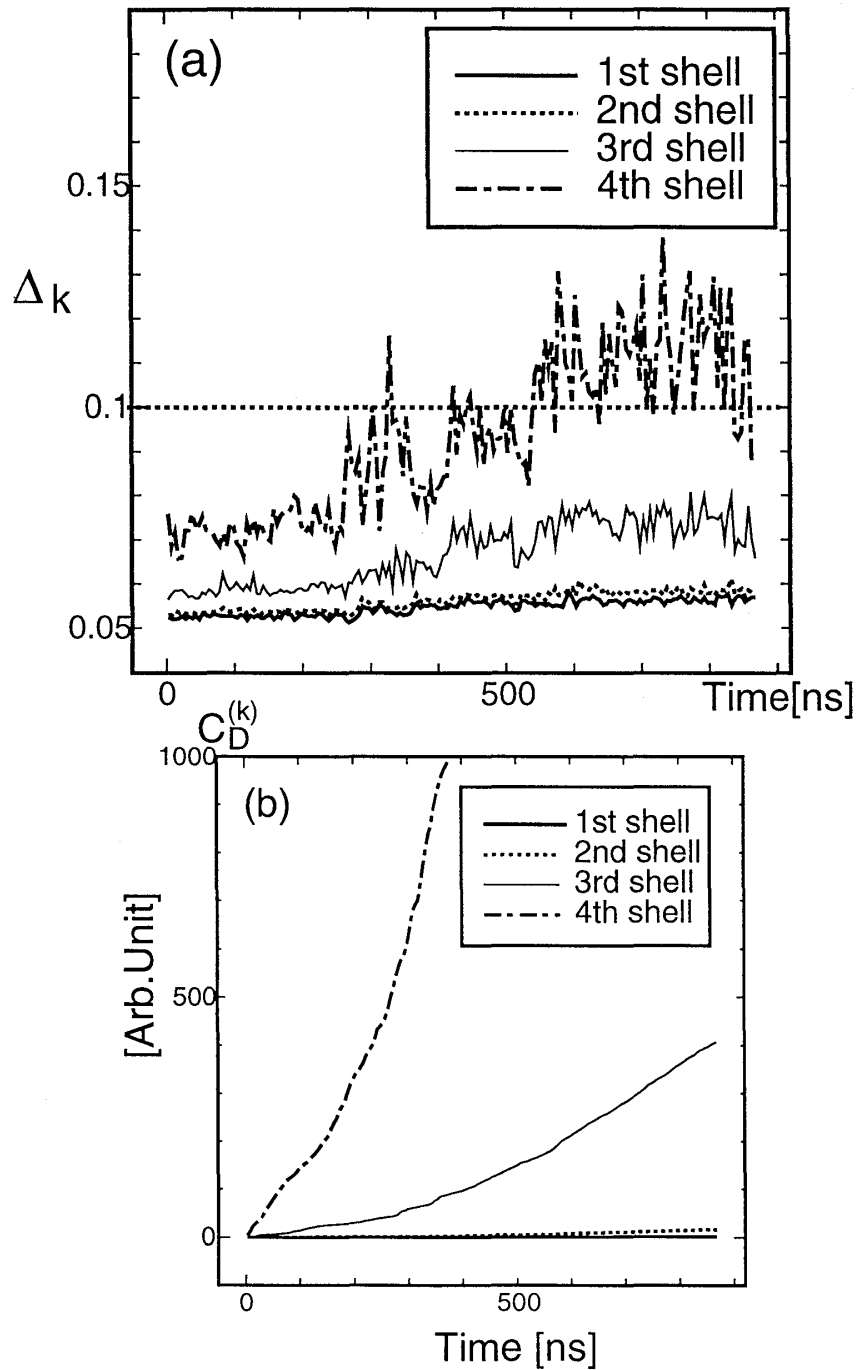


図.11 (a)2D Morse クラスタ $A_{47}B_{20}$ の時間発展に対する第 1-4 層の層別リンデマン指数の時間変化。(b) 同じく第 1-4 層の層別距離指数 $C_D^{(k)}$ ($k = 1 - 4$) の時間変化。初期温度は図.6 と同じ 510[K] 程度。

