

2 元金属クラスターにおける自発的合金化現象とハミルトン系モデル¹

立命館大理工（日本学術振興会特別研究員） 清水 寧

立命館大理工 池田研介

鹿児島大工 澤田 信一

1 はじめに - 超微粒子、マイクロクラスター、多自由度力学系

非線形現象はその多様な振舞いを通じて統計力学と古典力学そして量子力学と古典力学という異なる枠組みの関係を考える視点を与えてきた。例えば構成粒子の数を無限にすると古典力学と統計力学はどう接続するか、プランク定数をゼロにした極限で古典力学は量子力学にどう接続するかといった問題設定は、非線形現象を仲立ちにしてエルゴード性、量子化条件等各枠組みにおける基本的な概念の深化に貢献してきたといえよう。[1] 古典力学と量子力学のいう枠組みの間の精妙な関係は、近年の微細加工技術の進展にともなって、実験室のなかでも確認できるような状況になっている。一方、例えば構成粒子数を次第に大きくしていったときにどのようにして平衡統計力学による記述が可能になるかといった統計力学と古典力学の接続問題もマイクロクラスターあるいは超微粒子²のように構成粒子が十分大きくない状況下で、金属マイクロクラスターの動きを観察したり、不活性ガスクラスターのダイナミクスについて実験的なアプローチが可能になるつつある。[5] ここでは大阪大の保田らによって発見された金属クラスターにおける高速拡散現象（自発的合金化現象）を多自由度力学系を用いたモデルの中で、動力学的な振舞いに力点をおきつつ、説明することを試みた中間結果を報告する。我々の動機の一つは力学系（特に大自由度ハミルトン系）という視点からみたときに、自発的合金化現象をどのように記述できるかを検証したいという点にある。特に母体原子中の異種原子の拡散について、クラスター（力学的世界）とバルク（平衡統計力学的世界）の間で何が異なり、それらがどのように接続するかを知ることが目標である。古典力学と統計力学の関係を、非線形動力学の視点から数値的に研究するという立場は Fermi-Pasta-Ulam (FPU) 以来長い歴史を持つ。一方マイクロクラスターあるいは微粒子という有限系は、磁気的性質における久保効果、融点降下を誘起する表面効果など多様な物性現象の宝庫である。クラスター系を1次元格子振動子系である FPU のバリエーションのひとつ（3次元への拡張）とみなすことが可能であれば、クラスター系はエルゴード論の諸側面を実験的に検証する素材になるといえるであろう。

2 金属クラスターにおける自発的合金化現象

自発的合金化現象は、大阪大学の保田、森らによって発見された金属クラスター内の高速拡散現象である。[7] 保田らは、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(impurity あるいは溶質) 原子を上方よりふりまき、Cu の付着、内部への侵入前後の Au クラスターの変化を電子顕微鏡でその場観察した。(図1) 自発的合金化は、およそ 4nm 径以下のクラスターにおいては、 10^1 [sec] 以内の時間で完結する。³ 粒子の径がこの臨界半径より大きくなると、合金化はクラスターの表皮近くでのみおこり、中核部では合金は（観測時間内では）形成されない。(図2) 保田らは同様の実験を (Au, Zn)、(Al, Au)、(In, Sb) といった他の原子種の組合せでも行ない、合金化が起こる場合、起こらない場合を系統化した。保田らの実験から導かれる結論はおおよそ以下の5点にまとめることができる。

- ① Au バルク中での Cu の拡散に比べて、クラスター内での拡散係数は異常に大きい。仮にクラスターへの Cu の侵入を、アレニウス型拡散過程であるとする、拡散係数はバルクより9桁ほど大きい。(表1)
- ② クラスターのサイズの増大とともに自発的合金化は抑制される。つまり Cu 原子は、クラスター表面上に広がり薄皮状に合金をつくるが、内部への侵入は観測時間内（数時間程度）にはおこらない。

¹講演題目は 'A simulation of the spontaneous alloying phenomena of a metal cluster by some Hamiltonian systems' としましたが、上のタイトルに変更させて頂きました。

²超微粒子、マイクロクラスターなどの呼称は [2] の文献にならうと構成粒子が $10^1 - 10^3$ をマイクロクラスター、 $10^3 - 10^5$ 個が超微粒子としている。が、各文献でも併記されているように、その境界はどのような性質をみるかによって、分子の延長上あるいはより大きな微粒子の延長上にみなせるかわりうるので、単にサイズだけでは判断できない。

³およそ 4nm 径のクラスターに Au 原子は 1000 個程度含まれる。

研究会報告

- ③ 合金化プロセスは準熔融状態ではなく、固相状態でおきる。
 ④ 自発的合金化は合金生成熱が負である系、あるいは正であっても固溶限を有する系ではおきるが、生成熱は著しく大きな正値をもち、固溶限をもたない系においては起こらない。
 ⑤ 合金化が起きるために必要な初期クラスターのサイズは合金生成熱が増大するほど大きくなる。
 以上の5点について多少補足を加える。

- ① 保田らの評価によると、拡散係数が9桁大きくなる。このことはどれほど「速い」ことなのかを考えてみる。バルクにおいてこの拡散係数を実現するためには、温度を530Kにあげることに相当する。あるいは活性化エネルギーがバルクの場合(1.23eV)に比べて、実効的に半分になっていなくてはならない。(表1)⁴
 ② 十分時間をかければ(数年のオーダー)室温でも大きな臨界径以上の径をもつクラスターも室温中で内部まで合金化が起こる。
 ③ 保田らは合金化前後でクラスターを形成する双晶構造の界面の位置が変化していないことを視認することで、合金化の過程ではクラスターは固相状態を保たれると主張している。
 ④ 合金生成熱は次のように定義される。hostとしてA原子N個 impurityとしてB原子n個からなる系を考える。今(N+n)個のA及びBからなる合金系の内部エネルギーを $E_{A+B}^{(N+n)}$ とし、AとBの原子を分離しそれぞれN個とn個の2つの原子系にし、それらの内部エネルギーを E_A^N と E_B^n とする。このとき生成熱 ΔH は

$$\Delta H = \frac{1}{n} \lim_{N \rightarrow \infty} (E_{A+B}^{N+n} - E_A^N - E_B^n) \quad (1)$$

と定義する。つまり、合金を1個1個の原子に分解するのに要するエネルギーから、それぞれ同数からなる不純物原子の固まり及び母体原子の固まりをバラバラにするために要するエネルギーを引き、不純物原子1個あたりの量に換算したものである。④⑤の実験結果はこの合金生成熱が合金化の駆動力であることを主張している。

