

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 月 日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20111003

研究課題名（和文） 自己組織化における構造形成原理と外生雑音の機能的役割

研究課題名（英文） The Functional Role of Structure Formation Principle and Outside Noise in Self-Organization

研究代表者

甲斐 昌一 (KAI SHOICHI)

九州大学・大学院工学研究院・特命教授

研究者番号：20112295

研究成果の概要（和文）：

ナノシステムにおける自己組織化と外生雑音の役割について基礎学理を提供することを目的とし、VLS 法によるナノワイヤ形成とクーロンブロックード・ネットワークの電流電圧特性について、シミュレーションを援用した理論的研究を行った。前者については核生成論に基づく形成機構を、後者については確率論的観点から物理的機構を明らかにした。また、液晶電気対流を対象とし、散逸構造のマクロ雑音による輸送現象の統計力学的性質を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In order to provide the principle for structure formation and the functional role of external noise in self-organization, theoretical researches on the nanowire formation by the VLS method and the current-voltage properties in the Coulomb blockade network were performed. The formation mechanism for the nanowire was clarified based on the nucleation theory. The current-voltage properties were explained from the viewpoint of the probability theory. The statistical properties of the transport phenomena by the macroscopic noise in dissipative structures of electroconvection in nematics were also clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------------|------------|
| 2008年度 | 9,500,000 | 2,850,000 | 12,350,000 |
| 2009年度 | 11,300,000 | 3,390,000 | 14,690,000 |
| 2010年度 | 10,200,000 | 3,060,000 | 13,260,000 |
| 2011年度 | 13,500,000 | 4,050,000 | 17,550,000 |
| 2012年度 | 10,600,000 | 3,180,000 | 13,780,000 |
| 総計 | 55,100,000 | 16,530,000 | 71,630,000 |

研究分野：応用物理、非線形物理

 科研費の分科・細目：(1)分科) ナノ・マイクロ科学 細目) ナノ材料・ナノバイオサイエンス
 (2)分科) 材料化学 細目) 機能材料・デバイス

キーワード：自己組織化・創発ノイズ・階層性・揺動定理・確率共鳴・ナノ構造・VLS プロセス・分子動力学法

1. 研究開始当初の背景

本研究は、新学術領域研究「分子ナノシ

 テムの創発化学」の計画研究として行われた。
 ナノシステムにおける自己組織化と外生雑

音の役割について物理的な基礎を考察し、基礎学理を提供することを領域における役割とし、実験グループとの共同研究を重視して次の2つを具体的な研究テーマとして選定した。

(1) Vapor-Liquid-Solid(VLS)法によるナノワイヤ形成

(2) クーロンブロッケイド・ネットワーク系での電圧電流特性

(1)の「VLS法」は、基板上に金属液滴を置き気相より材料供給を行うことで液的下部でのみ結晶成長を促進することにより液滴サイズで決まる半径のナノワイヤ構造を自発生成させる手法で、ナノスケールの高次機能をもった構造を制御的に形成する手法へのニーズに応えるものとして期待されている。手法そのものは1960年代から用いられてきたが、そのメカニズムは解明されておらず、望む材料・サイズのナノワイヤを生成するための実験条件は経験に負うところが大きいという現状であった。このため、理論的なアプローチからその創発メカニズムを解明することにより、安定的かつ高生成率でナノワイヤを形成するための最適条件や、これまでに報告例のない新奇酸化物材料系によるナノワイヤ形成を提案出来るなどの新しい展開が期待された。

(2)の「クーロンブロッケイド」は、単電子回路で特徴的に見られる現象で、絶縁体に囲まれて電荷を保持する導電体であるクーロン島の間を電荷がトンネル効果によって移動することによって電流が生じる際に、電圧のしきい値が存在するという特徴をもつ。1990年代には単電子トランジスタにおけるクーロンブロッケイドのメカニズムが解明されているが、多数のクーロン島がネットワーク化した回路についての理論研究は立ち遅れていた。そのような研究は、近年特に注目されている自己組織化により作られる分子微細構造によるクーロンブロッケイドの理解のために不可欠である。

