

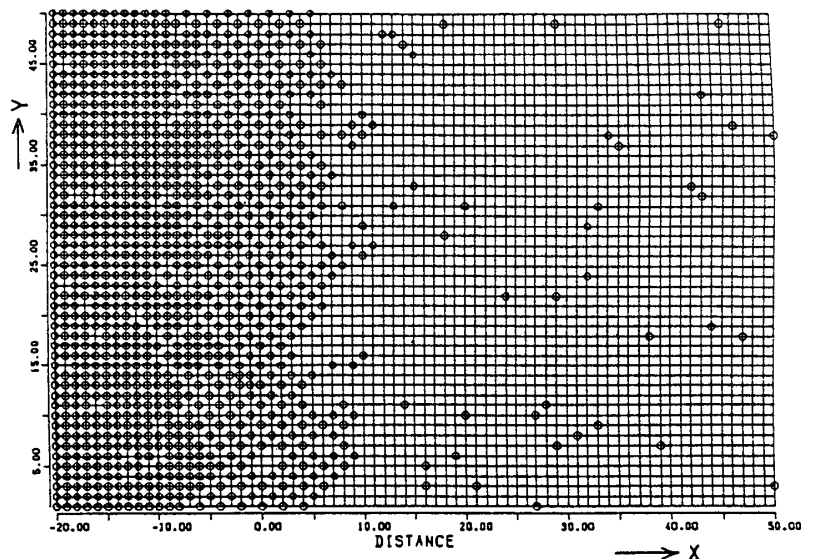
§1. はじめに

吸着分子の表面拡散は、結晶成長、腐食、融媒の問題において重要である。タンガステン表面上の酸素原子拡散¹⁾において、秩序状態の形成に起因する構造が見出されて以来、相転移に関する多くの実験的研究がなされてきた。^{2,3,4)} 理論的には格子カスモデルに基づく計算機シミュレーションがなされており、ステツブ函数型初期分布から出発して表面拡散を調べる研究⁵⁾、各粒子濃度で熱平衡状態での吸着分子分布を調べる研究^{6,7)}に大別される。

本研究は前者に属し、秩序状態への転移温度の上下の温度で、拡散、短距離秩序、長距離秩序形成に、どのような特徴が現われるかを調べるのが目的である。⁸⁾

§2. 格子カスモデル

図1のような正方形格子の格子カスモデルを採用する。拡散方向をx軸とし、y軸方向に周期境界条件を取る。x方向のサイズは十分に大きく取り、y方向のサイズは50 α (α は格子定数。以下では1とする)とする。y方向のサイズを100とした場合との差異は認められなかった。粒子は最近接空サイトへのhoppingのみ許されるとする。



DIFFUSION PATTERN
DIFFUSION TIME = 600002.0

図1

ある温度で元々近接粒子間相互作用 ϕ_n の1つの空サイトへのhopping確率 Γ への寄与は下記のように与えられる。⁵⁾

$$\Gamma = \Gamma_0 \Gamma_n$$

$$\Gamma_0 = v \exp(-E_0/kT), \quad \Gamma_n = \exp(\phi_n/kT)$$

本研究ではオ2近接相互作用まで考慮する。この時(n,m)サイトの粒子のhopping確率 P_{nm} は下記で与えられる。

$$P_{nm} = (4 - z_1) \Gamma_0 \Gamma_1^{z_1} \Gamma_2^{z_2}$$

ここで z_1, z_2 はオ1、オ2近接粒子数を表わす。

オ1近接に反発力($\phi_1 > 0, \Gamma_1 > 1$)、オ2近接に引力($\phi_2 < 0, \Gamma_2 < 1$)相互作用を仮定すると、粒子濃度 $c = 0.5$ の時、 T_c 以下の温度で $c(2 \times 2)$ 相(図1の $x = 0$ の近傍に見られる粒子配置)を取る事が知られている。⁶⁾ Γ_1, Γ_2 の値に対し、図2で実線より上の領域で $T < T_c$ が成り立つ。⁹⁾ 図2の1~7の点についてシミュレーションを行ったが、以下では主に1、4、6の結果について述べる。

