

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540459

研究課題名(和文) ナノクラスターのメソスケールダイナミクスの研究

研究課題名(英文) A numerical study of meso-scale dynamics in a nanoclusters

研究代表者

清水 寧 (SHIMIZU, YASUSHI)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号：30388128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では少数多体系の長時間(メソスケール)ダイナミクスの背後にある構成要素の運動を特徴づける手法を開発し、構成要素の集団的あるいは個別的な運動とナノクラスター全体の動的特性の関係を明らかにした。特に(1)アルカリハライドや金属ナノクラスターにおいて、高速拡散を支配しているメカニズムの違いを解明し、(2)ナノクラスター表面における欠陥の運動の背後にある安定構造とそれらをつなぐ反応経路から原子の協奏的運動が拡散を支配していることを示した。さらに(3)量子細線に閉じ込められた2電子からなる少数多体系の非線形ダイナミクスを量子古典対応の視点から調べ、量子系の性質を決める新たな原因をみつけた。

研究成果の概要(英文)：We have numerically investigated the dynamical properties during longtime evolution of a small manybody system, such like a nanocluster by developing the tools to scrutinize the individual/collective motion of the constituent elements. Our main results are summarized as follows: (1) We have elucidated the atomistic mechanism dominating the rapid diffusion in alkali-halide clusters by comparing with that in metal nanoclusters. (2) We have determined the atomistic process of the characteristic motion of the surface reconstruction structure on (100) of an Au nanocluster by searching the metastable structures and a reaction path connecting them. (3) We have investigated the classical and quantum dynamics of two electrons confined in a quantum wire. In particular, we have showed that the newly introduced scaled maximum Lyapunov exponent of the classical counterpart are crucial to determine the property of energy level statistics in the quantum counterpart.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 数理物理 物性基礎

キーワード：ナノクラスター 非線形ダイナミクス 拡散 カオス 集団運動

1. 研究開始当初の背景

ナノクラスターはバルク的な内部と同程度の割合を占める表面原子をもつ空間的に非一様な物質である。その特性に起因して融点降下や負の比熱など新奇な現象が古くから知られ、現在でも実験の精緻化とともに新たな発見が続いている。フラーレンやナノチューブに代表されるような特異な構造といった静的側面にとどまらず、ナノクラスターはその動的な側面（輸送特性）においてもバルク固体とは大きく異なる特徴がある。その一例がナノクラスター内で急速合金化や急速混晶化として観測される構成原子の高速拡散現象である。観測技術の進展により今後その背後にあるアトムプロセスをより詳細に観察することが可能となると予想される。実験と並行する形で、理論面においても少数多体系の動的特性をより深く理解するための理論的ツールとして、非線形動力学を従来の輸送理論の中に盛りこむことが重要であると我々は考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的はナノクラスターをはじめとする少数多体系が見せる多様な運動（個別原子の拡散やクラスター全体と集団運動）の中で特にナノ秒からマイクロ秒にわたる長時間ダイナミクス（メソスケールダイナミクスとよぶ）を非線形動力学の観点から統一的解釈することである。非線形性に起因するカオスは、拡散過程からトンネル現象にいたるまで物質輸送の背後に常に存在しているにもかかわらず、輸送特性の様々な面にどのように影響を及ぼしているか十分に解明されていない。それは多自由度力学系の基礎理論の不十分さ由来する。本研究では特に実験と理論と相互作用を意識し、ダイナミクスの効果が本質であると思われる観測結果を念頭におくことができる題材について、シミュレーションによる現象の再現をしながらその背後にあるメカニズムを解明し、さらにそれを力学系理論の立場から見直すことを目標とした。

3. 研究の方法

理論グループは主として数値的アプローチを行なった。少数多体系ダイナミクスの主たるターゲットはナノクラスター内の原子のダイナミクス、クラスター表面での表面再構成構造のダイナミクス、量子細線もしくは量子ドット中の電子のダイナミクスとした。また実験で直接的あるいは間接的に観測可能である輸送現象（拡散や量子トンネル）にどう影響するかという視点からの解析を行った。

