

二成分系クラスターの混合と偏析

東京大学 大学院総合文化研究科 山本 典史*¹, 高塚 和夫

クラスターの構造転移は多次元エネルギー超曲面上で起こる反応の典型例である。特に、複数の原子種を含む多成分系クラスターでは自発的な混合や偏析現象が実験的に観測されていて興味深い。Yasuda と Mori らは、透過型電子顕微鏡を用いた観察結果から、室温下で炭素基盤に堆積させておいた Au クラスターの上に Zn 原子や Cu 原子を堆積させると、2 種類の金属原子は自発的に混合し合金化することで、一様な組成分布を持つ Au/Zn 化合物や Au/Cu 化合物を形成すると報告している*²。Tchaplyguine らは、X 線光電子分光法を用いた観測結果から、Ar/Xe 混合ガスを真空槽中に噴出することで断熱冷却すると、2 種類の希ガス原子は自己集積しながら動径方向に偏析することで、非一様な組成分布の化合物を形成すると報告している*³。多成分系クラスターのこのような混合や偏析現象については「原子種の組み合わせや組成比の調整による反応過程の制御や予想は可能か?」「反応過程を支配する物理的基礎とは何なのか?」ということに関心が集まる。本発表では、多成分系クラスターの混合や偏析のメカニズムを探る出発点として、孤立気相状態および等エネルギー条件下における二成分系クラスターの混合と偏析の反応過程について報告を行なった。

1 数値実験

まず初めに、二成分系クラスターの反応過程の特徴を明らかにする目的で、 N 原子二成分系クラスター $A_{N_A}B_{N_B}$ を対象として、次の scaled Hamiltonian を用いた等エネルギー分子動力学計算を実行した:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \epsilon_{ij} v(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|. \quad (1)$$

ここで $v(r_{ij})$ は原子間距離 r_{ij} に依存する二体間相互作用ポテンシャルである。ポテンシャルエネルギー項 $V(r_{ij})$ を原子種の組み合わせ毎に整理すると

$$V(r_{ij}) = \epsilon_{AA} \sum_{i \in A} \sum_{\substack{j \in A \\ j>i}}^{N_A} v(r_{ij}) + \epsilon_{BB} \sum_{i \in B} \sum_{\substack{j \in B \\ j>i}}^{N_B} v(r_{ij}) \quad (2)$$

$$+ \epsilon_{AB} \sum_{i \in A} \sum_{\substack{j \in B \\ j>i}}^{N_A} v(r_{ij}) + \epsilon_{BA} \sum_{i \in B} \sum_{\substack{j \in A \\ j>i}}^{N_B} v(r_{ij}) \quad (3)$$

となる。二体間相互作用ポテンシャルの大きさ ϵ_{ij} はポテンシャル変数 α, β を用いて決定する: $\alpha = \epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$, $\beta = \epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ 。今回は具体例として、Ar/Xe の 55 原子二成分系クラスター $\text{Ar}_{42}\text{Xe}_{13}$ の偏析現象について考察を行なった。Ar/Xe 二成分系のポテンシャル変数 α_{ArXe} と β_{ArXe} は、ArXe 二量体の分光実験で得られた測定値から求めた: $\alpha_{\text{ArXe}} = \epsilon_{\text{ArXe}}/\epsilon_{\text{ArAr}} = 1.48$, $\beta_{\text{ArXe}} = \epsilon_{\text{XeXe}}/\epsilon_{\text{ArAr}} = 1.85$ 。図 1 に、初期構造として用いた 55 原子の Mackay 型正二十面体構造を示す。42 個の Ar 原子クラスター上に 13 個の Xe 原子を配置した構造を初期状態として、等エネルギー分子動力学計算を実行した。

*¹ E-mail: yamamoto@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

*² H. Yasuda and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3747 (1992); *Z. Phys. D*, **37**, 181 (1996).

*³ M. Tchaplyguine et al., *Phys. Rev. A*, **69**, 031201 (2004); *J. Chem. Phys.*, **120**, 345 (2004).

