様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
研究期間：2007～2008
課題番号：19540328
研究課題名（和文）グラファイト基板上における金クラスターの拡散機構

研究課題名（英文）Diffusion mechanism of a gold cluster on graphie substrate

研究代表者
高橋　良雄　(TAKAHASHI YOSHIO)
山形大学・理学部・教授
研究者番号：10113961

研究成果の概要： グラファイト基板面上における金クラスターの拡散係数が極単に大きい機構を調べるため，簡単な模型を設定し，シンプレクティック積分法による分子動力学シミュレーションを行い，実験的知見の本質を記述できることを確かめた．クラスターの並進運動，回転角運動部のスペクトル密度関数を解析し，回転運動は熱平衡状態にあることを見出した．金クラスターの大きな拡散係数は，並進運動に熱源の役割りを果す回転運動が結合し，レヴィー型拡散を起こすためとして理解される．

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合　計
2007 年度	600,000	180,000	780,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総　計	1,100,000	330,000	1,430,000

研究分野：数物系科学
科研費の分科・細目：物理学・物性 I
キーワード：表面・界面物性，物性基礎論，数理物理学

1. 研究開始当時の背景

(1) エキタピシャル結晶成長の基礎実験において，グラファイト基板上で 250 個の金原子からなるクラスターの拡散係数の測定値は，熱的拡散機構に基づく類似の実験値に較べて異常に大きいことが知られていた．この拡散係数の温度依存性は Arrenius 則を満たすので，常識的には熱的機構による拡散と考えられる．しかし熱的な機構では金クラスターの拡散係数の大きさを説明できない．このため，拡散の機構の解明が課題となっていた．

(2) 基板とクラスター双方の原子間，クラスター内の原子間に Lennard–Jones 型相互作用を仮定した大規模な分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて計算で調べられた．その結果，基板上のクラスターの軌跡に熱運動的なモードに混じり，ときおり大きな距離を一気に滑る運動モードが現れた．このモードが拡散係数の値を押し上げ，実験値を説明できることがわかった．2 つの運動モードが混在する拡散を Lévy 型拡散という．Lévy 型拡散を生じる力学的要因は種々考えられ，いくつかのシナリオが推測される．MD シミュレーションでは個々の要因に分けた分析が困難で，どの要因，ど

の機構が Lévy 型拡散において支配的なのか，計算の陰に隠れてはっきりしなかった．

2. 研究の目的

これまでの研究では，金クラスターの運動に関して精密な模型で MD シミュレーションが実施された．金クラスターの拡散係数を求めた研究では，いずれも実験値程度の大きさが得られている．クラスターの拡散過程にはさまざまな物理要因が関与しているが，どの要因がどのような機構で拡散に寄与するかを把握することは，拡散を制御する観点からも重要である．

(1) 金クラスターの拡散現象でみられる桁外れに大きな拡散係数に寄与する Lévy 型拡散を生む支配的な物理要因や機構の理解を目指す．

従来の研究では，どちらかというと金クラスターおよび基板の原子間相互作用を精密化すること，温度の依存性を模型に取り込むこと，計算で得られた軌跡の特徴を抽出・分析することを追求しており，Lévy 型拡散を生じる物理要因や機構に関してはさほど注意が払われて来なかった．

(2) 実験結果の特徴をあまねく再現でき，拡散係数の実験値をおおよそ再現できる物理要因が単純な模型を設定することを目指す．

従来の研究では現実的な相互作用を用いたので，考えるべき物理的要因が多数あり，相互に複雑に関連しているため分析が困難であった．先行する研究で，長距離型の滑走運動が占める割合はクラスターの格子構造と基板の格子構造との非整合の程度と密接な関係があり，その他の要因は支配的ではないとの指摘があった．これに着目して目的にかなう模型を設定できれば，拡散係数等に関与する物理的要因は限定され，どの要因がどのような機構で Lévy 型拡散に寄与するかという課題の分析は容易になるであろう．

(3) 先行する研究ではこれまで利用されていないが，系のエネルギーの誤差を原理的に集積させずに計算できる 4 次のシンプレクティック積分法を用いた MD シミュレーションを実施する．