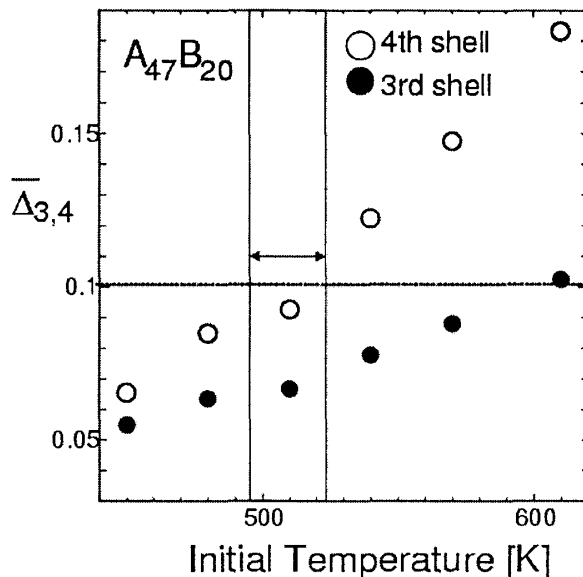


図.12 2D Morse クラスタ $A_{47}B_{20}$ での初期温度と時間平均した層別リンデマン指数の関係。時間平均は $\bar{\Delta}_k = \frac{1}{\tau_{\text{alloy}}} \int_0^{\tau_{\text{alloy}}} dt \Delta_k(t)$ によって与える。●は第3層、○は第4層のリンデマン指数を表す。表面層(第4層)が融けはじめると予想されるのは、矢印で示した領域である。

6.2 表面融解と動径方向への拡散

ここでは自発的合金化の原因が表面融解にあることを少し違った見方で眺めてみよう。単位時間あたりの組み替えの頻度は $D_k(t)$ で表されるが、時間発展につれ系の温度が上昇するのに連動し、 $D_k(t)$ の値は次第に増大する。この時間平均 \bar{D}_k が、初期温度 T_0 に対し、以下のようなアレニウス型になると仮定する。

$$\bar{D}_k \propto \exp\left[-\frac{T_R}{T_0}\right], \quad (12)$$

但し、

$$\bar{D}_k = \frac{1}{\tau_{\text{alloy}}} \int_0^{\tau_{\text{alloy}}} D_k(t') \quad (13)$$

T_R を『原子の組み替えに対する活性化エネルギー』と解釈し、MDの結果よりその値を評価すると、 $A_{56}B_{24}$ の表面層に対しては $T_R \sim 3700[\text{K}]$ となる。表.3で示した活性化エネルギー $T_{\text{alloy}} \sim 5400[\text{K}]$ とかなり異なる。

$$\frac{T_{\text{alloy}}}{T_R} \sim 1.5. \quad (14)$$

T_R は、『表面に平行な方向の原子組み替え過程に対する活性化エネルギー』と解釈できる一方、 T_{alloy} は『表面と垂直方向への拡散に対する活性化エネルギー』と捉えることができる。いま P_{\parallel} と P_{\perp} をそれぞれ表面原子が表面と平行あるいは垂直にジャンプする確率とする。もし動径方向の方向が表面に沿ったホッピングによって誘起されているとすれば、これらの二つの確率の間に次の関係が期待できる。