一方実験グループは、理論グループの数値的手法による考察結果をうけて、数値シミュ

レーションから予測される原子や電子の非線形ダイナミクスを主として超高压電子顕微鏡を用いて観測できる可能性について（理論で念頭においた物質にこだわらず）複数の材料を対象にして追求した。

4. 研究成果

主として以下の(1)-(3)成果を上げた。

(1) (KCl-KBr) を典型例とする 3 元アルカリハライド (AH) ナノクラスターにおける自発的混晶化は、立方晶を保ったまま、2 種のアニオン (Cl^- と Br^-) が高速混合し、混晶化がメソタイムスケールで実現するナノクラスター特有の動的現象である。サイズ由来の高速拡散という点で以前我々が研究した金属ナノクラスターの高速合金化と一見類似しているが、その原子論的メカニズムが大きく異なっていることを分子動力学シミュレーションで AH クラスター内のアニオンの運動形態を詳細に検討することで明らかにした。すなわち、表面原子の集団的運動（surface-peeling 機構）ではなく、バルク結晶中の拡散の典型的な拡散機構である空孔拡散による個別的運動が、AH ナノクラスター内の高速拡散では支配的メカニズムであることがわかった。さらに空孔生成エネルギーのサイズ効果に注目し、AH クラスターサイズの減少とともに空孔生成エネルギー E_f が小さくなることを数値的に示した。（図 1）

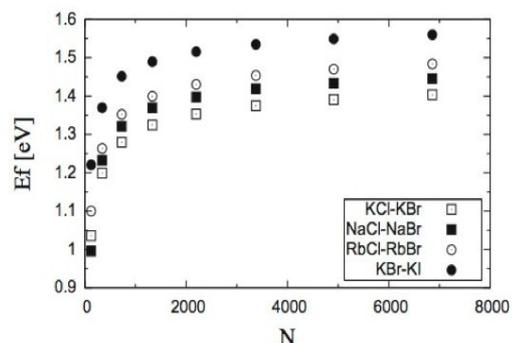


図 1. AH クラスターにおける欠陥生成エネルギー E_f のクラスターサイズ依存性。クラスターの構成原子 N の減少につれてすべてのタイプの AH クラスターで E_f が単調に減少している。

(2) 保田らの UHV-TEM を用いた解析によると、Au ナノクラスターの (100) 面では Au バルク (100) 表面同様に「カーペットの下にしわ」のような形状をもつ 5 倍周期構造が発生する（図 2）。表面欠陥に起因するこの「しわ」は図右に示された構造をもち、その場観察によると、ナノクラスターでは常温でも観測時間のスケールで間欠的な集団運動をする。



図 2. 運動する Au ナノクラスター (100) 面の 5 倍周期構造の電顕像スナップ (左) と予想される原子構造 (右)

「しわ」のような形状を保ちながら津波のように移動する欠陥の運動特性を理解するために経験的多体ポテンシャルに基づく表面スラブモデルを用い、構造を再現すると同時にそのダイナミクスの背後にあるメカニズムを解明するための分子動力学シミュレーションを行った。その結果、経験的多体ポテンシャルの一種である Glue モデルを通じて旧来から知られていた Double Top 構造モデルと Single Top 構造モデルが「しわ」の構造と対応することを確認した(図 3)。特に Inherent structure を解析した結果、これら 2つの直線的な安定構造に加え、蛇行した準安定構造(変種)が 3つ存在することがわかった(図 4)。拡散の素過程と反応経路を数値的に求めると、これらの変種構造(V1,V2,V3)が反応経路に現れていることがわかった。つまり、「しわ」が津波のように運動する表面再構成構造のダイナミクスは、「しわ」が直線的形状を保ちながらではなく、ガラガラ蛇のようにくねくねと曲げながら移動するという新奇な集団運動(Side-winding motion)に基づく拡散過程であることを示した。この種の結果はしばしばスラブモデルのサイズや多体ポテンシャルモデルの選択に依存する。これらの点についても数値的な検討をすすめながら、現在論文を準備している。