従来の MD シミュレーションの多くは，基板温度を設定して熱交換を許す模型で実施された．本研究では物理的な要因を簡明にするため，保存系の模型の構築を試みた．このため，系のエネルギーを高精度で保存したままシミュレーションを行う必要がある．さもないと，得られた結果が基板との熱交換によるのか，全エネルギー誤差によるのか識別できなくなる可能性もあり，分析の信頼性が低くなる．

3. 研究の方法

予備研究により，金クラスターを剛体とし，基板との熱交換をしない模型でも基板とクラスターの格子定数の不整合性が適度であれば，従来の研究で知られているクラスター軌跡の特徴を備え，大きな拡散係数を得られることがわかっていた．これに加え，金クラスターと基板の相互作用を簡単化した 1 原子吸着ポテンシャルで記述する模型も提唱されており，従来から調べられてきたシミュレーションの結果と合う結果が得られていた．

(1) 研究の目的で述べた項目 (2) を説明する．実験値との比較も念頭に置き，また物理要因を明確にするため，実験条件に近い 259 原子からなる金クラスターを剛体と考え，その底面の原子とグラファイト (HOPG) 基板との相互作用を簡単な 1 原子吸着ポテンシャルで記述されるとして系のハミルトンニアンを導いた．この模型ではクラスターの運動に関与する物理的要因も明確であり，本研究の目的には適していると考えられる．

(2) 対象とする系は保存系であるが，運動方程式はいわゆる stiff な微分方程式となり，通常の数値解法での解は信頼できない．この研究では長時間にわたる MD シミュレーションであるため，特に注意を要する．そのため，原理的にエネルギー誤算が集積しないシンプレクティック積分法を採用する．模型の数学構造は高次解法に適しているので，数値計算する最終的な形まではすべて解析的に計算できるので，数式処理系を活用して数値計算用コードを生成する．これは，数値計算の誤差を抑えつつ人為的なミスを防ぐのに有効である．

(3) 従来の研究では，金クラスターの Lévy 型拡散に関与する要因が複雑なためか，拡散の力学機構に関する研究はあまりなかった．本研究の模型は，クラスターの拡散に関与する運動の自由度は並進運動と回転運動だけなので解析は著しく簡単になる．従来の研究では，クラスターの並進運動の速度の相関関数を解析した例があるのみである．並進運動と回転運動の特性を見るため，スペクトル密度関数まで求め，べき法則を求めて考察する．

本研究の模型で予測されるクラスターの軌跡が Lévy 型拡散の特徴を示し，求めた拡散係数が実験値程度になるならば，模型の解析は拡散機構の本質に係わる情報を含むと考えられる．

4. 研究成果

本研究の模型ハミルトニアンから求めた運動方

程式に対し，4 次のシンプレクティック積分法を用い，実行時間 $T = 0.2\,\mu\mathrm{s}$ および $2.0\,\mu\mathrm{s}$ にわたり，MD シミュレーションを実施して力学変数の情報を集めた．金クラスターのエネルギー $E_{\mathrm{eff}} = 0.6\,\mathrm{eV}$ の MD シミュレーションから得られたクラスターの重心の軌跡を図 1 に示す．

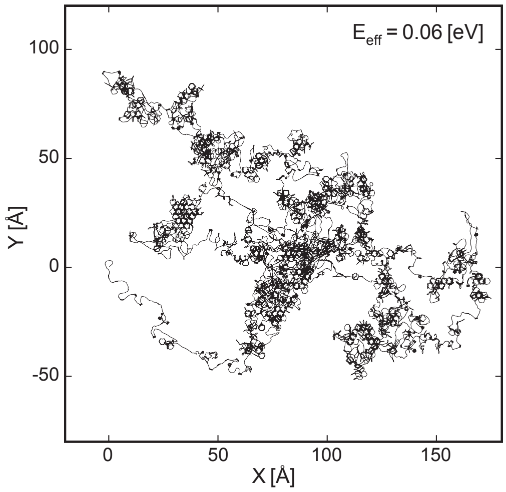

図 1: Au_{259} クラスターの重心の軌跡

図には準閉軌道状の小さいループが数多くあり，それに比較的大きな変位が混在している．このような軌跡を描く拡散を Lévy 型拡散という．先行する研究では，小さいループ状の運動を sticking といい，長距離滑走運動を slipping という．後者がクラスターの拡散係数の値を押し上げる．図 1 は，現実的な模型を用いた先行研究の結果の特徴をくまなく再現している．前者のモードのループのサイズは HOPG 基板の格子サイズ程度である．これを確認するため，$E_{\mathrm{eff}} = 0.06\,\mathrm{eV}$ の金クラスターの並進速度の自己相関関数を求め，時間遅れ τ の大きい部分を片対数で図 2 に示す．