以上を踏まえて、自発的合金化現象を説明するモデルを次節で提案する。

3 力学モデルと数値シミュレーション

まずはじめに、モデルに用いた2体ポテンシャルの具体的な形を示した後に、なぜそれを採用したかについて簡単に触れておこう。

モデル

今回モデルとして用いたポテンシャルは、典型的な2体相互作用であるLenard-Jones(12-6)(LJ)と呼ばれるポテンシャルとモースポテンシャルである。すなわち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、それぞれ

$$V(\vec{q}) = \sum_{i \neq j} 4\epsilon^{(i,j)} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

$$V(\vec{q}) = \sum_{i \neq j} \epsilon^{(i,j)} [\exp(-2\beta(r_{ij} - r_0)) - 2\exp(-\beta(r_{ij} - r_0))] \quad (3)$$

である。但し $r_{ij} = |\vec{q}^{(i)} - \vec{q}^{(j)}|$ である。このとき

$$\epsilon^{(i,j)} = \begin{cases} \alpha\epsilon & \text{原子iと原子jが異種原子} (\alpha > 1) \\ \epsilon & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

とした。パラメータ (ϵ, σ) は物質によるが、無次元化によって適当にスケールする。 (β, r_0) については適当な金属の値を用いた。先述の合金生成熱は α を調節することによって変化する。いずれのポテンシャルでもfcc構造をとるバルクでは、

$$\Delta H = -12(-1 + \alpha)\epsilon \quad (5)$$

⁴金属中の原子の拡散を考える場合欠陥によって拡散が促進されることが良く知られているが、クラスターの場合むしろ内部にある欠陥は、ちょうど水滴中の空気粒が表面張力によって界面から抜けてしまうのと同様、表面近傍まで逃げてしまうと考えられる。したがって中核部での原子の移動については、欠陥の寄与は小さいと考えられる。[8]

となる。したがって（バルクの極限でという条件つきではあるが） α を1より大きくすれば、負の生成熱をもつようにできるし、1より小さくすれば正の生成熱をもつようにもできる。⁵

なぜハミルトン力学か？なぜ2体ポテンシャルか？

多くの場合、金属内ポテンシャルとして、電子状態の効果を取り込んだ現象論的な多体ポテンシャルが用いられる。例えば原子埋め込み法 (Embedded Atom Method: EAM) 等はその典型であり、「比較的少ない」パラメータで遷移金属の弾性率、欠陥の生成エネルギーなどの性質を再現することに成功している。[10,11] しかしながら、生成熱をモデルの中でコントロールしながら動力学的性質をみるという観点からは、複雑なポテンシャルであるために、ここでは生成熱を容易に制御でき、生成熱の正負とダイナミクスの関係を見る上で見通しの良い2体ポテンシャルをモデルに採用する。2体ポテンシャルで得られた結果は、多体効果（2つの原子ペアの相互作用が第三者として近付いてきた原子の効果により弱められるようなメカニズム）が自発的合金化にとって本質的か否かを検証するためのリファレンスにもなる。⁶

今回のシミュレーションについては、ニュートンの運動方程式をそのまま数値的に解き、エネルギー一定のダイナミクスを追っている。ダイナミクス（エネルギー一定か温度一定かなど）の選択は、クラスターと環境との相互作用をどのように捉えるかに依存する。保田らの実験で、Au クラスターは主に

- 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

をおこなうと考えられる。保田らの評価では、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。[8] また Cu が付着し、新たな結合が Au との間に形成されると $10^{-2}[\text{eV}]$ オーダーの凝集熱が発生する。⁷ 熱がこの基盤へ散逸する時間スケールは、簡単な1次元ランジュバン方程式を用いて評価すると、およそ $10^{-3}[\text{sec}]$ 程度の時間スケールである。図3のように環境との熱の授受はごく短い時間スケールでおこり、ほとんどの時間は基盤とも Cu 原子とも相互作用せず、ほぼエネルギー一定の条件を満足すると仮定する。つまり今回の我々のシミュレーションでは、Cu 原子がクラスター上に軟着陸しエネルギー的には局所安定構造近傍に滞在する状況を仮定し、それを時刻ゼロに設定して、ハミルトンダイナミクスで時間発展を行なっている。⁸

どんな量をモニターするか？

2元クラスター系内で各原子はどのように移動するかを知るために次の④⑤⑥で定義される量を用いた。

④ 異種原子間の相互作用ポテンシャル U_{AB} :

$$U_{AB} = \sum_{i \in A, j \in B} u(r_{ij}) \quad (6)$$

（但し u は異種原子間の2体ポテンシャル関数）

⑤ クラスターの中心から不純物原子 (B) への平均距離 d :

$$d = \frac{1}{N_B} \sum_{j \in B} r_{0j} \quad (7)$$

⑥ そしてクラスターの状態をモニターする量としてリンデマン指数 δ をよばれる原子間ボンド距離の相対揺らぎを用いる。[4,9]

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (8)$$

但し r_{ij} は原子 i と j の距離、 N はクラスター内の原子の個数、 N_B は溶質原子 B の数、そして $\langle \cdot \rangle$ は時間平均である。⁹

⁵ 2体力の典型として上の2つの場合を取り上げたが、後述する量の時間発展の定性的振舞いについては質的な差は見られない。

⁶ EAM によるシミュレーションも進行中であるが、現時点では後述する量をみている範囲では、ダイナミクスにおいて2体力の場合との質的な違いはみられない。

⁷ この熱の発生により、熱が排出グラファイト支持台に排出されるまで何か劇的な構造変化を引き起こすこともあるが、時間的にこれはごく散発的に起きるに過ぎないので、その可能性は考えない。

⁸ 時間発展は Velocity Verlet 法で実行し、エネルギーの保存は $10^{-3}\%$ の範囲である。時間発展は1つの初期条件に対して、原子振動周期の 10^4 倍程度まで計算を行なっている。

⁹ 時間平均は原子周期の 10 - 20 倍程度で平均化している。

研究会報告

$\alpha > 1$ であれば、異種間で結合した方が同種間で結合するのに比べてポテンシャルエネルギーは低くなる。よって U_{AB} の減少は、主として原子 A と B が近付く配置に変化したことを意味する。平均距離 d が初期に表面上に付着させた異種原子 B が内部への侵入する様子を定量化する。そしてリンデマン指数は、バルクにおいてはおよそ $\delta_L = 0.1$ (Lindemann criterion) を越えた時点で融解が起きたと考える。[9] これらを用いて図4のような55個からなる安定配置 (Cuboctahedron 構造) をとるクラスターにおいてどのような「動き」が現れるかを2元系の3次元シミュレーションによって見てみよう。但し2つの原子種 A と B で、 $(\epsilon, \sigma)(\beta, r_0)$ は同じ値をとるものとした。

シミュレーション結果

初期の運動エネルギーを変えた場合、母体原子 A と不純物原子 B の組成を変えた場合、また生成熱を制御する α を変えた場合、ダイナミクスを追った結果について述べる。