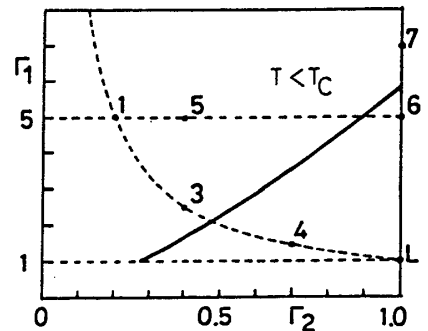


図2 シミュレーションを行ったパラメータ値

シミュレーションは、時刻 $t=0$ に、ステップ関数型初期分布から出発して、hopping の時系列を追ってゆく。0~1 の一様乱数を生じ、この格子列のどの粒子がどちらの方向に hop するかを確率論的に決定し、hopping 間隔は平均待ち時間 τ で近似する。

$$\tau = 1/P, \quad P = \sum_{nm} P_{nm}$$

シミュレーションは5つのアンサンブルについて行い、平均操作を行う。

§3. 計算結果

一般に粒子の拡散は次の拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) \right]$$

ここで $D(C)$ は濃度に依存した拡散係数である。ステップ関数型初期条件に対し、上式は方程式に変換され、濃度分布は η のみの関数となる事が示されている¹⁰⁾

$$-\frac{\eta}{2} \frac{d}{d\eta} C(\eta) = \frac{d}{d\eta} \left[D(C) \frac{d}{d\eta} C(\eta) \right]$$

$$\eta = x / \sqrt{t}$$

3 図に η の関数としての濃度分布 $C(\eta)$ を示す。0.6t、0.8t、t の拡散時間で得られた濃度分布を重ねて示してある。異なる時刻のデータの重なりは良く、拡散方程式で良く記述される事が分る。NO1 では $C=0.5$ の近傍で $C(\eta)$ の曲線に肩が現われているが、NO4、6 では肩の存在が認められない。

$C(2 \times 2)$ パターン形成に起因する粒子相関を見る為、4 個の最近接格子点、4 個の次近接粒子を持った粒子で格子が覆われている確率、パターン率の計算を行った。 α の関数として見たパターン率を4 図に示す。NO1、6 では $C \approx 0.5$ の α で $C(2 \times 2)$ パターンの形成が示唆される。 $T > T_c$ の NO4 でも、粒子相関のない時の値 $2C^5(1-C)^4$ に比し、はるかに大きなパターン率が観測され、短距離秩序の大きなやうさが見られる。1 図に