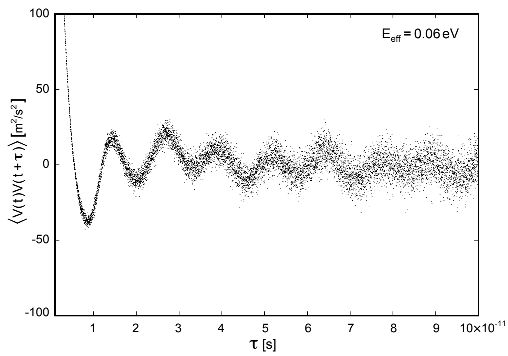

図 2: Au_{259} の並進運動の速度の自己相関関数．τ は $10^{-11}\,\mathrm{s}$ 以降の部分のみ表示

大きな時間遅れ (time lag) の領域で周期 $\tau_0 \approx 2.3 \times 10^{11}\mathrm{s}$ の振動が見られる．これは図 1 に見られる小さいループの運動成分に対応していると考えられる．$D_{\mathrm{eff}} = 0.06\mathrm{eV}$ の金クラスターの平均並進速度は $10\,\mathrm{m/s}$ 程度であるから長さ $10\tau_0$ はちょうど HOPG の格子定数程度となるからである．

金クラスターの運動がこのように複雑になる背景を調べる．模型ではクラスター底面の 37 個の金原子は基板から図 3 の 1 原子吸着テンシャルを受ける．クラスター全体のポテンシャルは，これを底面の 37 個の金原子について合成して得られるが，力学変数はクラスターの重心座標 x, y および x 座標とクラスターの基準方向との挟む角度 θ にまとめられえ，関数 $V(x, y, \theta)$ で表せる．

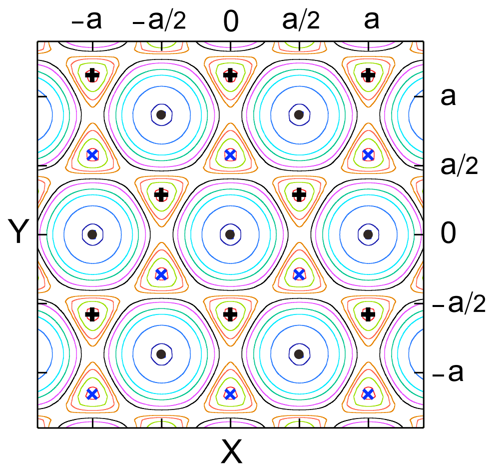

図 3: 1 原子吸着ポテンシャルの等ポテンシャル線．$a = 2.456$ Å は HOPG の格子定数，原点は HOPG の β サイトに置いた．V の等ポテンシャル線の x, y 依存部の形も本質的に同じ形状．

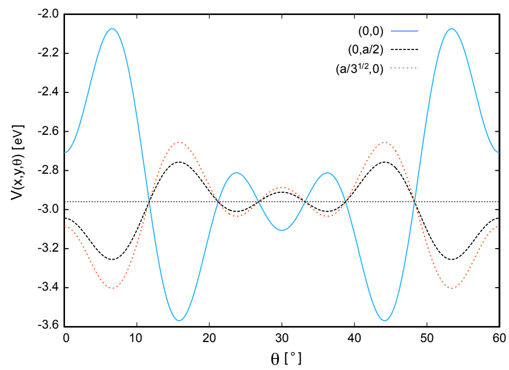

図 4: クラスターの重心位置 x, y を基板の格子点等に一致したときのポテンシャル $V(x, y, \theta)$ の角度依存性．a は基板の格子定数．

図 4 はクラスターの重心位置を HOPG 基板の格子点などに置いたときの角度 θ 依存性を示している．基板の対称性を反映し，$V(x, y, \theta)$ も 30° を単位とする回転対称性を示す．この図から，重心がどこにあっても隣のサイトに移りやすい特定の方向

