

二成分系クラスターの混合と偏析

(東大院総合文化) 山本典史, 高塚和夫

yamamoto@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

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、原子種の自発的な混合・偏析現象が実験的に観測されていて興味深い。Yasuda と Mori は、透過型電子顕微鏡を用いた観察から、室温下で炭素基盤に堆積させておいた Au クラスターに Cu 原子を堆積させると 2 種類の金属原子が自発的に混合し合金化することで、一様な組成分布を持った Au/Cu 化合物を形成すると報告している^{*1}。Tchaplyguine らは、X 線光電子分光法を用いた観測から、Ar/Xe 混合ガスを真空槽中に噴出することで断熱冷却させると 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、非一様な組成分布を持つ化合物を形成すると報告している^{*2}。このような混合や偏析現象については、反応過程を支配する物理的基礎は何か? 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、二成分系原子クラスターの反応過程について報告する。

はじめに、混合・偏析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行なった。

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

$v(r_{ij})$ は原子間距離 r_{ij} に依存する二体ポテンシャルである。相互作用の大きさ $\epsilon_{k_i l_j}$ は原子種の組み合わせによって定まる。二体ポテンシャルには (6, 12) 型 Lennard-Jones 関数を用いた。今回は具体例として、Ar/Xe の 55 原子二成分系クラスター $Ar_{42}Xe_{13}$ の偏析現象について考察する。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 原子を配置した原子配列を初期状態として 6 次の symplectic 積分法を用いて分子動力学計算を行なった。

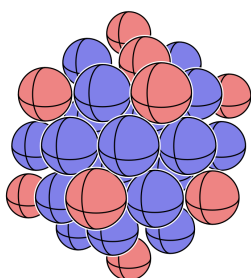


図 1. $Ar_{42}Xe_{13}$ の初期構造

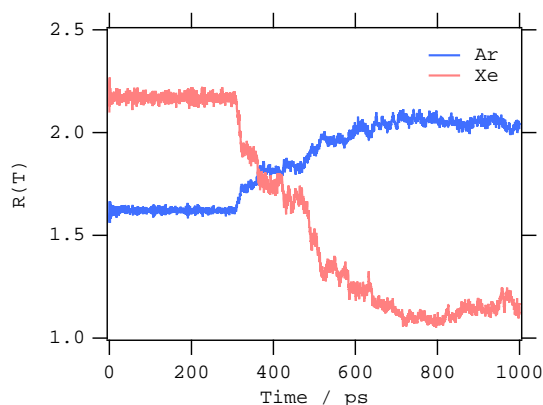


図 2. $R(t)$ の時間変化

図 2 に、質量中心 \mathbf{q}_{com} から原子 i までの相対距離 $R_i = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{\text{com}}|$ の Ar 原子についての平均値 $R_{\text{Ar}} = \sum_{i \in \{\text{Ar}\}} R_i$ および Xe 原子についての平均値 $R_{\text{Xe}} = \sum_{i \in \{\text{Xe}\}} R_i$ の時間変化を示す。クラスター表面に堆積していた Xe 原子団が、 $t \approx 300$ ps 以降では反応が進行するにつれて徐々にクラスター内部へ侵入する様子が観察できる。 $t \approx 1000$ 付近では Xe 原子はクラスター内部に局在していて、Xe 原子集団を Ar 原子が取り囲むようにして各原子種は動径方向に偏析していることが分かる。

^{*1} H. Yasuda and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3747 (1992); *Z. Phys. D*, **37**, 181 (1996).

^{*2} M. Tchaplyguine *et al.*, *Phys. Rev. A*, **69**, 031201 (2004); *J. Chem. Phys.*, **120**, 345 (2004).

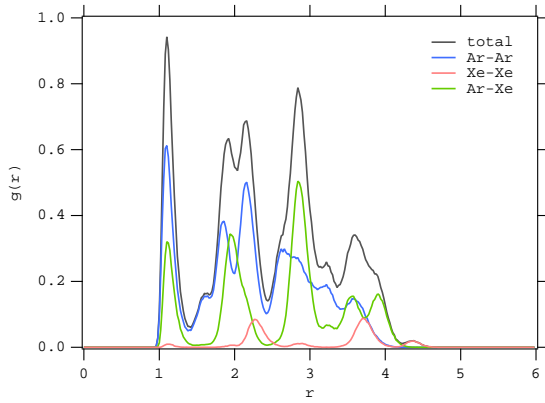


図 3. 二体動径分布 $g(r)$ ($t = 0 \sim 200$)

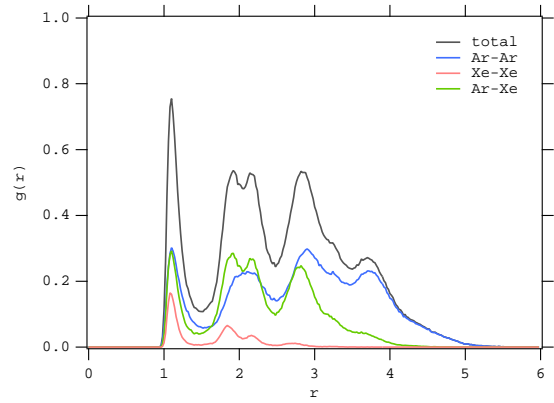


図 4. 二体動径分布 $g(r)$ ($t = 800 \sim 1000$)