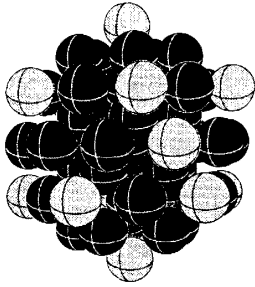


図 1. 初期構造

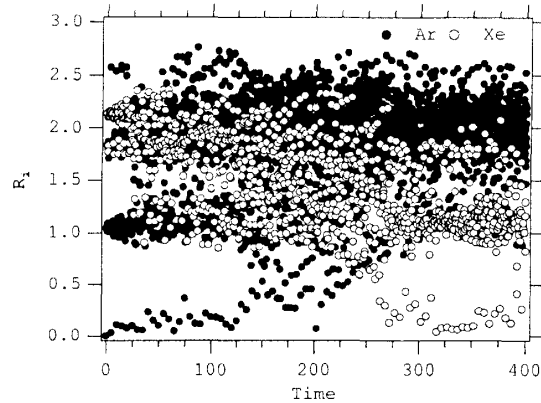
図 2. R_i の時間変化

図 2 に, 重心 $\mathbf{q}_{\text{com}}$ から原子 i までの距離 $R_i = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{\text{com}}|$ の時間変化を示す. 初期状態ではクラスター表面に堆積していた Xe 原子が, 反応が進むにつれて徐々にクラスター内部へ侵入していく様子を観察できる. このように, 重心から各原子までの距離 R_i の時間変化を観測することで, Ar と Xe の各成分が偏析する様子を個々の原子の動きとして追跡することは, 原理的には可能である. しかしながら, 個々の原子の運動は複雑すぎるので, 原子ごとの座標や運動量に基づいた詳細な解析は一般に困難となる. 多成分系クラスターでは, 混合状態や偏析状態を代表する新たな指標が必要である. 新しい指標を用いて結果を整理することで, 反応についての何らかの安定した法則が得られれば, 得られた法則は複雑な運動を理解する上での重要な基礎になると考えられる.

2 配置指数と隣接指数

本研究では, 二成分系クラスターの混合状態や偏析状態を特徴付ける指標として, 配置指数 ϕ と隣接指数 θ を導入する.

2.1 配置指数

原子 i の隣接原子数 $\xi^{(i)}$ には, 同種 (homogeneous) 原子の隣接数 $\xi_{\text{homo}}^{(i)}$ と異種 (heterogeneous) 原子の隣接数 $\xi_{\text{hetero}}^{(i)}$ が含まれる: $\xi^{(i)} = \xi_{\text{homo}}^{(i)} + \xi_{\text{hetero}}^{(i)}$. 原子 i の隣接原子数 $\xi^{(i)}$ の中に異種原子の隣接数 $\xi_{\text{hetero}}^{(i)}$ が含まれる割合 $\phi_{\text{hetero}}^{(i)}$ のことを, 原子 i の配置指数 $\phi^{(i)}$ として次のように定義する^{*4}:

$$\phi^{(i)} \equiv \phi_{\text{hetero}}^{(i)} = \frac{\xi_{\text{hetero}}^{(i)}}{\xi^{(i)}}. \quad (4)$$

配置指数は, $\xi_{\text{homo}}^{(i)} = \xi_{\text{hetero}}^{(i)}$ の場合, $\phi^{(i)} = 0.5$ である. 隣接原子の中に異種原子を含む割合の方が大きい場合には $\phi^{(i)} > 0.5$ となり, 同種原子を含む割合の方が大きい場合には $\phi^{(i)} < 0.5$ となる. 配置指数 $\phi^{(i)}$ の標本平均は $\bar{\phi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \phi^{(i)}$ となる. 今回は標本平均した値 $\bar{\phi}$ のみを用いて議論を進めるので, 配置指数の標本平均 $\bar{\phi}$ のことを単に配置指数 ϕ と呼ぶことにする. 配置指数を導入すると, 組成分布や成分配置の変化を, 大域的な指標 ϕ の変化としてモニターすることができる.

^{*4} 原子 i の隣接原子数 $\xi^{(i)}$ に同種原子の隣接数 $\xi_{\text{homo}}^{(i)}$ が含まれる割合 $\phi_{\text{homo}}^{(i)}$ を用いても, $\phi_{\text{hetero}}^{(i)}$ を用いた場合と全く同様に, 原子 i の配置指数 $\phi^{(i)}$ とその標本平均 $\bar{\phi}$ を定義できる.