非平衡開放系の輸送現象においては、散逸構造のマクロ揺らぎである時空カオスが重要な役割を果たすと考えられる。そこで、

(3) 液晶電気対流系に現れる時空カオスについて実験研究を行った。近年の非平衡統計力学の発展により、平衡系における揺動散逸定理に代わる基礎定理として「揺動定理」が注目され、多くの実験研究が行われていた。しかし、時空カオスによる輸送現象における揺動定理については明らかにされていなかった。

2. 研究の目的

(1) VLS法によるナノワイヤ形成メカニズムを、分子動力学(MD)シミュレーションを援用した理論的アプローチにより解明すること

を目指した。とりわけ、金属液滴下部でのみ結晶成長が促進され、その外側で成長が阻害されるメカニズムに注目した。

(2) これまで、応用上重要なクーロンブロッケイド・ネットワークの非線形電圧電流特性はべき乗則で経験的に記述されてきたが、そのべき指数の値は回路形状や回路サイズにより有為な差異があることから、系統だった理解には至っていなかった。そこで本研究では大規模シミュレーションと数理解析によって回路形状や回路サイズが非線形性にどのように影響するのかを調べることで、クーロンブロッケイド電圧電流特性の基礎学理構築を目指した。特に、系の階層性に焦点を当てて外生雑音と非線形性とがどのように結びつくのかに着目して研究を行った。

(3) 液晶電気対流系に現れる時空カオスである「ソフトモード乱流(SMT)」を対象として、揺動定理の検証、および揺動定理からSMTのどのような性質が得られるかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) VLS法によるナノワイヤ形成の材料系によらない普遍的メカニズムを抽出するためのMDモデルを構築した。MD法は、分子間の単純な相互作用ポテンシャルや温度、材料供給量の調整による非平衡度の制御といった境界条件を与えるだけでナノワイヤ成長を律速する物理過程を自発的に起こさせることができる。そのため恣意性の少ない原理的な手法であり、基礎学理の構築に重要な役割を果たす。系はそれぞれ材料の金属元素、酸素、溶媒金属を模した三種の分子種からなり、相互作用にはLennard-Jones型のポテンシャルを用いた。ただし同種間と異種間でそれぞれ異なる相互作用強度と半径を与えることにより、2種の材料分子系はrock-salt型の結晶構造をもち、溶媒は融解して液滴を形成するように設定した。またナノワイヤ構造形成を直接再現する試みの他に、液滴内外での結晶成長メカニズムの差異を明らかにするために、溶媒を除いたVS系と、平坦な溶媒層を基板の上に配置したVLS系の比較シミュレーションも行った。

(2) 分子微細構造を念頭におき、回路形状(単純格子、三角格子等)や回路長、回路幅を変えたクーロンブロッケイド・ネットワークのモデルを構築し、電圧電流特性を調べるためのモンテカルロ・シミュレーションを行った。全クーロン島と電極を考慮した回路全体のエネルギーが減少する場合のみ電荷が移動するという規則を採用した。現実の系では基盤表面に存在する凹凸がゲート電極を介して系の中に不規則な電荷の分布を生むが、この電荷分布が外生雑音として重要な役割を果たすため、各クーロン島に不規則な電荷

が分布しているものとしてモデルに導入した。

(3) 時空カオスを微粒子を混入しその運動を観測する実験は、熱揺動による Brown 運動と対比することによって時空カオスの統計力学的性質を明らかにすることができる。一方、揺動定理は、揺らぎにさらされた環境で一定外力によって行われる仕事の分布についての定理である。そこで本研究では、微粒子を混入したサンプルを鉛直に立てることにより、SMT によって揺らぎながら重力方向に運動する微粒子の観測を行った。