LJ ポテンシャルを用いて、エネルギー一定のシミュレーションを行なった場合、全運動エネルギーが小さいうちは局所安定点のまわりでの振動を繰り返すのみであるが、十分大きくなると、一方向的かつ間欠的な侵入プロセスが起きる。これは相互作用ポテンシャル U_{AB} 及び重心からの平均距離 d の減少の仕方からみても明らかである。(図5は (52,3) の組成比の LJ で、図6 (47,8) である。) 階段状をしめす U_{AB} や d の段差として現れる侵入というイベントが起きるまでの時間は、初期に与えた運動エネルギーだけではなく初期配置にも強く依存する。よっていつこれが発生するかを予測するのは困難である。この侵入というイベント (階段の段差) と機を一にして Lindemann 指数は瞬間的に大きな値をとる。もし Lindemann 指数が 0.1 を越えるときを「融解」と定義するならば、このピークは侵入イベントのその一瞬にクラスターは融解しているということを示唆する。(これは LJ でもモースポテンシャルでも同様であった。) 図には示していないが、さらに運動エネルギーをあげ (温度に換算して融解点を越え) ると、クラスターより1、2個の原子が逃散 (気化?) するケースが多くなる。

組成を変えたときの2元モース系における U_{AB} を併記したのが図7の④③②である。④では $(Host, Impurity) = (54, 1)$ であり、③では $(Host, Impurity) = (52, 3)$ であり、②では $(Host, Impurity) = (47, 8)$ である。¹⁰ それぞれ初期の運動エネルギーは温度に換算すると、780[K]、660[K]、660[K] に相当する。ほぼ運動エネルギーが同じ、ないし少し小さくても異種原子が成分比として多く含まれる場合において、異種原子の混入が起こりやすいことを示す例となっている。

α を変えたときの2元モース系における U_{AB} の時間発展が図7の①②である。①では $\alpha = 1.2$ であり、②では $\alpha = 1.5$ であるので、生成熱の絶対値は②の方が大きい。内部への溶質原子の移動はより初期温度が低いにも関わらず、②で起きやすい。

またより極端に違いを見るために $\alpha = 1.5$ と $\alpha = 1.0$ の場合の U_{AB} と d の時間発展が図8の④⑤ $\alpha = 1.5$ と③④ $\alpha = 1.0$ である。 $\alpha = 1.0$ の場合は、すべて同一種の原子からなるクラスターに相当する。このとき U_{AB} はその中で仮想的に異種原子とみなしたものと残りの仮想 host 原子との相互作用エネルギーを指す。単一種クラスターと二元クラスターの違いは、 U_{AB} の時間発展に現れる。すなわち生成熱を負に設定すると、 U_{AB} 及び d は単調減少だけでなく増加する場合も多い。内部へ一方向的に移動するのではなく、その逆の運動もおこる。つまり α は運動の方向性を制御するパラメータのひとつになっている。

4 議論 - 「融ける」と「混ざる」 -

前述の $N = 55$ の2体ポテンシャルモデルを用いたシミュレーションでみえものをまとめた上で、それらについて補足的な議論を述べる。

- (i) クラスター表面に付着した異種原子の内部への侵入は、一方向的かつ間欠的である。
- (ii) クラスター内部への異種原子の移動は Lindemann の意味での融解を伴う。
- (iii) 生成熱を負の値で、絶対値を大きくするとクラスター内部への侵入は低い温度でも起きるようになる。
- (iv) 生成熱を正にすると侵入プロセスは起こらなくなる。

¹⁰ 初期条件としては quench した後に適当な運動エネルギーを与えている。が、一般に初期の一定時間において平均運動エネルギーを一定に保つことは難しく、この3つの例では平均運動エネルギーができるだけ近いものを選択している。

- (i) なぜ間欠的に移動するかイメージをえるために、異種原子がクラスター内部に移動するときどのようなプロセスをたどすかをみてみよう。図9は表面に付着した異種原子（黒色）がどのように移動するかをスナップショットでみたものである。まず新たなボンドが異種原子間にできる前駆状態として母体原子（主にクラスター表面上の角ばった部分にあるもの）が1個ないし2個はずれて表面上を運動をはじめる。(1-3) そのはぐれ原子（矢印）が異種原子（黒）のまわりから覆いかぶさるようにして中へ押し込む。(4-6) これをポテンシャル曲面の言葉で表現すれば、ひとつの安定配置から別の安定配置へ鞍点を近傍を通して移動したと記述できるであろう。が、問題をこうした捉え方をしても、なぜ一方向的に進むように見えるのかについての説明をそこから引き出すことは難しい。扱っているモデルはハミルトン系であり、異種原子は内部に留まるだけでなく、クラスターの表面に再び現れる配置をとることもある。したがって今回のシミュレーション時間ではまだその一方向性が壊れる時間に達していないだけで、厳密には内部への移動は一方向的とはいえないと予想される。が、 U_{AB} が増加傾向みられるまでの時間スケールは、同一種原子からなるクラスター($\alpha = 0$)と二元系($\alpha = 1.5$)では異なる点が重要である。 α という生成熱を制御するパラメータが、異種原子間の結合を作ろうする運動の方向からへの移動へとスイッチする時間スケールを決めるパラメータになっているように見える。
- (ii) 時間平均をした Lindemann 指数が瞬間的に 0.1 を越えることは、合金化の過程で一瞬クラスターが融けている可能性を示唆している。しかしながらこれは合金化は固相プロセスで起きるとする保田らの主張と矛盾する。Lindemann 指数の定義からも明らかであるが原子移動は必然的に Lindemann 指数の増大を促す。したがって Lindemann criterion をバルクの場合と同様に融解の基準にとれば原子が混ざるとクラスターは瞬間的に融けるという状況になるのは避けられない。Lindemann の意味での融解と保田らの双晶構造の崩壊という意味での融解の間にはギャップがあるのかもしれない。クラスターでの双晶構造の保持が部分的な融解や瞬間的な融解と矛盾するかをつめる必要がある。
- また実験との比較を離れても、問題点として次のようなことが挙げられる。すなわち Berry らによって導入された Lindemann 指数は、時間平均 ($\langle \cdot \rangle$) を含むために、この平均時間をどうとるかにについては冗長性があるという点である。¹¹ 一般に平均時間を大きくしてしまうと δ は小さくなる傾向があり、したがって稀にしか起きない混入イベントをどれくらいの時間幅で挟むかによって融けているかどうかの基準は揺らいでしまう。「移動プロセスを支配する特徴的な時間スケールがないときに融解の定義をどうするか」という問題が生じている。
- (iii) このシミュレーション結果は、生成熱を合金化の駆動力と結論した保田らの実験結果と辻褃があう。 α が大きいほど、新たな結合が異種間にできるとそれにともないエネルギーをより多く解放するので、クラスターの運動エネルギーを底上げする効果があると考えられる。
- (iv) 一方生成熱を正 ($\alpha < 1$) にすると、溶質原子は固まって存在することがエネルギー的に得になる。ハミルトンダイナミクスで動く場合にポテンシャルエネルギーが下がる方だけでなく当然逆の方向へも運動する。しかし今の時間スケールではその部分が見えていない。それは (ii) で触れた意味での運動のスイッチ α が時間を反転させるように機能しているためと思われる。(図は示さないが図5、6で時間反転させたのとはほぼ同じ経過をたどる。)