$$\frac{P_{\perp}}{P_{\parallel}} = e^{-T_{RP}/T}, \quad (15)$$

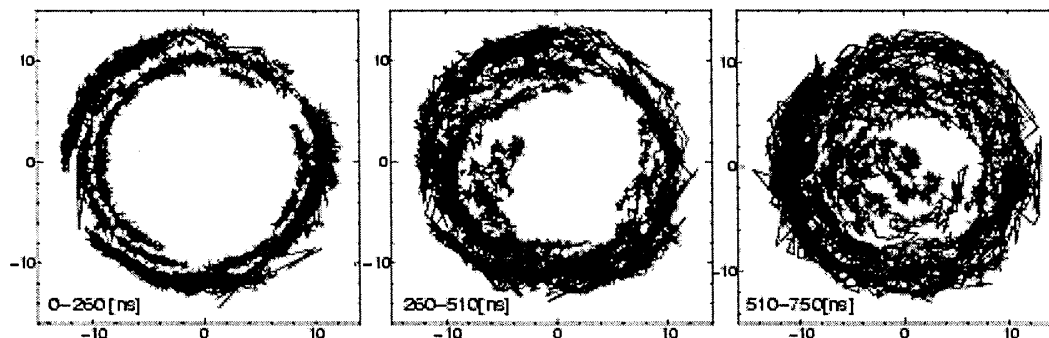


図.13 2D Morse クラスタ $A_{47}B_{20}$ において、合金化に至るまで、250[ns] 毎にみたゲスト原子の軌道を一定時間線で結んだもの。初期温度は 510[K]。クラスタ表面に沿った軌道がほとんどであり、直接クラスタ内部へ侵入していくような軌道は少ないことがわかる。

但し、 $T_{RP} = (T_{alloy} - T_R) > 0$ 。式 (14) と (15) より、動径方向の拡散は $T_{RP} = \frac{1}{2}T_R$ と評価されるバリアによって特徴づけられる活性化過程による組み替えの結果と解釈できる。この解釈の意味するところは、図.13 のように合金化が進行する際のゲスト原子の軌道を観察するとよりはっきりする。およそ 260[ns] までの初期段階においては、ゲスト原子はクラスタ表面を滑るように運動する。260[ns] から 510[ns] までの、次の段階では、表面に垂直な成分をもつ原子運動をはじめ、クラスタへの拡散的な運動が活性化される。510[ns] から 750[ns] の最終段階では、ゲスト原子はクラスタ全体に広がる。つまり、表面に沿った滑り運動が、最初表面にあったゲスト原子をクラスタ内部へ押しこむ引金となる。図.13 は表面に沿った拡散がクラスタ内部への拡散を誘発することを示している。この過程は固体中の拡散と比較するといささか奇異な運動である。その違いは固体中の拡散の基本的メカニズムを思い出すとよりはっきりするであろう。バルク内での原子の拡散は、主として点欠陥を介してのホッピング (空孔機構) の寄与が大きいといわれる。これ以外にも図 14(a)-(d) に示すように、拡散機構は、格子間拡散、準格子間拡散、リング拡散等様々なものが提案されている [19, 31]。しかし、バルクとは異なり、クラスタ内では欠陥ができて、安定に存在できずに表面から抜けてしまうので、点欠陥を媒介して動径方向に原子がホッピングする確率は無視できるほど小さい [18]。実際我々の数値実験でも、クラスタ内部に、原子の拡散を促すような十分な寿命をもつ欠陥の存在はみられなかった。もしゲスト原子がクラスタ内部の点欠陥によって拡散するとしたら、図.13 においても偏角方向だけでなく、動径方向に直接侵入する原子がもっとあってよいはずだが、そのような傾向はみられない。またその他のメカニズムに相当するものも (クラスタ表面でみられる「リング拡散的なもの」を除いて) クラスタのなかでの原子拡散にはあてはまらない。その点で、SA で重要となるクラスタ内部への拡散メカニズムはバルク中での拡散のメカニズムとは異なるといえる。

7 結語

YM によって見出されたナノサイズクラスタの自発的合金化の背後にある原子プロセスを明らかにするために簡単な 2 次元のモースモデルを用いてそのダイナミクスを解析した。我々のモデルが、SA のもつ基本的特徴である「サイズ効果」「温度効果」「生成熱効果」を定性的レ