4. 研究成果

(1) VLS 法によるナノワイヤ形成

① 基礎メカニズムの解明

基板上に液滴を置いたシミュレーションでは、供給された材料分子が液滴内に取り込まれてその下部で層状に結晶成長を繰り返し最終的にナノワイヤを形成するまでの全過程を再現することに成功し(図 1)、導入したモデルが目的に適ったものであることを確認した。そこで次に平坦な界面の系を用いた VS-VLS 系の比較により、VLS 結晶成長を律速する過程を見出すことを試みた。過飽和度の非常に高い領域では固体表面での結晶成長が容易に起こり、成長速度のボトルネックは表面までの材料輸送になるため、拡散の遅い溶媒内での結晶成長が不利であることが分かった。一方、低過飽和度の領域での成長速度の供給量依存性は、古典核生成論から導かれる臨界核生成率の関数と一致し、固体表面での核生成率が結晶成長速度を律速していることが見出された。さらにこの核生成率を決めている、表面に形成された 2 次元の核について定義される界面張力の値が固-気界面に比べて液-固界面では低くなっており、このことが触媒内での結晶成長を促進しナノワイヤ形成を可能にしているメカニズムの本質であることが見出された。

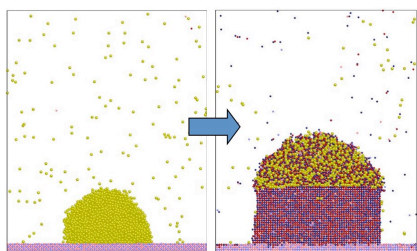


図 1. ナノワイヤ形成過程の分子動力学シミュレーション

② 実在系への応用

上述のシミュレーションに基づいた解析により、VLS 過程においては供給量に比例して成長速度が得られるような線形な過程ではなく飽和蒸気圧近傍のごく低い材料供給

量領域にのみナノワイヤ成長可能な領域が存在することが見出された。これは材料系によらない普遍的なメカニズムであると考えられたため、共同研究グループにおいてこの原理を適用した VLS ナノワイヤ生成を実際に試みたところ、複数の報告例のない新規酸化物材料系において成功をおさめた。特に高融点をもつ氧化物系では自明に飽和蒸気圧が非常に希薄領域に存在するためこれまでナノワイヤ成長が確認されなかったものの、精密な酸素分圧および金属供給量の制御により上記原理の適用が可能になりナノワイヤを生成することができたと考えられる。

(2) クーロンブロッケイド・ネットワーク系での電圧電流特性

① しきい電圧分布の解析解

電圧のしきい値は基盤表面の電荷分布の揺らぎに応じた分布をもつため、確率論的解析によりしきい値の分布特性の理論表式を定めた。特に 1 次元系については厳密解を導出することに成功した。これにより雑音としきい電圧分布特性との関係が明らかとなった。

この結果を発展させ次のような知見が得られた。まず、1 次元系におけるしきい電圧分布の厳密解は多項式のつなぎ合わせで表現されている。一方で、回路長が長くなるにつれてこの分布は正規分布に漸近することが解析的に示された。これらの事実は、正規分布の多項式による近似という数学的な側面を表している。さらに、長回路での漸近分布を求める問題は、異なる高さのものを順に 1 列に並べる際に隣が高くなる箇所数の分布を求める問題に帰着する。これは時間とともに広がる調和ポテンシャル中のブラウン運動を表す Fokker-Planck 方程式により解くことができる。時間とともに広がるポテンシャルは、非平衡定常系でのダイナミクスに対応した簡単なモデルとして統計物理的な応用が期待される。

② べき指数と漸近特性の回路サイズ依存

経験則として用いられてきた電圧電流特性のべき指数は、回路形状により一意的に決まるものと考えられてきた。しかし、さまざまな形状・サイズについてシミュレーションを行ったところ、回路サイズに対して対数依存するという定量関係を見だし、形状よりもむしろサイズに依存することを明らかにした。これまでにさまざまな回路形状について実験やシミュレーションで得られていた値を統一的に説明することに成功したことから、この定量的性質はクーロンブロッケイド・ネットワークに見られる普遍的な性質であると考えられる。さらに、高バイアス電圧領域の漸近特性も理論的に調べた。この領域では電荷輸送が律速となって電圧電流特性を決めるが、電荷輸送による電圧電流特性の

解析解を導出することにより、コンダクタンスの回路サイズ依存性を解析的に示した。ここで得られた解析解を実験データに当てはめることにより、フィッティング係数として物性値を定めることができるので、実験において有用な結果である。