θ があることが分かる．全エネルギーが $-2.96\,\mathrm{eV}$ 未満のクラスターはどの方向にも進んでも隣のサイトに移れない．論文中では，クラスターの全エネルギーとして，この値を基準に測った E_{eff} を用いた．

金クラスターの変位 $\Delta\boldsymbol{r}(\tau;t) := \boldsymbol{r}(t+\tau) - \boldsymbol{r}(t)$ の 2 乗平均値 (CMSD) である $\langle\Delta\boldsymbol{r}^2(\tau;t)\rangle := \langle\Delta\boldsymbol{r}(\tau;t)\cdot\Delta\boldsymbol{r}(\tau;t)\rangle$ を求めたので，結果を両対数で図 5 に示す．

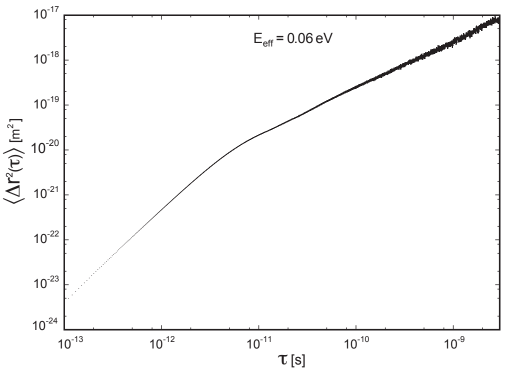

図 5: 金クラスターに対する $\langle\Delta\boldsymbol{r}^2(\tau;t)\rangle$ の時間遅れ依存性．$\tau \approx 10^{-11}\mathrm{s}$ では直線状になる．

この図で $\tau \approx 1\times10^{-11}\mathrm{s}$ 付近が CMSD の変曲点であり，時間遅れ (time lag) がこれより大きければ直線状になっている (図では分かりにくいが，$t \lessapprox 10^{-11}\mathrm{s}$ の領域ではグラフは直線で近似できない)．大きな τ では統計量が少なくなるため揺らぎが目立つ．

直線で近似できる領域での $\langle\Delta\boldsymbol{r}^2(\tau;t)\rangle$ の傾きが得られれば，2 次元の Brown 運動の拡散係数 D を求める次の公式を用いて D の値を決定できる．

$$D = \frac{\langle\Delta\boldsymbol{r}^2(\tau;t)\rangle}{4\tau}\,.$$

この公式を用いて拡散係数 D を求めた．その中で E_{eff} が異なる 3 つの例を表 1 に示す．

E_{eff} [eV]	拡散係数 [cm^2/s]	T [μs]
0.05	7.8×10^{-7}	2.0
0.06	5.5×10^{-6}	0.1
0.16	1.1×10^{-5}	0.1

表 1: 金クラスターの拡散係数 D．T はシミュレーションの実行時間．

これらの値は Bardotti 達が熱運動により得られる拡散係数としてあげた $D_{\mathrm{thrm}} \sim 10^{-17}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ より遥かに大きい．しかし，丸山達が得た値 $D = 1.75\times10^{-5}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$，Lewis 達が得た値 $D = 3.72\times10^{-5}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ (いずれも温度 $500\,\mathrm{k}$ の環境下) と比較すると 1 桁から 2 桁小さい．これらは温度効果を取り入れているので，本研究の結果と直接比較すべき対象は Leiws 達が基板が熱運動しないとした状況 (このとき系は保存系になる) で求めた値 $D = 1.09\times10^{-5}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ であろう．この値は本研究の結果の 2 から 10 倍程度に収まる．両者の違いは，Lewis の模型がクラスターの振動運動のモードを含むことによると考えられる．