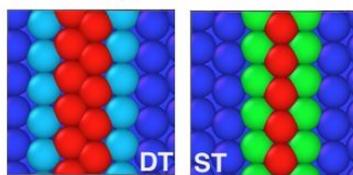


図3. Au(100)表面での5倍周期しわ構造として数値的に見いだされた最安定構造であるDouble Top(DT)構造と準安定構造であるSingle Top(ST)構造。赤色が手前に突出してしわを形成し、青色がバルク表面に対応して奥まった位置に存在することを表す。

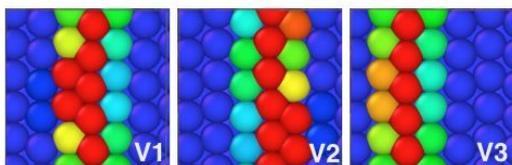


図4. Au(100)表面でのしわ構造の運動はDT/ST構造という2つの安定構造をつなぐ反応経路上を動く結果と解釈される。しかしその経路上にはさらに局所安定構造として曲がったしわに対応する3つの変種安定構造(V1,V2,V3)が存在することが見いだされた。

(3) スピンのないフェルミオンとしての2電子の量子細線内のダイナミクスを少数多体系ダイナミクスの事例として研究した。クーロン相互作用のために電子が、古典力学的に、そして量子力学的にも複雑な運動することを示した。この背後にあるエネルギー準位の統計的性質を Wigner 分布と Poisson 分布を1パラメータ(Brodyパラメータ)で内挿する Brody 分布によって特徴づけた。従来はその値が相空間内でのカオス領域の相対的割合と関連すると考えられている。しかし対応する古典系における時間(衝突回数)でスケールした最大リアプノフ指数によって支

配されることを発見した。またこの系は古典系においてスケーリング特性をもつ一方、プランク定数からくる特徴的な長さ(ボア半径)をもつ量子系では、スケーリング特性をもたないという本質的違いがある。にもかかわらず、量子系のエネルギー準位の統計性質の中に古典系のスケーリング特性が現れるという新奇な量子古典対応の存在を数値的に示した。

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 13 件)

1) T. Niiyama, S. Sawada, K.S. Ikeda, Y. Shimizu: On the origin of atomistic mechanism of rapid diffusion in alkali halide nanoclusters, 査読有, European Phys. J. D, **68**(2014) 78 10. (DOI: 1140/epjd/e2014-40469-0)

2) S. Masuda, S. Sawada, and Y. Shimizu; Quantum and classical chaos of a two - spinless-fermion system in a quantum wire, 査読有, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, **46** ; 35 (2013) 355101 (DOI: 10.1088/1751-8113/46/35/355101)

3) S. Sawada and T. Taniguchi; Chaos and ergodicity of two hard disks within a circular billiard, 査読有, Physical Review **E88** (2013) 022907 (DOI:10.1103/PhysRevE.88.022907)

4) T. Taniguchi and S. Sawada: Non-adiabatic effects in quantum escapes with a time -dependent potential, 査読有, Eur. Phys. J. **B, 86**(2013)417 (DOI: 10.1140/epjb/e2013-40519-y)

5) Y. Oshima, R. Nishi, K. Asayama, K. Arakawa, K. Yoshida, T. Sakata, E. Taguchi and H. Yasuda: Lorentzian-like image blur of gold nanoparticles on thick amorphous silicon films in ultra-high-voltage transmission electron microscopy, 査読有, Microscopy, **62** (2013)521-531 (DOI: 10.1093/jmicro/dft031)

6) 保田英洋, 透過電子顕微鏡(TEM)による薄膜形状評価, 査読有, 薄膜の評価技術ハンドブック、監修: 金原粲、テクノシステム, (2013) 5-7.