5 最後に - どこまでやるか? -

自発的合金化は上のようなモデルを用いたシミュレーションにおいて何ができたなら終りといえるであろうかという点について考えてみたい。自発的合金化の最も特徴的な点は高速拡散という点であり、その値の実験的評価を先に記した。¹² これがほぼ実際の拡散係数に近いとして、数ナノメートル径のクラスターで合金化完結までに要する時間は（上限値ではあるが）sec のオーダーであり、実際のサイズのマイクロクラスターでの分子動力学シミュレーションをおこなうのは現時点では不可能であろう。そのために実際よりも構成粒子の数が少ないモデルを用いたり、実効的な合金生成熱の絶対値を実際よりも大きめにしたりという小細工をしながら自発的合金化と似たものを探すというアプローチをとらざるを得ないことになる。この方法で、シミュレーシ

¹¹ 最も素朴には、原子振動周期よりも十分長く、かつクラスターの端から端まで原子が移動する時間（拡散的な動くが露見する時間）より短いスケールに δ が収束するようなレンジが存在すればよい。しかしここでの計算ではそのようなレンジの存在は確認できなかった。

¹² 合金化に有する時間は厳密に実験的に決めることは困難であり、表1であげた拡散係数はあくまで下限値に過ぎない。

研究会報告

ンでのクラスター系で「自発的合金化らしきもの」が見られても、それと実験で現れた自発的合金化を同定するには何を根拠にすべきであるかという点が問題となる。実際今回のシミュレーションでは現実の合金生成熱よりも大きい値を設定している。その理由は混入プロセスが進行する時間が、 α を大きくすると短縮されるからである。このように現実のモノの物理データとは離れた値を採用し、極端な状況をつくり、シミュレーション可能な射程時間内、何が起こるかをみる（無理矢理現象を起こす）という方針をとっている。¹³その方針の延長上で「合金化の雛型をみた」という主張をするには、まだバルクに相当する状況を今回の2体相互作用で設定し、比較をするなどの傍証の積み上げが必要である。同時に、自発的合金化現象をコントロールするものが α に相当したとして、 $\alpha = 1$ を境に力学系として何が変わったかという点を明らかにする必要がある。今回デザインしたモデルに対する力学系としての理解から、逆にマイクロクラスターに関する未実験の現象について何らかの予測ができたときにはじめて我々のモデルは「力学モデル」として成功したといえるであろう。この問題についてはそれが終着点と考えている。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、研究の様々な段階で議論して頂いた大阪大学工学部保田英洋氏、日大文理学部里子充敏氏に感謝致します。保田氏には論文に書かれていない多くのことや出版前の論文についても御教示を受けました。本文でも実験内容の言及している箇所については、会話を通じての情報も部分的にあるため筆者の誤解も含まれているかもしれません。当然それらの誤りは執筆者の責任に帰せられるべきものです。またシミュレーションの視覚化において名大理化学科松本氏作成のソフトウェア(Mol3p)を使用させて頂いたことに感謝致します。

文献

- [1]Regular and Stochastic Motion A.J.Lichtenberg and M.A.Lieberman, Springer Verlag 1983; Chaos in Classical and Quantum Mechanics M.C.Gutzwiller, Springer Verlag 1990
- [2]Microclusters Eds:S.Sugano,Y.Nishina, and S.Ohnishi, SpringerVerlag 1987
- [3]「超微粒子とは何か」川村清著(丸善);「クラスター」茅幸二、西信之著(産業図書);「マイクロクラスター」菅野暁著 物理学最前線 25(共立出版)
- [4]R.S.Berry Chem.Rev.93(1993)2379-2394 and references therein
- [5]S.Iijima in [2];T.S.Dibble and L.S.Bartell J.Phys.Chem.96(1992)2317
- [6]S.Sawada in [2]
- [7]H.Yasuda,H.Mori,M.Komatsu,T.Takeda, and H.Fujita J.Electron.Microsc.41(1992)267;H.Yasuda,H.Mori et al, Appl.Phys.Lett.61(1992)2173; 保田他 まてりあ 34(1995)
- [8]H.Yasuda(私信)
- [9]I.Gilvarry Phys.Rev.103(1956)1700;F.A.Lindemann Phys.Z11(1910)609
- [10]M.S.Daw and M.I.Baskes Phys.Rev.B29(1984)6443; S.M.Foiles et al Phys.Rev.B33(1986)7983
- [11]R.A.Johnson Phys.Rev.B39(1989)12554

図表の説明

図1 金属クラスターの自発的合金化実験の模式図

表1 (Au, Cu) 系のバルクとクラスターの拡散係数の比較 [7]

図2 初期クラスターサイズと合金化

図3 シミュレーションの対象となる時間領域の模式図

図4 55個の原子からなるクラスターの初期配置

図5 組成比(52,3)の場合の U_{AB} , d , δ の時間発展(2元LJ系)

図6 組成比(47,8)の場合の U_{AB} , d , δ の時間発展(2元LJ系)

図7 組成比を変えた場合①②③と α を変えた場合④⑤の U_{AB} の時間発展(モース2元系)

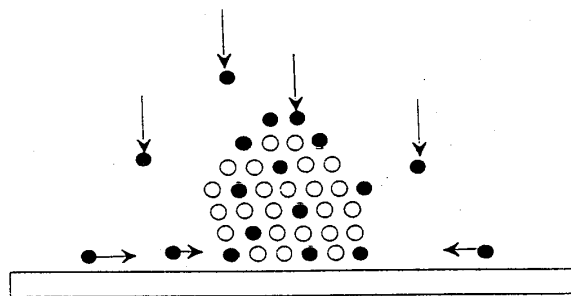
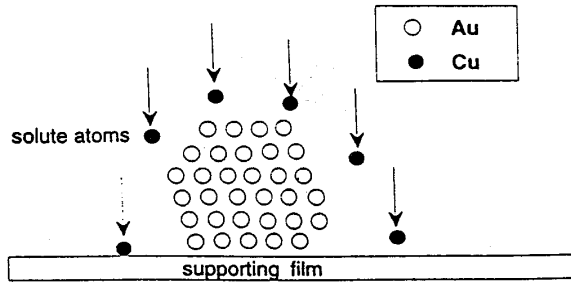
図8 α を変えたときの U_{AB} と d の時間変化(モース2元系): $\alpha = 1.5$ と $\alpha = 1.0$ の場合

図9 溶質原子侵入のスナップショットと U_{AB} の時間変化:時間軸上の黒点がスナップショットをとった時刻を示す。

¹³混入が起こるのにかかる時間と α の間に何らかのスケールリング則があればこうした議論は正当化できるが、今のところそのような規則があるかはわからない。

Spontaneous Alloying of Au-cluster

(Yasuda, H. et al 1991)



Kinetic Energy of a Cluster

図 1.