2.2 隣接指数

隣接原子数 $\xi^{(i)}$ の標本平均は $\bar{\xi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi^{(i)}$ である。各原子の隣接原子数 $\xi^{(i)}$ の平均値 $\bar{\xi}$ からのずれを、原子 i の隣接指数 $\theta^{(i)}$ として次のように定義する：

$$\theta^{(i)} = \frac{\xi^{(i)}}{\bar{\xi}}. \quad (5)$$

隣接指数は、 $\xi^{(i)} = \bar{\xi}$ の場合、 $\theta^{(i)} = 1$ である。原子 i に隣接する原子数が平均よりも多い場合には $\theta^{(i)} > 1$ となり、平均よりも少ない場合には $\theta^{(i)} < 1$ となる。隣接指数 $\theta^{(i)}$ の原子種 B についての標本平均は $\bar{\theta}_B = \frac{1}{N_B} \sum_{i \in \{B\}} \theta^{(i)}$ である。今回は原子種 B について標本平均した値 $\bar{\theta}_B$ のみを用いて議論するので、隣接指数の標本平均 $\bar{\theta}_B$ のことを単に隣接指数 θ と呼ぶことにする^{*5}。隣接指数を導入すると、原子種 B、今回の場合には Xe 原子に隣接する原子数の変化を、総合的指標 θ の変化としてモニターすることができる。

3 計算結果

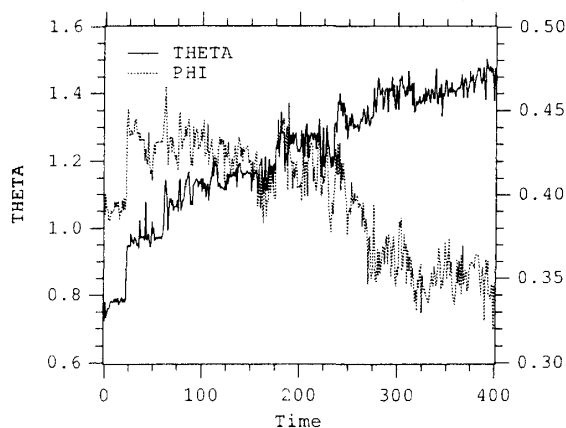


図3. ϕ と θ の時間変化

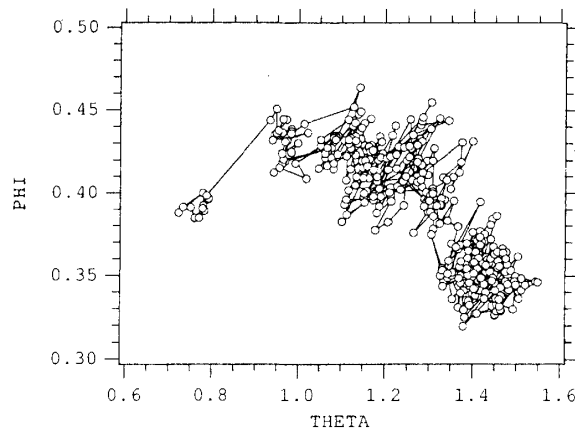


図4. $\phi - \theta$ 平面上の軌跡

図3, 4に、分子動力学計算の計算結果を整理して得られた、反応過程における ϕ と θ の時間変化と、 $\phi - \theta$ 平面上的反応過程の軌跡を示す。初期状態で Xe 原子はクラスター表面に析出して隣接する原子数が少ないので、 θ は 1 よりも小さな値 ($\theta \approx 0.7$) を持つ。反応が進行すると ϕ と θ は同時に立ち上がりはじめる。このことから、反応の初期段階においては、2 種類の希ガス原子はしばらくの間クラスター表面付近で互いに混ざり合っている様子が伺える。その後、 θ は成長を続けるが ϕ は徐々に減少しはじめる。最終的には、 $(\phi, \theta) = (0.35, 1.4)$ 付近で系はほぼ平衡状態となる。 ϕ と θ の定義から、最終状態で Xe 原子はクラスター内部に局在していて、各成分は偏析した状態であることが分かる。このことから、最終状態の $\text{Ar}_{42}\text{Xe}_{13}$ クラスターでは、Xe クラスターの周囲を Ar 原子が取り囲むようにして、Ar/Xe の各成分が動径方向に偏析していることが分かる。このように、配置指数 ϕ と隣接指数 θ を用いることで、二成分系クラスターの混合と偏析の反応過程の特徴を抽出できる。次に、この 2 つの指数を用いて反応過程のモデル化を試みた。

^{*5} 原子種 A についての標本平均 $\bar{\theta}_A = \frac{1}{N_A} \sum_{i \in \{A\}} \theta^{(i)}$ を隣接指数 θ として用いると、 $\bar{\theta}_B$ を用いた場合と同様に、原子種 A の隣接原子数の変化をモニターすることができる。