以上の議論でじゅうぶん説明されずに残された問題は，HOPG 基板上の金クラスターの拡散係数が熱運動による値より桁違いに大きい物理機構の説明である．この問題は，クラスターの運動で sticking モードに時折 slipping モードが現れる物理機構の理解と表現することもできる．本研究でも，拡散係数は熱運動から予想される値より桁違いに大きな値が得た．本研究では，自由度はクラスターの並進運動と回転運動だけだから，この枠内で説明する必要がある．

クラスターの本来の熱平衡状態は，並進運動および回転運動ともに熱平衡状態に達した状態と考えられる．sticking モードは熱運動的であるが，slipping モードは熱運動とは異質の運動である．それゆえ slipping モードが残ることは，並進運動については熱平衡状態が実現していないことを意味している．そうなる理由を理解するには，並進運動への回転運動からの関与を調べる必要がある．並進運動に寄与できる自由度は回転運動のみである．

拡散係数は直接には並進運動と関係するもので，回転運動は並進運動と回転運動の結合を通して間接的にしか寄与しない．拡散係数に対する回転運動の役割に関しては定性的な議論はあるものの，これまで詳しく議論されていなかった．この研究ではクラスターの回転運動の性質を調べてみた．

クラスターの並進運動の速度および回転運動の角速度のスペクトル密度関数 $S_{\mathrm{t}}(f)$ および $S_{\mathrm{r}}(f)$ を $F_{\mathrm{eff}} = 0.05\,\mathrm{eV}$，$T = 2.0\,\mu\mathrm{s}$ で求めた．その高周波部分 $f \geq 10^5\mathrm{Hz}$ を片対数で図 6，図 7 に示す．両者の周波数依存性は明らかに異なり，$S_{\mathrm{t}}(f)$ は $f \approx 4\times10^5\mathrm{Hz}$ 付近で急激に減少して消え，周波数のべき法則に従う減少と見るのは無理がある．他方 $S_{\mathrm{r}}(f)$ は $f \approx 7\times10^6\mathrm{Hz}$ 付近まで尾を引く形であり，べき法則に従う減少でスペクトルの高周波成分の強度が大きいことを表している．実際，図 8 では $10^{10}\mathrm{Hz}$ でも相当大きな強度を持っている．

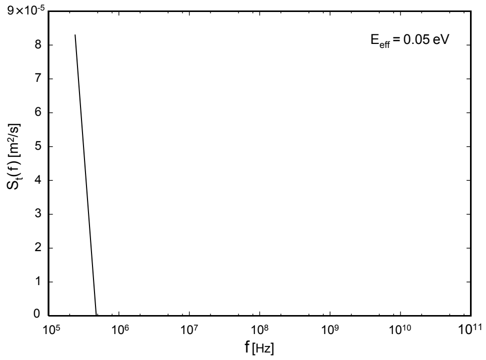

図 6: スペクトル密度関数 $S_{\mathrm{t}}(f)$．$f \approx 4 \approx 10^5$Hz 付近で極めて急激に減少している．

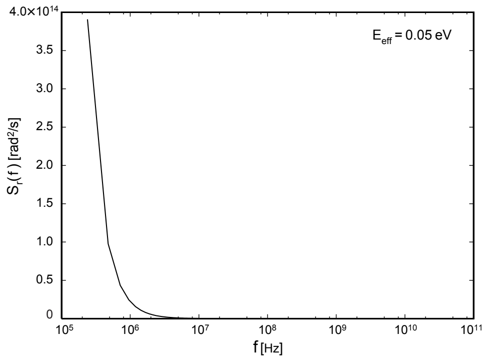

図 7: スペクトル密度関数 $S_{\mathrm{r}}(f)$．$f \approx 7 \times 10^6$Hz 付近まで尾を引いている．

この領域で $S_{\mathrm{r}}(f) \sim f^{\alpha}$ という形の f のべき関数で近似できるか否かを調べるため，この関数のグラフを両対数で表示した図 8 を描いた．この図より，非常によい近似で $\alpha \approx -1.99 \approx -2$ と表されることがわかる．よって，クラスターの回転運動のスペクトル密度関数は次のべき法則を近似的に満たしている．