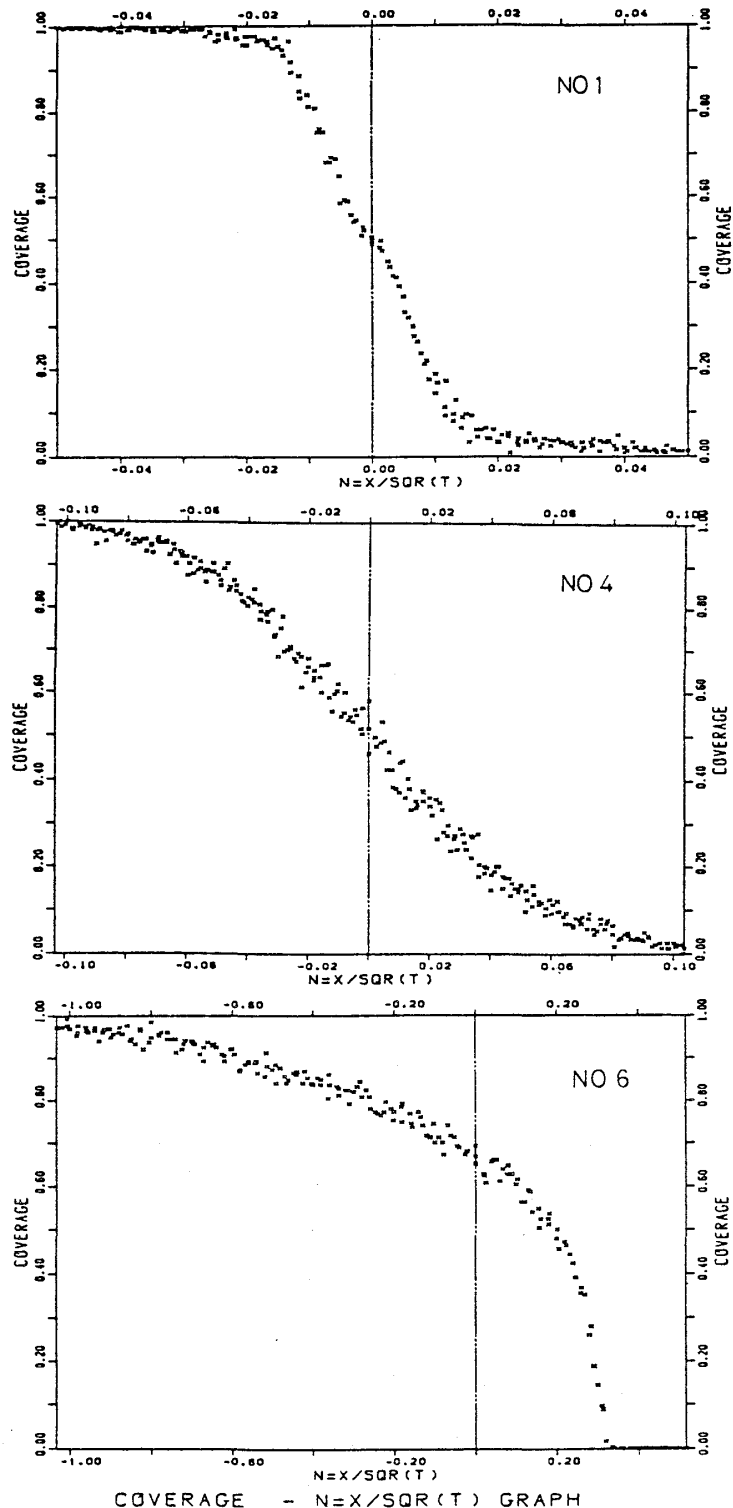


図3 被覆率 $C(\eta)$

NO1で得られた代表的粒子配置を示す。 $C(k)$ の肩に対応し、コヒーレントな $C(2 \times 2)$ 相の形成が見られる。NO6では $C(2 \times 2)$ パターン^{の島構造}が見られた。

正方格子をA-副格子とB-副格子に分け、秩序変数を、各々の副格子上の粒子濃度の差として定義する。秩序変数をx座標の関数として表わすと5図のようになる。NO1では秩序変数は $C \approx 0.5$ で1となり長距離秩序の成長が確かめられる。NO6では秩序変数は0の回りに振動し、 $T > T_c$ のNO4との定性的差異が認められない。

最後に長距離秩序の存在が認められたNO1、3、5の場合に、 $C(2 \times 2)$ 相の成長速度の評価を行う。6図に示すように、x座標の関数としての ρ_1 、 ρ_2 近接粒子分布は、高濃度域と $C(2 \times 2)$ 相境界、 $C(2 \times 2)$ 相と低濃度域境界で急激に1から0に変化する。両者のx座標の差として $C(2 \times 2)$ 相の λ^2 を見積り、 λ^2 を拡散時間 t の関数としてプロットした結果を7図に示す。

§4. 考察と結論

粒子の拡散^が、拡散係数 $D(C)$ で特徴づけられる拡散方程式で記述されるならば、 λ^2 は t に比例する筈であるが、⁽⁸⁾拡散の初期段階で $\lambda^2 \propto t$ からのずれが見られる。5図から見るように、斥力相互作用のみ働くNO7の場合には、 $T < T_c$ であるが、シミュレーションを行った時間内では長距離秩序の形成が観測されなかった。拡散方程式の $D(C)$ が意味を持ち、長距離秩序が形成されるのには、局所的熱平衡に達する為の、拡散時間が必要と思われる。

$T < T_c$ の条件が成り立つNO1、3、5では、 $C(k)$ の曲線に $C \approx 0.5$ で肩が現われ、 $C(2 \times 2)$ 相の成長に対応している事が分った。観測された $C(2 \times 2)$ 相は熱平衡状態で許されるよりも多くの欠陥を含むが、長距離秩序の成