4 モデル化

配置指数 ϕ と隣接指数 θ の組で定める状態 $\psi = (\phi, \theta)$ を考える. ある状態 ψ_i の出現確率 $P(\psi_i)$ を, 状態 ψ_i に属する異性体 a の出現確率 $P_{a \in \psi_i}$ に, 状態 ψ_i の状態数密度 $\Lambda(\psi_i)$ を掛けた次式で表す:

$$P(\psi_i) = \sum_{a \in \psi_i} P_a \approx \Lambda(\psi_i) \times P_{a \in \psi_i}. \quad (6)$$

異性体 a の出現確率 P_a は, 等重率の原理から, エネルギー E における全相空間の状態密度 $\Omega(E)$ に対する, 異性体 a が占める部分相空間の状態密度 $\Omega_a(E)$ の割合として求められる:

$$P_a = \frac{\Omega_a(E)}{\Omega(E)}. \quad (7)$$

異性体 a が占める相空間の状態密度 Ω_a は, 調和近似を用いると次式のように近似できる:

$$\Omega_a(E) = \frac{(E - V_a)^{\kappa-1}}{(\kappa-1)!(h\bar{\nu}_a)^\kappa}. \quad (8)$$

ここで $\kappa = 3N - 6$ は回転・並進を除いた内部自由度の数である. $\bar{\nu}_a$ は, 異性体 a で求めた調和振動数 $\nu_i^{(a)}$ の相乗平均である. 調和近似を用いることで, 状態 ψ_i から状態 ψ_j への遷移確率 $\omega(\psi_i, \psi_j)$ は

$$\omega(\psi_i, \psi_j) = \frac{P(\psi_j)}{P(\psi_i)} \approx \frac{\Lambda(\psi_j)}{\Lambda(\psi_i)} \left(\frac{E - V(\psi_j)}{E - V(\psi_i)} \right)^{\kappa-1} \quad (9)$$

となる. 遷移確率 $\omega(\psi_i, \psi_j)$ の値が分かれば, モンテカルロ法などを用いて状態 ψ の確率過程を計算できる. しかし, 実際に確率過程を計算するためには, ポテンシャルエネルギーと状態数密度を状態変数の関数として $V(\phi, \theta)$ や $\Lambda(\phi, \theta)$ のように書き表す必要がある.

4.1 ポテンシャルエネルギー

状態変数 (ϕ, θ) の関数として表したポテンシャルエネルギー $V(\phi, \theta)$ の表式を求める. ポテンシャルエネルギー $V(r_{ij})$ を二体間相互作用ポテンシャル $v(r_{ij})$ の和で記述すると

$$V(r_{ij}) = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \epsilon_{ij} v(r_{ij}) \quad (10)$$

となる. ここで, 原子 i に働く二体間相互作用 $v(r_{ij})$ として, 隣接半径 r_{NN} 内にある隣接原子 j からの寄与のみを考慮すると

$$v(r_{ij}) = \begin{cases} -1 & r_{NN} < r_{ij} \\ 0 & r_{NN} > r_{ij} \end{cases} \quad (11)$$

ポテンシャルエネルギーは, 隣接する AA 原子対, BB 原子対, AB 原子対の総数 χ_{AA} , χ_{BB} , χ_{AB} の関数として次のように表すことができる:

$$V(\chi_{AA}, \chi_{BB}, \chi_{AB}) = -(\epsilon_{AA} \chi_{AA} + \epsilon_{BB} \chi_{BB} + \epsilon_{AB} \chi_{AB}). \quad (12)$$

操作を続けていくと、最終的にポテンシャルエネルギーは状態変数の関数として次のように表すことができる:

$$V(\phi, \theta) = -\chi \left(\rho_A \Theta_{AA}(\theta) + \alpha^2 \rho_B \Theta_{BB}(\theta) - \frac{1}{2} (\alpha - 1)^2 \Theta_{AB}(\theta) \phi \right). \quad (13)$$

ここで χ は隣接原子対の総数である: $\chi = \chi_{AA} + \chi_{BB} + \chi_{AB}$. $\Theta_{AA}(\theta)$, $\Theta_{BB}(\theta)$, $\Theta_{AB}(\theta)$ は隣接指数 θ についての関数である:

$$\Theta_{AA}(\theta) = 1 + (1 - \theta) \rho_B / \rho_A, \quad (14)$$

$$\Theta_{BB}(\theta) = \theta, \quad (15)$$

$$\Theta_{AB}(\theta) = 2\theta \frac{1 + (1 - \theta) \rho_B / \rho_A}{(1 + \theta) + (1 - \theta) \rho_B / \rho_A}. \quad (16)$$