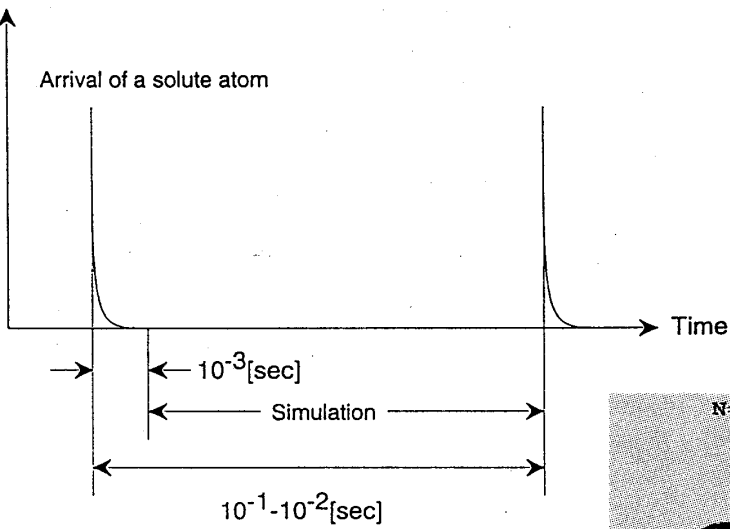


図 3.

$$D=D_0\exp\left(-\frac{U}{RT}\right)$$

(Cu → Au)	Diffusion Constant at 300K
Bulk	$2.4 \times 10^{-28} \text{ [m}^2/\text{s]}$
Cluster	$2.0 \times 10^{-19} \text{ [m}^2/\text{s]}$

Table.1

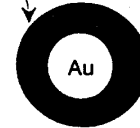
4nm 径のクラスター

合金化完結



10nm 径のクラスター

合金化



30nm 径のクラスター

合金化

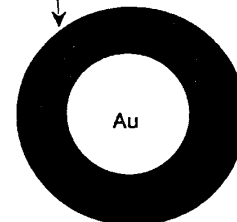


図 2

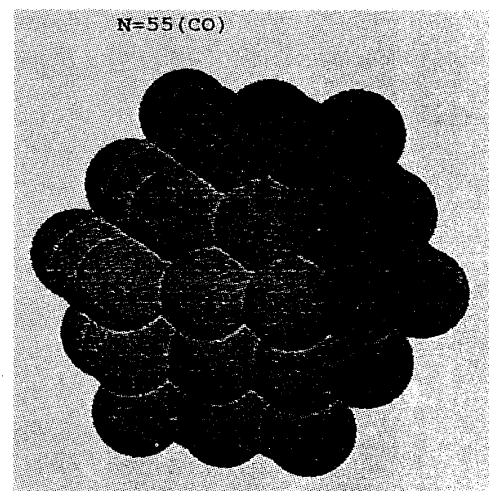
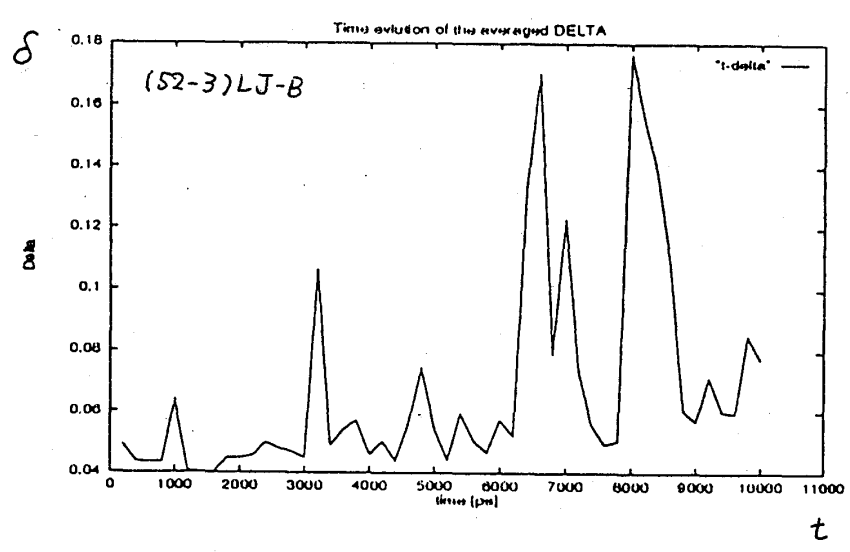
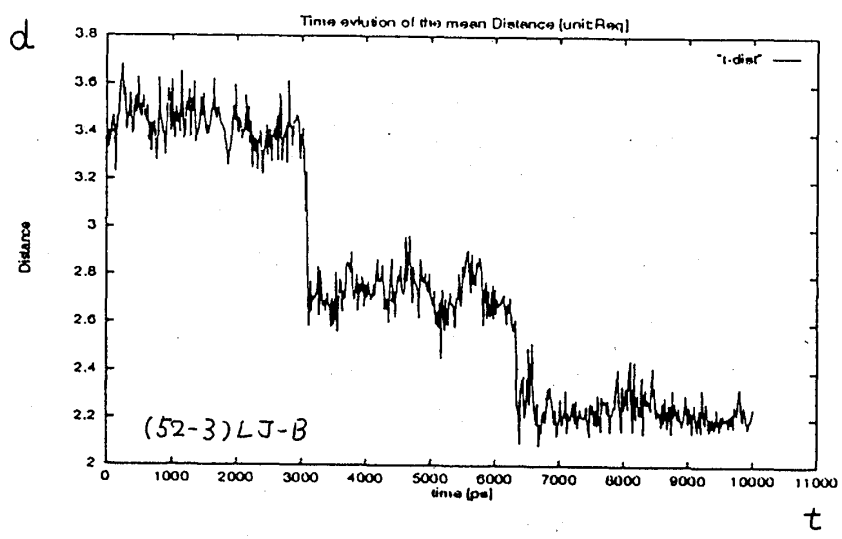
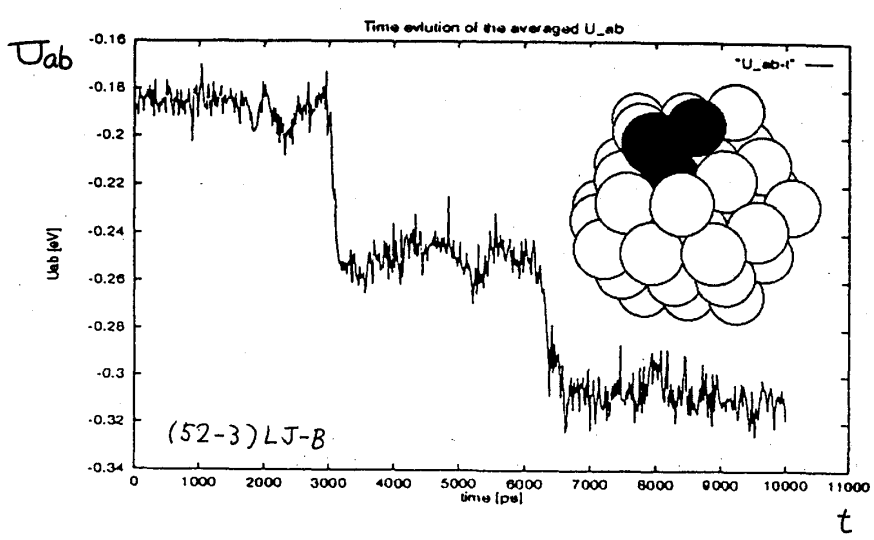


図 4.