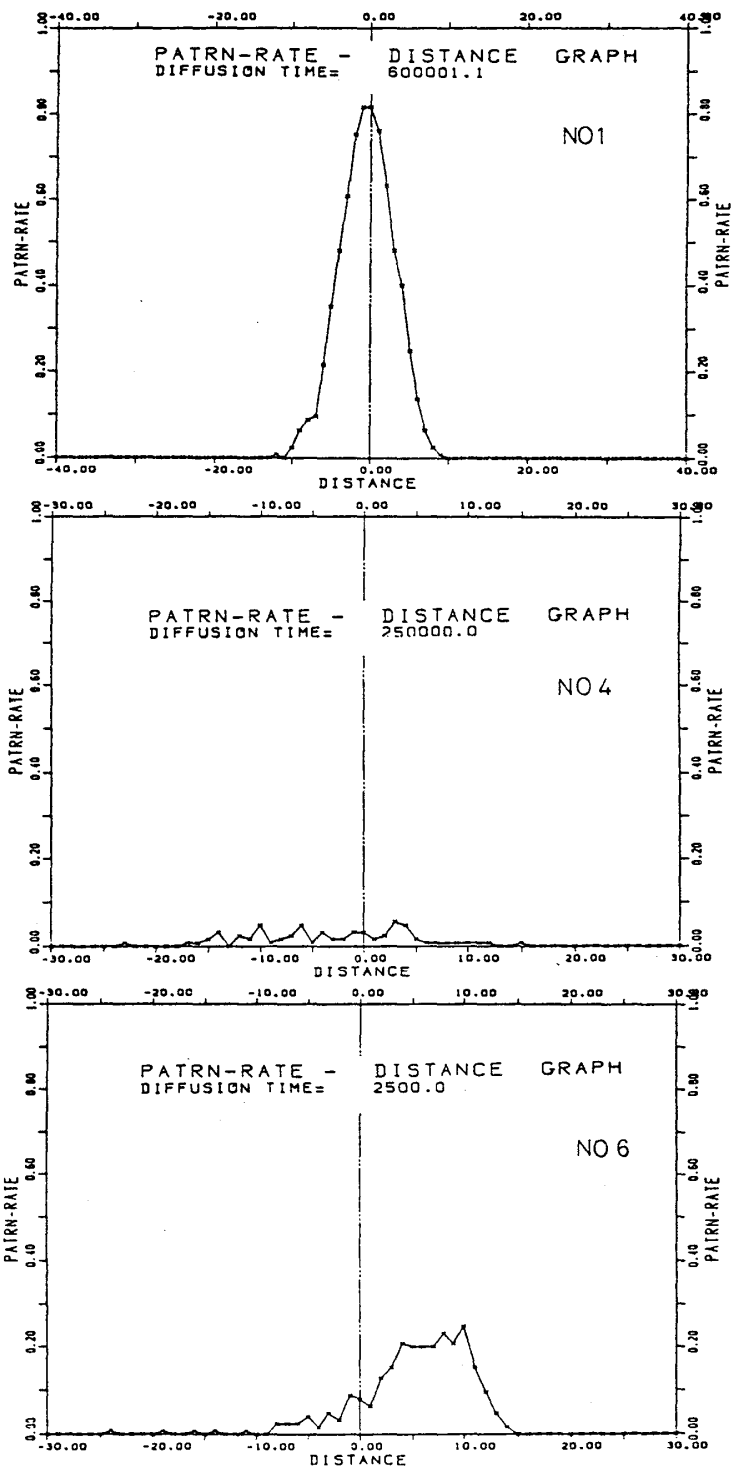


図4 パターン率

れが確かめられた。 T_c よりも少し高温(NO6)では長距離秩序は消失するが、 $C(2 \times 2)$ パターンの島形成が見られる。 T_c よりずっと高温(NO4)では、 $C(2 \times 2)$ パターン形成は見られないうが、短距離相関は残る。