これらの関数は、 $\theta \rightarrow 1$ のとき、 $\Theta_{AA}(\theta) \rightarrow 1$, $\Theta_{BB}(\theta) \rightarrow 1$, $\Theta_{AB}(\theta) \rightarrow 1$ となる。 ρ_A と ρ_B は、原子種 A と B の組成比である: $\rho_A = N_A/N$, $\rho_B = N_B/N$. 図 5 に、式 (13) を用いて計算したポテンシャル曲面を示す。

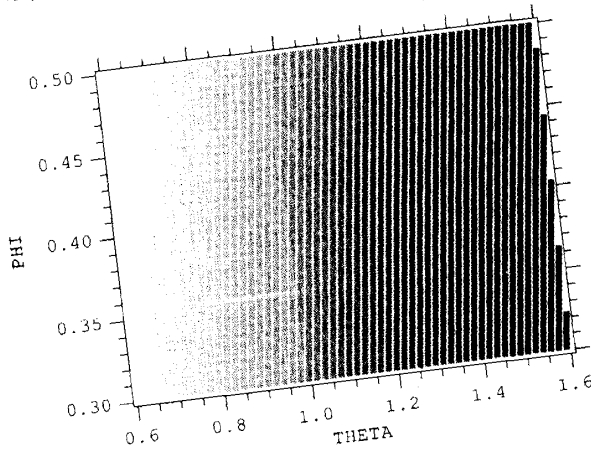


図 5. ポテンシャルエネルギー $V(\phi, \theta)$

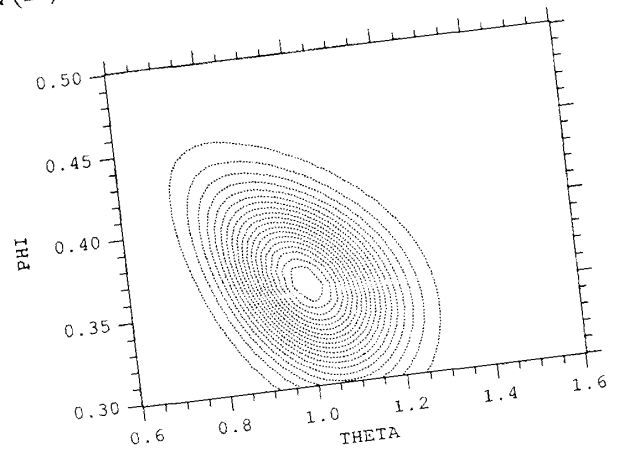


図 6. 状態数密度 $\Lambda(\phi, \theta)$

4.2 状態数分布

ψ の状態数密度 $\Lambda(\psi) = \Lambda(\phi, \theta)$ の表式を求める。 $\Lambda(\phi, \theta)$ は、 ϕ と θ の状態数密度をそれぞれ掛け合わせたものとして表すことができる: $\Lambda(\phi, \theta) = \Lambda(\phi) \times \Lambda(\theta)$. ϕ については、平均値 $\bar{\phi} = \sum_{n=1}^X \frac{n}{X} \frac{1}{\Theta_{AB}(\theta)} P_{AB}(n)$ と分散値 $\bar{\phi}_{sd}^2 = \sum_{n=1}^X \left(\frac{n}{X} \frac{1}{\Theta_{AB}(\theta)} - \bar{\phi} \right)^2 P_{AB}(n)$ を解析的に求めることができる。ここで $\Theta_{AB}(\theta)$ は式 (16) で定義した関数であり、 θ のゆらぎに対する補正項として働く。これらを用いて ϕ の状態数密度は、正規分布として次式のように表すことができる:

$$\Lambda(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{\phi}_{sd}^2}} \exp \left(-\frac{(\phi - \bar{\phi})^2}{\bar{\phi}_{sd}^2} \right) \quad (17)$$

θ についても、平均値 $\bar{\theta} = \sum_{n=1}^X \frac{n}{X} \frac{1}{\rho_B} P_B(n)$ と分散値 $\bar{\theta}_{sd}^2 = \sum_{n=1}^X \left(\frac{n}{X} \frac{1}{\rho_B} - \bar{\theta} \right)^2 P_B(n)$ を解析的に求めることができるので、これらを用いて θ の状態数密度は、正規分布として次のように表すことができる:

$$\Lambda(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{\theta}_{sd}^2}} \exp \left(-\frac{(\theta - \bar{\theta})^2}{\bar{\theta}_{sd}^2} \right) \quad (18)$$