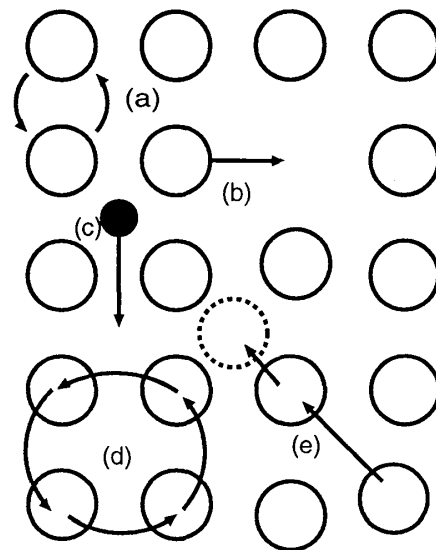


図.14 固体中での原子拡散機構 [31]。(a) 直接交換による拡散 (b) 空孔拡散 (c) (d) リング拡散 (e) 準格子拡散

ベルで再現すること確認した。さらにアレニウス則を仮定することによってそれらの3つの効果に関する定量的な特徴を評価した。またクラスター内部の状態を層毎に分解して調べることで、融点より十分低い温度領域でも、常に表面融解状態にあるとってよいほど揺らいでいることがわかった。図.7や図.13でもわかるように、活発な表面拡散のためクラスターの表面部分は絶えず自発的にめくられ、あらたな表層を作り続ける。その結果固相的な内部はその『皮めくれ』によって、外部へ輸送されるという経過をたどる。さらに、この『皮めくれ』による速い原子輸送は、生成熱がゼロでも可能であることから(生成熱が負であればエントロピックな効果のためにさらに加速される)、2元クラスターのみならずナノサイズ程度のクラスター一般でみられる現象であることを示していると予想される。これらの結論の延長上に、『活発な表面拡散の結果として、マイクロ秒オーダーという(微視的には)非常に長い時間スケールにおいて、クラスターの内と外の間で原子輸送が進行している』というクラスターの動的描像を我々は思い描いているが、これは夢想だろうか？

8 謝辞

この小論は池田研介氏(立命館大学)、澤田信一氏(関西学院大学)との共同研究 [32, 33] の結果をまとめたものです。日常的な議論を通じて刺激を与えて頂いたことに関してお二人に深く感謝致します。研究を進めるにあたって、保田英洋氏(神戸大学)、森博太郎氏(大阪大学電顕センター)に多くの有益なコメントと批判を頂きました。また里子允敏氏(日大文理)、R.S.Berry氏(シカゴ大学)にも多くのアドバイスを頂きました。小林泰三氏(立命館大学)には日頃の議論の相手になって頂きました。以上の方の御協力に感謝致します。

参考文献

- [1] 飯島澄男著「カーボンナノチューブの挑戦」(岩波書店); M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklun, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, (1995); R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotube*, Imperial College Press (1998)
- [2] 川村清著「超微粒子とは何か」丸善; 小林俊一「ファイン・パーティクル」(物理学最前線 16) 共立出版; 茅幸二・西信之著「クラスター」産業図書
- [3] 菅野暁著「マイクロクラスター」(物理学最前線 25) 共立出版; S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics* (Springer 1999);
- [4] 上田良二、固体物理、金属物理セミナー別冊特集号 (1984)
- [5] 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
- [6] S. Sawada and S. Sugano, *Z. Phys.* **D14**, 247(1984); S. Sawada and S. Sugano, *Z. Phys.* **D20**, 258(1991); S. Sawada and S. Sugano, *Z. Phys.* **D24**, 377(1992)
- [7] P.M. Ajayan and L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **60** 585(1988); *ibid.*, **63** 279 (1989)
- [8] J. Jellinek, T.L. Beck and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **84**, 2783 (1985); F.G. Amar and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **85**, 5943 (1986)
- [9] M.Y. Hahn and R.L. Whetten *Phys. Rev. Lett.* **61**(1988)1190
- [10] T. Kizuka *et al.*, *Phys. Rev.* **B55**(1997)R7398;
- [11] 数理科学, 396, 1996年, 志田典弘、分子クラスターにおける生成と崩壊のダイナミクス
- [12] C. Seko and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **104**, 8613 (1996); 高塚和夫著「分子の複雑性のカオス」非平衡の科学4、講談社サイエンティフィック
- [13] *Proceedings of the International School of Physics Enrico FERMI Course CVII*(The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters)
- [14] R. Kofman *et al.*, *Surface Science* **303** 231(1994); R. Kofman *et al.*, *Eur. Phys. J.* **D9** 441(1999)
- [15] H. Yasuda and H. Mori *et al.*, *J. Electron. Microsc.* **41**, 267 (1992); H. Yasuda and H. Mori, *Z. Phys.* **D 31**, 131 (1994); *ibid.*, 209 (1994); H. Mori, H. Yasuda, and T. Kamino, *Philos. Mag. Lett.* **69**, 279 (1994); H. Yasuda, H. Mori, M. Komatsu and K. Takeda, *J. Appl. Phys.* **73**, 1100(1993); H. Yasuda and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3747, (1992); H. Yasuda and H. Mori, *Intermetallics*, **1**, 35
- [16] M.J. Lopez, P.A. Marcos, and J.A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **104**, 1056 (1996)
- [17] O. Kubachewski, *Trans. Faraday Soc.* **46**(1950)713