研究会報告



5

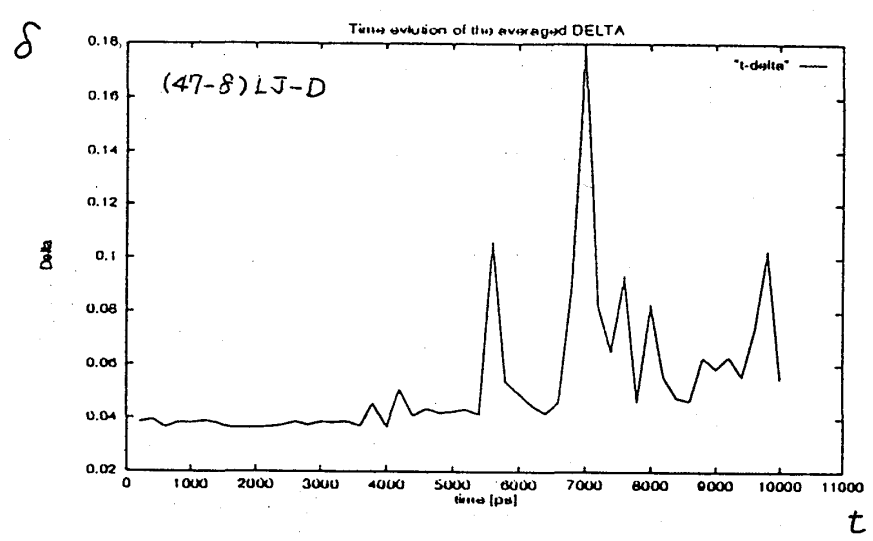
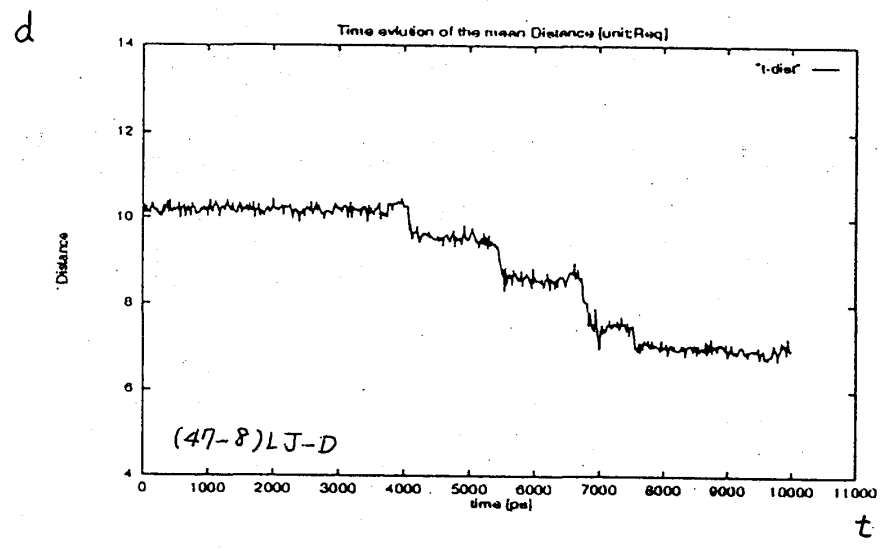
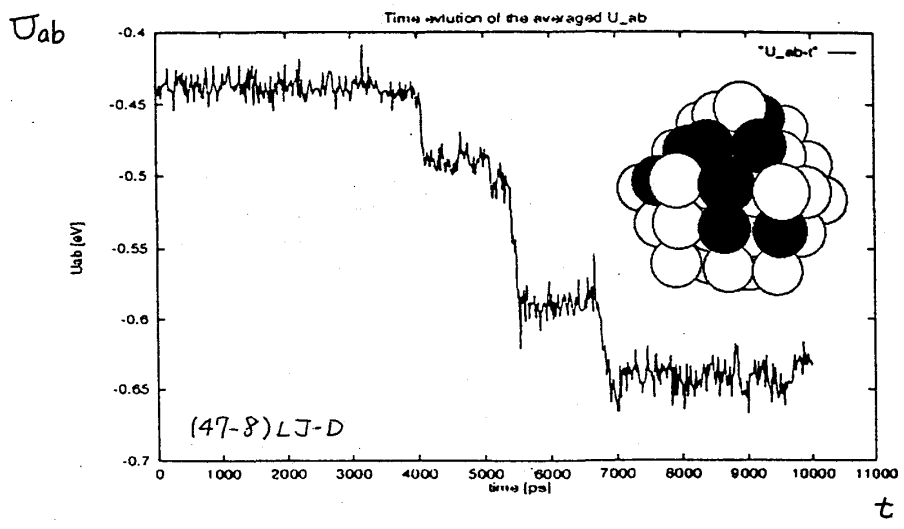
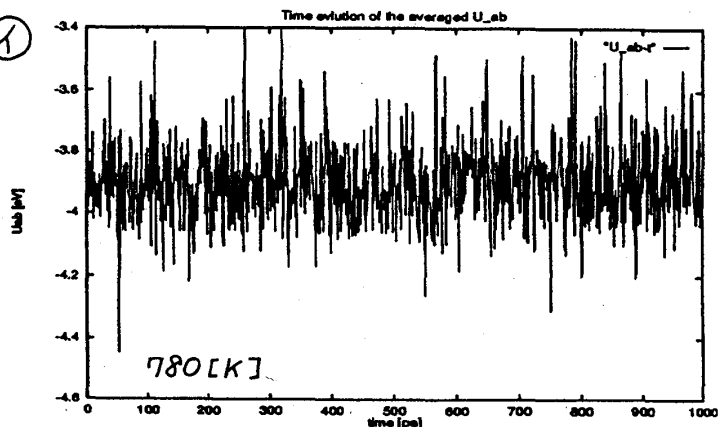