図 3 に、 $t = 0 \sim 200$ で時間平均して得られた二体動径分布 $g(r)$ を示す。図 4 は、 $t = 800 \sim 1000$ の時間平均で得られた $g(r)$ である。 $r \approx 1.1$ 付近の第 1 ピークに注目すると、 $t = 0 \sim 200$ では Ar-Ar 原子対と Ar-Xe 原子対が主要な構成成分であるのに対して、 $t = 800 \sim 1000$ では Ar-Ar 原子対の成分が減少する一方で Xe-Xe 原子対の成分は著しく増加している。

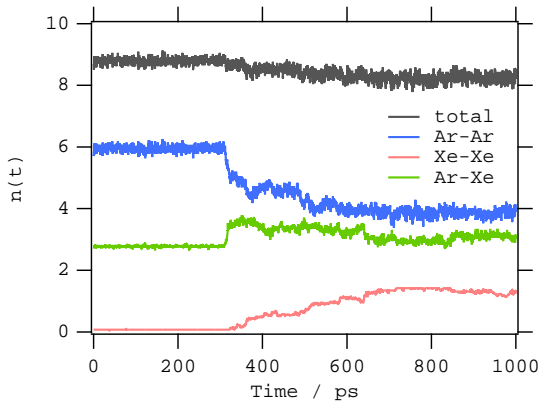


図 5. 隣接原子数 n の時間変化

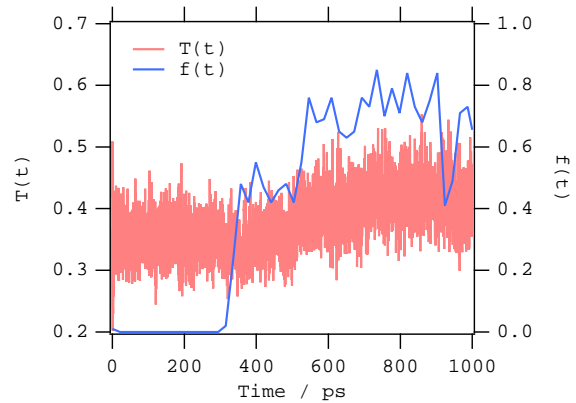


図 6. kinetic 温度 T_{kin} と転移頻度 f

図 5 に、隣接原子数 $n = \int_0^{cutoff} g(r) dr$ の時間変化を示す。total の隣接原子数は $n \approx 8.4$ 個ではほぼ一定であるのに対して、成分毎の割合は $t \approx 300$ ps を境に大きく変化している。このことから $Ar_{42}Xe_{13}$ の偏析過程では、クラスター全体の幾何構造は初期状態からあまり大きく変化せずに、原子対同士の組み替えによって反応が進んでいると理解できる。図 6 に、kinetic 温度 $T_{kin} = 2E_{kin}/(3N - 6)k_B$ の時間変化を示す。原子対の組み替えによって配置エネルギーが減少することで、 $t \approx 300$ ps 以降では kinetic 温度が徐々に上昇している。kinetic 温度上昇に伴って、単位時間あたりに起こる構造転移の頻度 f も急激に増加している。

以上の考察から、二成分系クラスターの混合・偏析をモニターする指標として偏析変数 θ を定義した。 θ は隣接原子数 n に含まれる Xe-Xe 原子対の数 n_{XeXe} について、平均値 \bar{n}_{XeXe} からのずれの程度を表す： $\theta = n_{XeXe}/n - \bar{n}_{XeXe}$ 。図 7 に、 θ の時間変化を示す。図中の等高線は θ を変数として求めた配置エネルギー E の変化を表す。Xe 原子が Ar 原子クラスター表面に堆積している始状態 ($\theta < 0$) から出発して、Xe 原子同士が集積する方向 ($\theta > 0$) に反応が進んでいる。反応は配置エネルギーが低くなり、系が安定化する向きにほぼ一方向的に進んでいる。

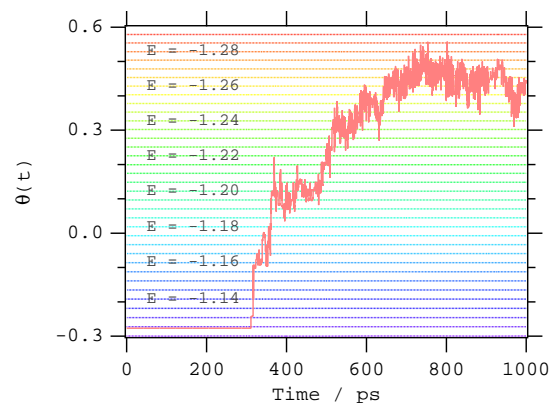


図 7. 偏析変数 θ の時間変化