- [18] 保田氏私信。
- [19] ギラルダンク著「拡散入門」朝倉書店; シュウモン著、北沢宏一訳「固体内の拡散」コロナ社
- [20] M.S.Daws and M.I.Baskes, Phys. Rev. Lett. **50**,1285 (1983); M.S.Daws and M.I.Baskes, Phys. Rev. **B29**,6443(1984); R.A.Johnson, Phys.Rev.**B39**,12554(1989)
- [21] C. Rey,L. J. Gallego,J. Garcia-Rodeja,J. A. Alonso and M. P. Iniguez, Phys. Rev. **B48**,8253 (1993)
- [22] Y. Kimura, Y. Saito, T. Nakada and C. Kaito, Phys. Low-Dim.Struct.1/2 (2000)pp.1-8
- [23] M.P.Tosi and F.G.Fumi, J.Phys.Chem.Solids **25**(1964)45
- [24] L. A. Girifalco and V. G. Weizer, Phys. Rev. **114** 687 (1959)
- [25] α の値についてはダイマー (Au_2), ($AuCu$), (Cu_2) に関する密度汎関数法計算の結果によると $\frac{\epsilon_{Au-Cu}}{\epsilon_{Au-Au}} = 1.06$ $\frac{\epsilon_{Au-Al}}{\epsilon_{Au-Au}} = 1.37$ となる [26]。一方、生成熱と凝集エネルギーの値からも α の値は ($Au - Cu$) に関して $\alpha = 1.05$ 、($Au - Al$) に関しては $\alpha = 1.2$ と評価できる。
- [26] 里子允敏氏私信
- [27] T. Kobayashi,K. S. Ikeda, Y.Shimizu and S. Sawada in preparation.
- [28] M. Takagi,J.Phys.Soc.Jpn.**9**(1954)359; Ph. Buffat and J. -P. Borel, Phys. Rev. **A13** (1976) 2287; L. J. Lewis, P. Jensen and J. L. Barrat *preprint Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters*
- [29] H.Mori, M.Komatsu, K.Takeda, H.Yasuda and H.Fujita, Proc. of the Special Symposium on Advanced Materials-III, Nagoya, 1991
- [30] J.B.Kaelberer and R.D.Etters, J. Chem. Phys. **66**,3233 (1977)
- [31] 深井有著「拡散現象の物理」朝倉書店
- [32] Y.Shimizu, K.S.Ikeda and S.Sawada, European Physical Journal D4(1998)365-372; Erratum *ibid* D6(1998)281; 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」
- [33] Y.Shimizu, K.S.Ikeda, and S.Sawada, *Spontaneous alloying in binary metal microclusters - A molecular dynamics study -* Phys.Rev.B印刷中 (also archived as cond-mat/0011481)