5 考察

図 7 に、式 (9) の遷移確率を用いたモンテカルロ計算を実行して得られた確率過程を、分子動力学計算の計算結果と共に、 $\phi - \theta$ 平面上の軌跡として示す。モンテカルロ計算の各ステップは、 $\theta \approx 0.7$ 付近の隣接指数が小さな領域を出発点として、ステップ毎に徐々に隣接指数の大きな領域に向かってほぼ一方向的に推移している。最終的にモンテカルロステップは $(\phi, \theta) = (0.3, 1.4)$ 付近に到達したところで、ほぼ平衡状態となっている。このことから、モンテカルロ計算で得られた確率過程は、分子動力学計算で得られた二成分系クラスターの反応過程の特徴を良く再現していると言える。このように、 $\phi - \theta$ 平面上でポテンシャルエネルギー $V(\phi, \theta)$ と状態数密度 $\Lambda(\phi, \theta)$ を見積もり、モンテカルロ計算を実行することで、二成分系クラスターの混合と偏析の反応過程を、 $\phi - \theta$ 平面上で進行する確率過程として評価することができる。

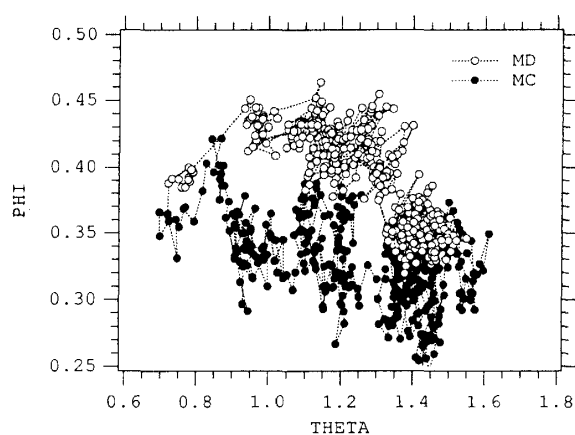


図 7. $\phi - \theta$ 平面上の軌跡

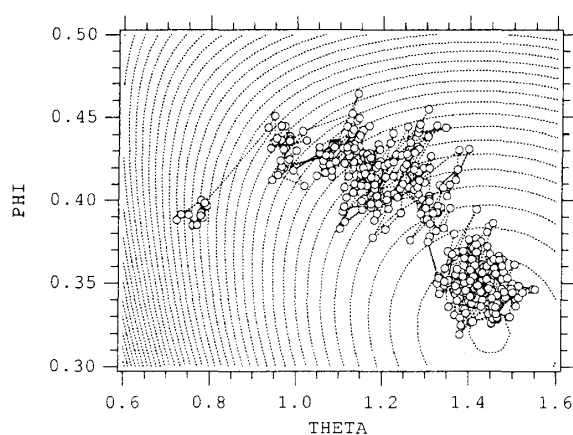


図 8. エントロピー $S(\phi, \theta)$

最後に、反応過程の物理的基礎について考察する。エネルギー E までに許される微視的状態の総数 W を、 $\phi - \theta$ 平面上のポテンシャルエネルギー $V(\phi, \theta)$ と状態数密度 $\Lambda(\phi, \theta)$ を用いて近似する：

$$W(\phi, \theta) \approx \Lambda(\phi, \theta) \times (E - V(\phi, \theta))^\kappa. \quad (19)$$

$W(\phi, \theta)$ を用いて、状態 (ϕ, θ) に対応するエントロピー $S(\phi, \theta)$ の概算値を見積もった：

$$S(\phi, \theta) \approx k_B \log W(\phi, \theta). \quad (20)$$

図 8 に、式 (20) を用いて計算したエントロピー曲面 $S(\phi, \theta)$ と、分子動力学計算で得られた運動の軌跡を示している。反応過程は、初期状態から出発して、徐々にエントロピーが増大する方向へ進んでいることが分かる。このことから、今回考察した $\text{Ar}_{42}\text{Xe}_{13}$ クラスターの偏析現象は、配置指数と隣接指数から求められたエントロピー曲面上で、エントロピーの値が増大する方向に向かって進む反応過程として説明することができる。

6 謝辞

本研究は、平成 16 年度文部科学省科学研究費補助金（特別研究員奨励費）の支援を受けています。