③ 回路形状によらない非線形特性

べき指数についてのシミュレーション結果を数理的に説明するために、しきい値をもつ線形特性がしきい電圧分布を重みとして重ね合わさることにより非線形性が表れるという理論仮説を立てた。1次元系のしきい電圧分布の厳密解を用いて解析的に電圧電流特性を求めることができることから、多次元系の最も簡単なモデルとして複数の1次元系が並んだ複1次元回路を考えた。得られた電圧電流特性の解析解はシミュレーション結果をよく記述していた。しきい電圧分布が基盤表面雑音の特性を反映しているため、この結果から、表面雑音がクーロンブロックイド・ネットワークでの非線形性を生み出すことが明らかとなった。

さらに、解析解は適切なスケールリングを施すことで回路サイズに依存しない表式によって表すことができた。図2に示すように、回路長と回路幅に依存せずすべてのシミュレーション結果が1つの非線形関数で記述されている。これらのスケールリング変換によって、べき指数が回路の平均しきい電圧の回路サイズ依存性を反映するという数理構造を明らかにした。これは、これまで広く経験的に用いられてきた物性値の意味を理論的に説明することで、非線形電圧電流特性の基礎学理構築に貢献した研究成果である。

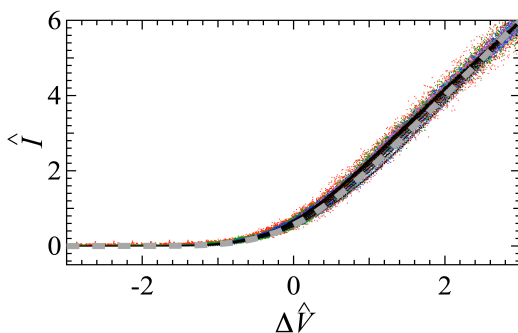


図2. 適切なスケールリングにより1つの非線形関数で表された電圧電流特性。

(3) 液晶電気対流系に現れる時空カオス

鉛直に立てたサンプル内で生じたSMTに混入した粒子の運動を観測し、粗視化時間を変えながら重力が粒子に対して行なった仕事の分布を求めた。粒子は、SMTによって揺らぎながら落ちていくため分布は広がりを持ち、重力と逆方向にも運動するため、負の仕事も現れた。揺動定理は、このような負

の仕事の現れる確率に対する定量的な定理であるが、本研究の測定結果は揺動定理と一致することが示された。また、揺動定理は温度の寄与を含むため、仕事の分布からSMTの揺らぎを特徴付ける温度を求めた。この「非平衡温度」は約100万Kであり、非平衡度を表す液晶電気対流の制御パラメータに比例するという結果が得られた。さらに、粒子の拡散係数からEinsteinの関係式を仮定することによって得られる別の非平衡温度と値が一致した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 39 件)

- ① T. NARUMI, J. YOSHITANI, M. SUZUKI, Y. HIDAKA, F. NUGROHO, T. NAGAYA, S. KAI, Memory Function of Turbulent Fluctuations in Soft-mode Turbulence, Physical Review E, Vol. 87 pp. 012505-1-8, 2013, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.87.012505
- ② F. NUGROHO, Y. HIDAKA, T. UEKI, S. KAI, Transient Mode Selections in Soft-mode Turbulence by Controlling the Nambu-Goldstone Modes, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 81, pp. 024004-1-5, 2012, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.81.024004
- ③ F. NUGROHO, T. NARUMI, Y. HIDAKA, J. YOSHITANI, M. SUZUKI, S. KAI, Glassy Dynamics in Relaxation of Soft-mode Turbulence, Physical Review E, Vol. 85, pp. 030701(R)-1-5, 2012, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.85.030701
- ④ R. ANUGRAHA, F. NUGROHO, T. UEKI, Y. HIDAKA, S. KAI, M. I. TRIBELSKY, Link of Microscopic and Macroscopic Fields in Nematodynamics, Physical Review E, Vol. 83, pp. 022701-1-4, 2011, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.83.022701
- ⑤ F. NUGROHO, T. UEKI, R. ANUGRAHA, Y. HIDAKA, S. KAI, Quantitative Definition of Patterns in Soft-mode Turbulence Suppressing the Nambu-Goldstone Mode, Physical Review E, Vol.84, pp. 011709-1-5, 2011, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.84.011709
- ⑥ T. NARUMI, M. SUZUKI, Y. HIDAKA, S. KAI, Size Dependence of Current-Voltage Properties in Coulomb Blockade Networks, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 80, No. 11, pp. 114704-1-8, 2011, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.80.114704
- ⑦ M. SUZUKI, Y. HIDAKA, T. YANAGIDA,