図6

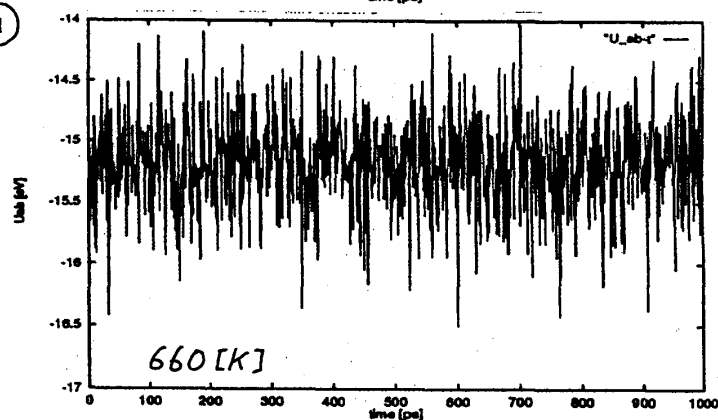
研究会報告

①



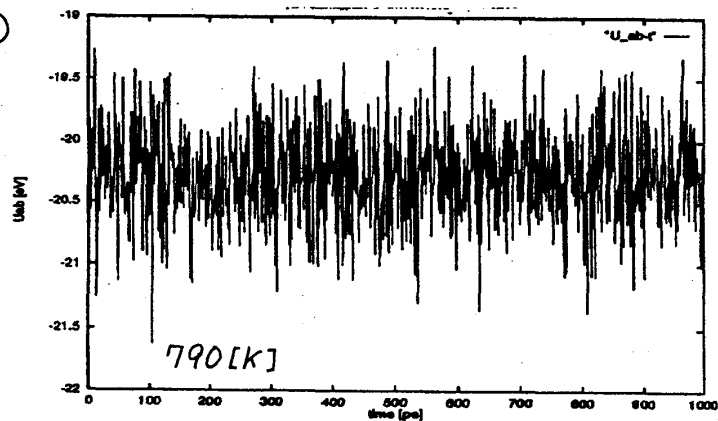
Moree Alloy
Cuboctahedron
Bunch
(Host, Impurity)=(54, 1)
 $\alpha=1.5$
 $\delta x [\text{cm}]=2.1000000000000000\text{E-}08$
 $\delta t [\text{pic sec}]=1.0000000000000000\text{E-}08$

②



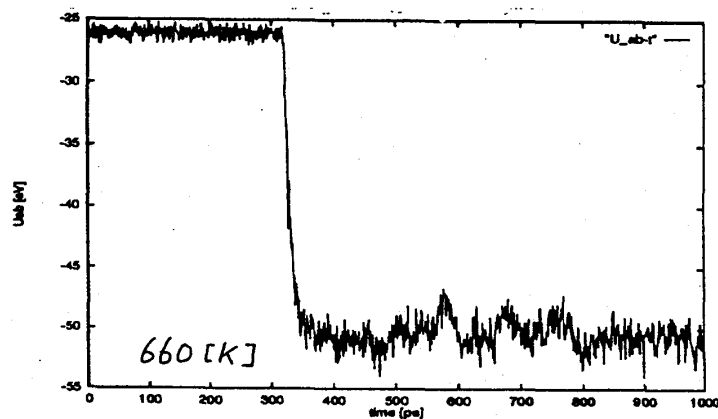
Moree Alloy
Cuboctahedron
Bunch
(Host, Impurity)=(52, 3)
 $\alpha=1.5$
 $\delta x [\text{cm}]=1.6800000000000000\text{E-}08$
 $\delta t [\text{pic sec}]=1.0000000000000000\text{E-}03$

③



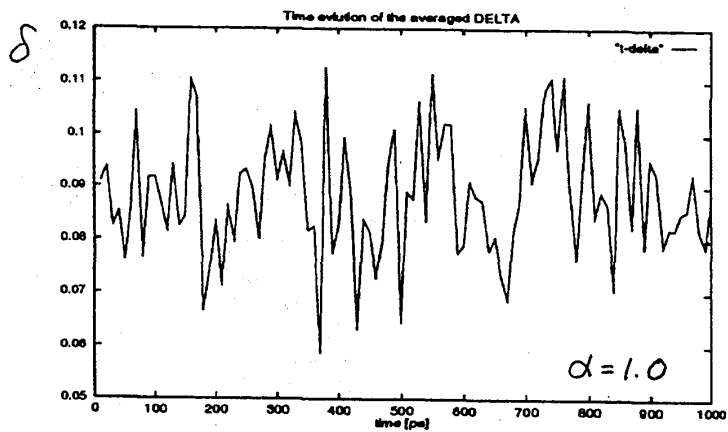
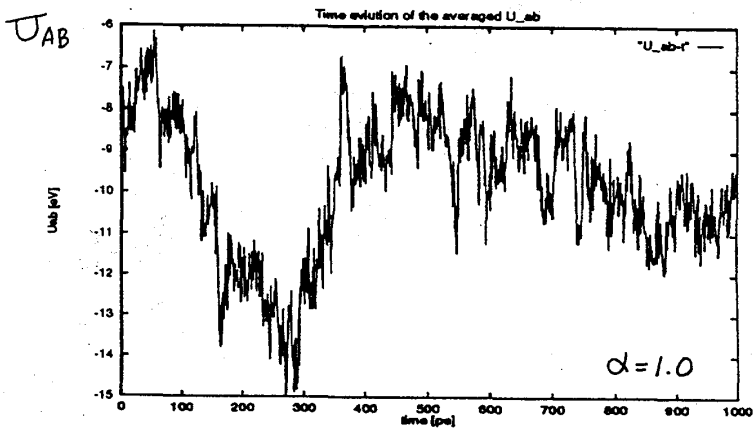
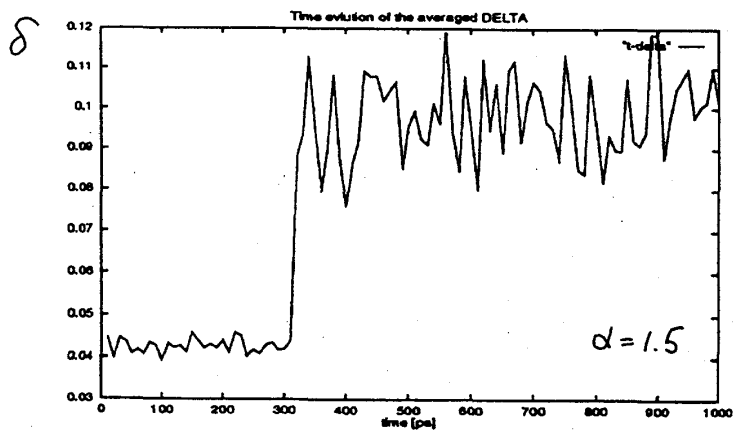
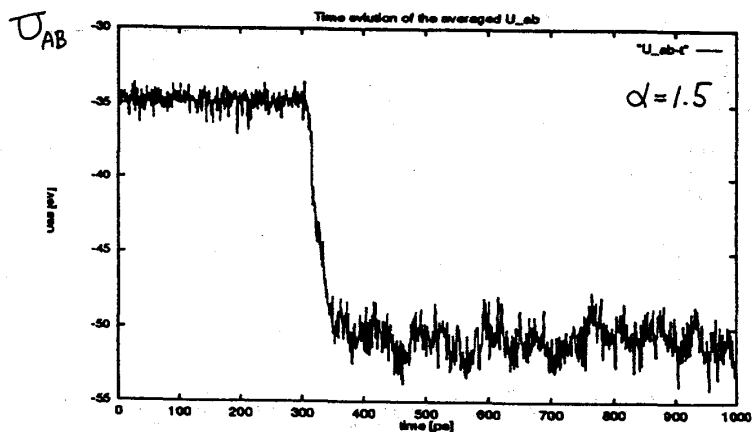
Moree Alloy
Cuboctahedron
Bunch
(Host, Impurity)=(47, 8)
 $\alpha=1.2$
 $\delta x [\text{cm}]=2.1000000000000000\text{E-}08$
 $\delta t [\text{pic sec}]=1.0000000000000000\text{E-}03$