$$S_{\mathrm{r}}(f) \sim f^{-2} \quad ; \text{大きな } f \text{ に対して．}$$

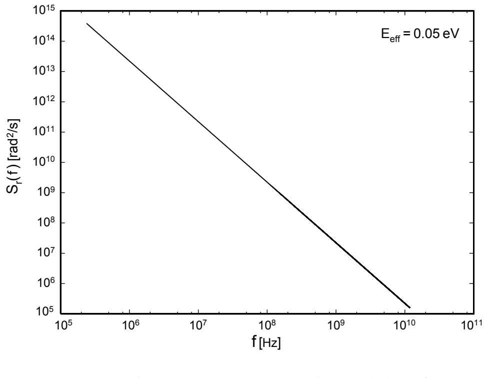

図 8: 両対数で描いた $S_{\mathrm{r}}(f)$．高周波領域で $S_{\mathrm{r}}(f)$ は f に関するべき法則に従っている．

クラスターの回転運動の自由度は 1 次元である．そこで 1 次元系の既知の現象の中でスペクトル密度関数の高周波極限で f^{-2} のべき法則に従うものを探した．

正の抵抗係数 κ を持つ 1 次元 Langevan 方程式の解として得られる Brown 運動のスペクトル密度関数 $S_{\mathrm{B}}(f)$ は

$$S_{\mathrm{B}}(f) \propto \frac{1}{f^2+\kappa^2}\,,$$

となることが知られている．この式において，抵抗係数 κ に較べ周波数 f が十分大きい領域では、この式は次の形になる．

$$S_{\mathrm{B}}(f) \sim f^{-2} \quad ; \text{大きな } f \text{ に対して．}$$

これから，スペクトル密度関数の高周波領域では，回転運動と 1 次元 Brown 運動とは同じ関数形を持つことが結論できる．この一致を文字通り受入れると，クラスターの回転運動の自由度は事実上は熱平衡状態になっていると理解される．なお便宜上ここでは回転運動とよぶが，内容は秤動 (首振り運動) を主体とする運動である．

この一致を単なる偶然とする可能性も完全には否定できないが，既に見たように剛体模型であっても Lévy 型拡散を行うこと，剛体模型の場合は熱源の役割りを果たす自由度は回転運動しかない．これを勘案すると，クラスターの回運動の自由度が熱平衡状態に達していると理解するのが最も自然であり矛盾する点もないので，以降はこれを前提として考察する．

本研究の模型では回転運動の方は熱平衡状態にあるが，並進運動の方は熱平衡状態にはない．なぜなら，並進運動が熱平衡状態にあるなら拡散係数は熱運動の値となるべきであるが，ここで得られた値熱運動から期待される値とは大きく異なる．今回の模型では，クラスターが基板から受けるポテンシャル部分にクラスターの並進運動と回転運動とを結合する項があるから，双方の運動の自由度間でエネルギー交換することができる．それにもかかわらず並進運動の方が熱平衡状態になっていないのは，次の理由によるものと考えられる．

端的に表現すると回転運動の緩和時間は速いが，並進運動の緩和時間は遅いという特徴を持つと考えられる．クラスターは僅かな角度変化でボテンシャル変化が著しくこのため，閾値に近いエネルギーのクラスターは頻繁に散乱される．この周波数は図 2 より 10^{11}Hz 程度と見積もられる．この散乱により，回転運動のエネルギー交換は頻繁に生じて緩和が急速に進む．このため並進運動から回転運動に移ったエネルギーが再び並進運動に戻る

には相当な時間を要す．この状態でクラスターの並進運動は sticking モードを続ける．ときおり熱源としてはらく回転運動から大きなエネルギーが並進運動に移ることがあり，そのときクラスターの並進運動は slipping モードになる．クラスターの運動モードにこのような機構があれば，エネルギー等分配則が成立つには極めて長い時間が必要となる．金クラスターが HOPG 基板上で Lévy 型拡散を生じる機構はこのようなシナリオで説明できると考えられる．

ここで述べた成果は論文としてまとめ，専門誌 Surface Science に投稿して発表する．

5. 主な発表論文等

[雑誌論文]　(計 0 件)

[学会発表]　(計 0 件)

[図書]　(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋　良雄 (TAKAHASHI YOSHIO)
山形大学・理学部・教授
研究者番号：10113961