- A. KLAMCHUEN, M. KANAI, T. KAWAI, S. KAI, Essential Role of Catalyst in Vapor-liquid-solid Growth of Compounds, Physical Review E, Vol. 83, pp. 061606-1-4, 2011, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.83.061606
- ⑧ T. NARUMI, M. SUZUKI, Y. HIDAHA, T. ASAI, S. KAI, Active Brownian Motion in Threshold Distribution of a Coulomb Blockade Model, Physical Review E, Vol. 84, pp. 51137-1-5, 11, 2011, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.84.051137
- ⑨ Y. HIDAHA, Y. HOSOKAWA, N. OIKAWA, K. TAMURA, R. ANUGRAHA, S. KAI, A Nonequilibrium Temperature and Fluctuation Theorem for Soft-mode Turbulence, Physica D, Vol. 239, pp. 735-738, 2010, 査読有, DOI: 10.1016/j.physd.2009.07.003
- ⑩ M. SUZUKI, Y. HIDAHA, T. YANAGIDA, M. KANAI, T. KAWAI, S. KAI, Numerical Study on the Difference in Mechanism between Vapor-solid and Vapor-liquid-solid Solidification Processes, Physical Review E, Vol. 82, pp. 11605-1-7, 2010, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.82.011605
- ⑪ F. NUGROHO, T. UEKI, R. ANUGRAHA, Y. HIDAHA, S. KAI, Magnetic Field Dependence of Spatiotemporal Chaos in a Homeotropic Nematic System, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 79, No. 12, pp. 123001-1-4, 2010, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.123001
- ⑫ J. H. HUH, A. KURIBAYASHI, S. KAI, Noise-controlled Pattern Formation and Threshold Shift for Electroconvection in the Conduction and Dielectric Regimes, Physical Review E, Vol. 80, pp. 066304-1-9, 2009, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.80.066304
- ⑬ R. ANUGRAHA, Y. HIDAHA, T. UEKI, S. KAI, Symmetry-dependent Defect Structures in Soft-mode Turbulence, Physical Review E, Vol. 80, pp. 041701-1-4, 2009, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.80.041701
- ⑭ J. H. HUH, A. KURIBAYASHI, S. KAI, Difference in Noise-Induced Threshold shift between Planar and Homeotropic Electroconvections in Nematic Liquid Crystals, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 80, No. 8, pp. 083601-1-4, 2009, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.78.043601
- ⑮ J. H. HUH, S. KAI, Pure Noise-Induced Pattern Formations in a Nematic Liquid Crystal, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 78, No. 4, pp. 043601-1-4, 2009, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.78.043601
- その他 24 件
- [学会発表] (計 76 件)
- ① 甲斐昌一, 階層と雑音, 分子ナノシステムの創発化学 領域終了シンポジウム, 公開講座物質のひらめきー創発化学, 2013/2/1, 東京国際フォーラム (招待講演)
- ② 甲斐昌一, 外部雑音の創発性と確率共鳴の研究動向, 豊田中央研究所特別講演会, 2012/8/10, 豊田中央研究所 (招待講演)
- ③ 甲斐昌一, 液晶電気対流のパターン形成と乱流, 国立天文台 ひので科学プロジェクト, 2012/2/24, 東京大学生産技術研究所 (招待講演)
- ④ M. SUZUKI, Theoretical Study on Vapor-liquid-solid Oxide Nanostructure Formation, BIT's first annual congress of Nano S&T, 2011/10/24, 大連 World EXPO Center
- ⑤ 日高芳樹, 南部-ゴールドストーン・モードの関与した時空カオスソフトモード乱流, 九州大学応用力学研究所 平成 23 年度共同利用研究集会 「乱流現象及び非平衡系の多様性と普遍性」, 2011/11/12, 九州大学応用力学研究所 (招待講演)
- ⑥ S. KAI, Pattern Formation in Electro-convection in Liquid Crystals, International Symposium on Complex Systems 2011, 2011/12/1, Koshiba Hall The University of Tokyo (招待講演)
- ⑦ 甲斐昌一, 植物の自己組織化とリズム形成, 第 21 回非線形反応と協同現象研究会, 2011/12/17, 広島大学 東広島キャンパス (招待講演)
- ⑧ M. SUZUKI, T. YANAGIDA, M. KANAI, T. KAWAI, S. KAI, Theoretical study on VLS nanowire formation using molecular dynamics simulation, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010/12/17, Hawai'i Convention Center, Honolulu, Hawai'i, U.S.
- ⑨ 日高芳樹, 液晶における散逸構造と時空カオス, 信州大学理学部・数理科学談話会公開講演, 2010/12/14, 信州大学理学部「数理・自然情報合同研究室」(招待講演)
- ⑩ 甲斐昌一, 雑音の思いがけない役割, 日本物理学会 2010 年秋季大会市民科学講演会, 2010/9/26, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (招待講演)
- ⑪ M. SUZUKI, Molecular dynamics simulation of vapor-liquid-solid oxide nanowire growth, 16th ACP Workshop "Physics of Fracture and Related Problems", 2010/7/23, 東京大学本郷キャンパス
- ⑫ 甲斐昌一, 時間リズムと物理学, 日本時間学会 第 2 回大会, 2010/6/6, 山口大学 (招待講演)