④



Moree Alloy
Cuboctahedron
Bunch
(Host, Impurity)=(47, 8)
 $\alpha=1.5$
 $\delta x [\text{cm}]=1.6800000000000000\text{E-}08$
 $\delta t [\text{pic sec}]=1.0000000000000000\text{E-}03$

⑤ 7



8.

研究会報告

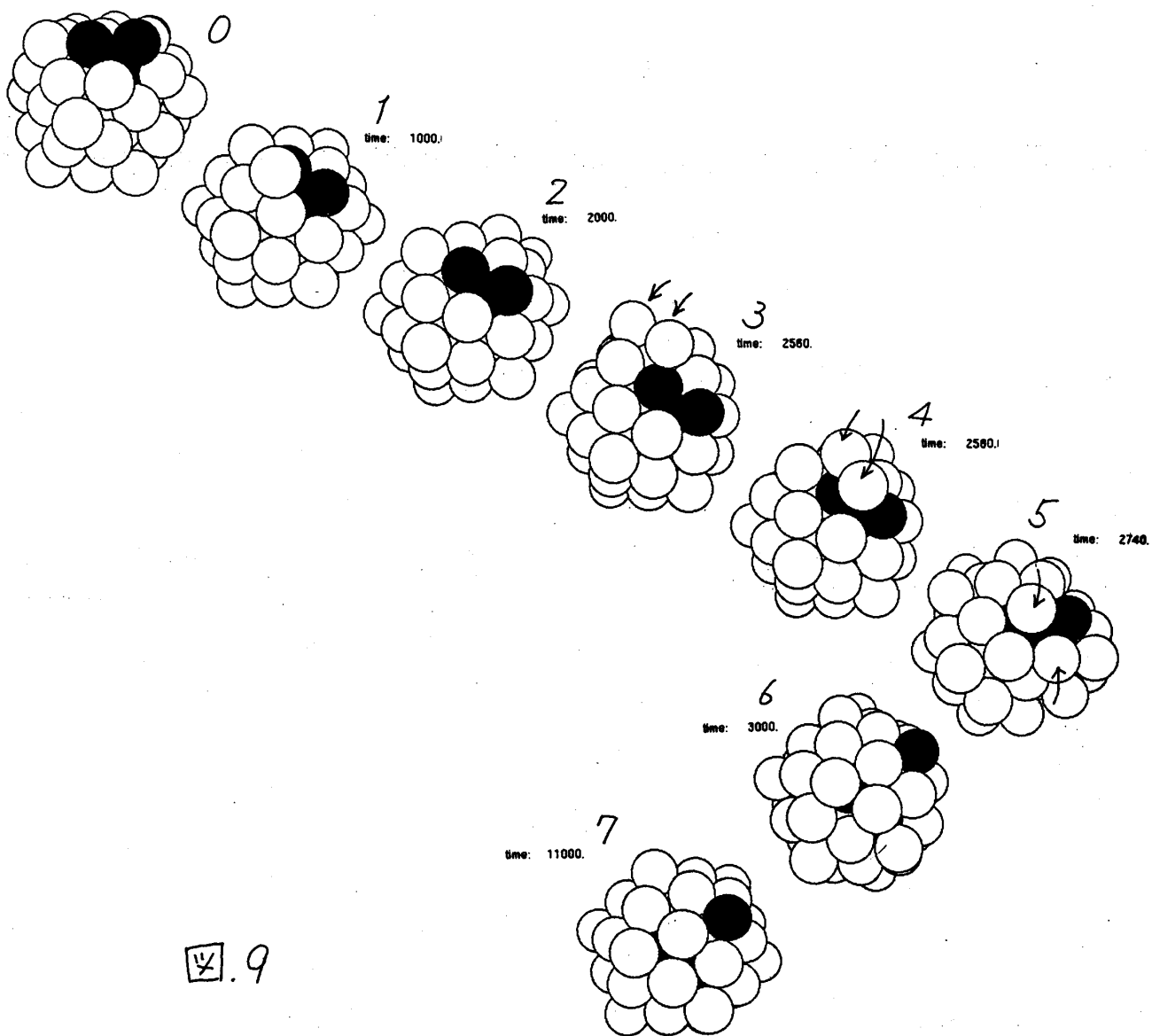
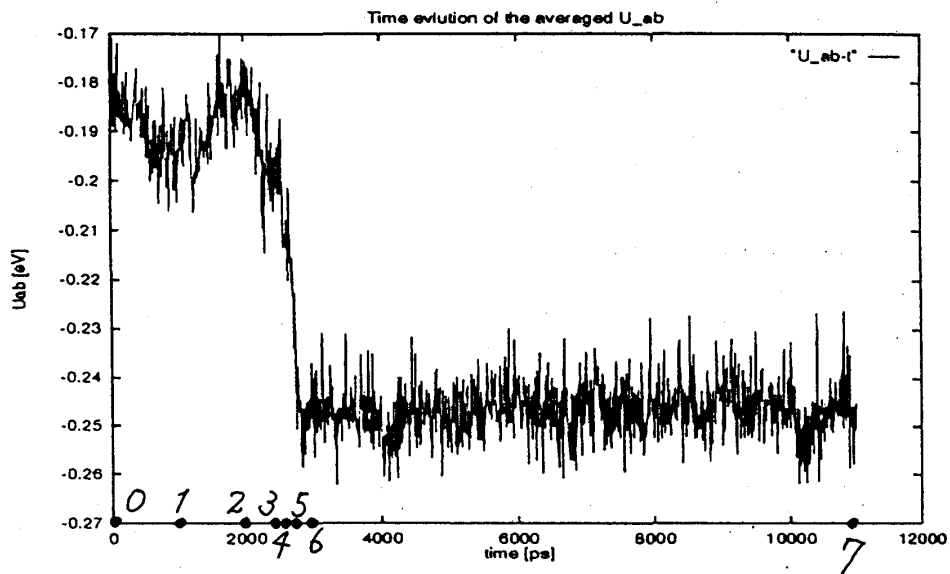


図.9