図5 長距離秩序変数

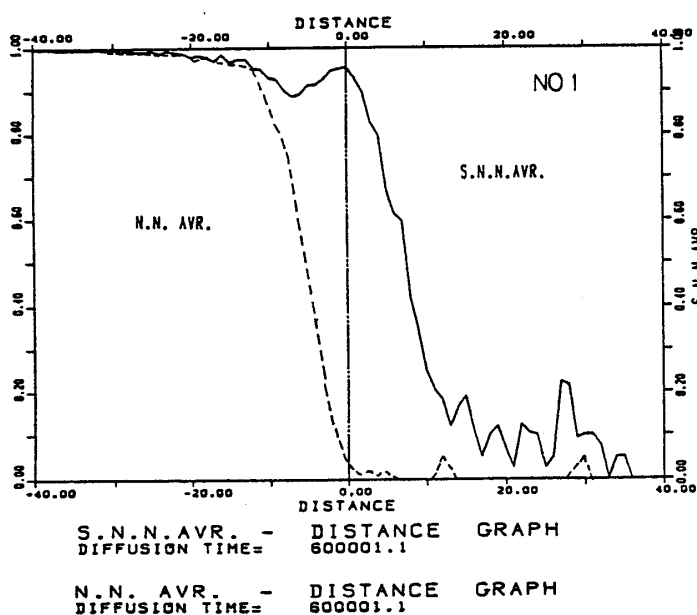
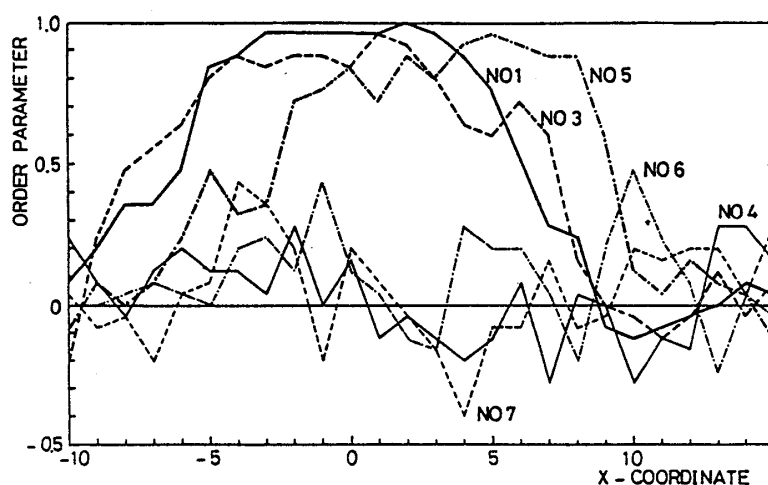


図6 最近接、次近接粒子分布

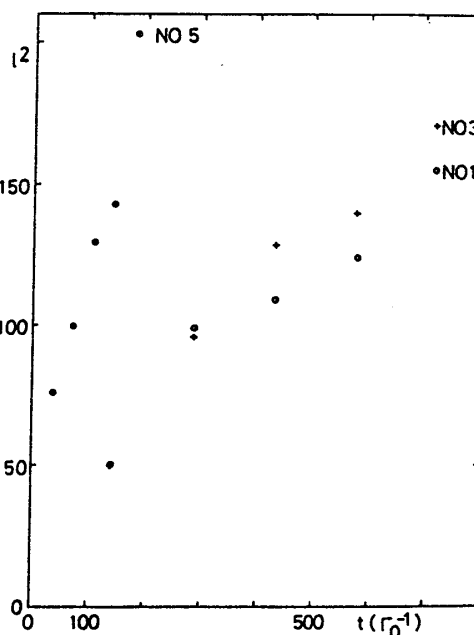


図7 $C(2 \times 2)$ 相のゆれと拡散時間との関係

参考文献

- 1) R. Butz and H. Wagner: Surf. Sci. 63(1977)448.
- 2) J. R. Chen and R. Gomer: Surf. Sci. 79(1979)413.
- 3) T. M. Lu, G. C. Wang and M. G. Lagally: Phys. Rev. Lett. 39(1977)411.
- 4) A. G. Naumovets: Proc IX IVC-VICSS, Madrid, (1983)90.
- 5) M. Bowker and D. A. King: Surf. Sci. 71(1978)583, 72(1978)208.
- 6) G. E. Murch: Phil. Mag. A43(1981)871, G. E. Murch and R. J. Thorn: Phil. Mag. 36(1977)529.
- 7) D. A. Reed and G. Ehrlich: Surf. Sci. 105(1981)603, 102(1981)588.
- 8) A. Natori and H. Ohtsubo: to be published in Surf. Sci.
- 9) C. Fan and F. Y. Wu: Phys. Rev. 179(1969)560.
- 10) L. Boltzmann: Wiedemanns Ann. 53(1894)959, C. Matano: Japan. J. Phys. 8(1933)109.