- ⑬ 甲斐昌一, 階層と自己組織化, 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009/3/31, 筑波大学 (招待講演)
- ⑭ 甲斐昌一, 雑音が誘起する複雑現象と脳における確率共鳴, 平成 20 年度文部科学省「グローバル COE プログラム」『現象数理学の形成と発展』キックオフフォーラム, 2009/3/7, 明治大学 紫紺館, (招待講演)
- ⑮ 鈴木将, 日高芳樹, 柳田剛, 金井真樹, 川合知二, 甲斐昌一, 気-液-固, 非平衡質量輸送による結晶成長 ~ナノワイヤー形成の分子動力学シミュレーション~, ワークショップ「創発現象の世界」, 2009/10/17, 九州大学西新プラザ
- ⑯ 日高芳樹, ソフトモード乱流について, 2008/11/1, 第 66 回 形の科学シンポジウム「非平衡統計力学・非線形物理学と形の科学」, 京都大学・芝蘭会館別館(国際交流会館) (招待講演)
- ⑰ Y. HIDAKA, Controlling Spatio-temporal Chaos in Electroconvection of Nematics, 2008/11/27, 明治大学グローバル COE プログラム「現象数理学の形成と発展」Nonlinear dynamics and pattern formation, 明治大学 (招待講演)
- その他 59 件

[図書] (計 4 件)

- ① 甲斐昌一, シーエムシー出版, 未来を動かすソフトアクチュエーター—高分子・生体材料を中心とした研究開発—, 2010, pp.135-145
- ② 日高芳樹, NTS, 自己組織化ハンドブック, 2009, pp.231-235
- ③ 甲斐昌一, NTS, 自己組織化ハンドブック, 2009, pp.8-10
- ④ 日高芳樹, 甲斐昌一, 培風館, 液晶のパターンダイナミクス/すべりと摩擦の科学(非線形シリーズ), 2009, pp. 3-92

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

甲斐 昌一 (KAI SHOICHI)
九州大学・大学院工学研究院・特命教授
研究者番号：20112295

(2) 研究分担者

日高 芳樹 (HIDAKA YOSHIKI)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：70274511

(3) 連携研究者

鈴木 将 (SUZUKI MASARU)
九州大学・大学院工学研究院・学術研究員
研究者番号：70508994
鳴海 孝之 (NARUMI TAKAYUKI)
九州大学・大学院工学研究院・学術研究員
研究者番号：50599644