7) H.S. Yamada and K.S. Ikeda: Time-reversal Characteristics of Quantum Normal Diffusion, 査読有, Eur. Phys. J.B 85 (2012) 41 (DOI: 10.1140/epjb/e2011-20811-8)

8) H.S. Yamada and K.S. Ikeda: Time-reversal characteristics of quantum normal diffusion: time-continuous models, 査読有, Eur. Phys. J. B 85 (2012) 195 (DOI: 10.1140/epjb/e2012-30112-5)

9) A. Shudo and K.S. Ikeda: Tunneling effect and the natural boundary of invariant tori, 査読有, Phys.Rev.Lett. 109 (2012) 154102 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.154102)

10) T. Nagase, S. Anada, P. D. Rack, J. H. Noh, H.Yasuda, H. Mori, T. Egami: Electron-irradiation-induced structural change in Zr-Hf-Nb alloy, 査読有, Intermetallics, 26 (2012) 122-130 (DOI: 10.1016/j.intermet.2012.02.015)

11) T.Taniguchi and S.Sawada: Particle escapes in an open quantum network via multiple leads, 査読有, Phys.Rev.A 84 (2011) 062707 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.062707)

12) M. Imamura, J. Nakamura, S. Fujimasa, H.Yasuda, H. Kobayashi, and Y. Negishi: Photoluminescence dynamics of organic molecule-passivated Si nanoclusters, 査読有, Eur.Phys. J. D(2011)289-292 (DOI: 10.1140/epjd/e2011-10513-x)

13) 保田英洋: 3MV 超高压電子顕微鏡内その場観察法とその物質・材料科学への新展開, 査読有, 顕微鏡, 46 巻(2011)160-164

〔学会発表〕(計 17 件)

1) 清水寧, 新山友暁, 川村真澄, 保田英洋, 澤田信一, 「Au(100)の表面再構成構造とそのダイナミクスII」日本物理学会2013年秋季大会(平成25年9月28日)(徳島大学, 徳島県)

2) 澤田信一, 「正方形ピリアード中の2電子の量子カオス」日本物理学会2013年秋季大会(平成25年9月25日)(徳島大学, 徳島県)

3) 大屋俊弘, 高橋公也, 池田研介, 「連続時間系トンネル共鳴状態へのカオスの影響とその諸問題」日本物理学会 2013 年秋季大会(平成25年9月25日)(徳島大学, 徳島県)

4) 松井文宏, 山田弘明, 池田研介, 「少数自由度量子系における非可逆的エネルギー輸送のモデル」日本物理学会 2013 年秋季大会(平成25年9月25日)(徳島大学, 徳島県)

5) H.Yasuda, "Recent topics of telemicroscopy and in situ experiments in Osaka University" (invited), 4th International Workshop on Remote Electron Microscopy and In Situ Studies, (2013年5月24日) Lisbon, Portugal

6) 清水寧, 新山友暁, 川村真澄, 保田英洋, 澤田信一, 「Au(100)の表面再構成構造とそのダイナミクスI」日本物理学会第68回年次大会(平成25年3月28日)(広島大学, 広島県)

7) 谷口亨, 澤田信一, 「量子ネットワーク系におけるエスケープ現象」日本物理学会第68回年次大会(平成25年3月27日)(広島大学, 広島県)

8) 池田研介, 首藤啓, 「不変トーラスの自然境界とトンネル効果 1: 現象論」日本物理学会第68年次大会(平成25年3月26日)(広島大学, 広島県)

9) 大屋俊弘, 高橋公也, 池田研介, 「連続時間系トンネル共鳴状態へのカオスの影響」日本物理学会第68年次大会(平成25年3月26日)(広島大学, 広島県)

10) 保田英洋, 「ナノ粒子の量子サイズ効果と特異な光物性」(招待講演)日本顕微鏡学会第56回シンポジウム「ソフト・ハードマターの多様性を観る」(2012年11月20日)(北海道大学, 北海道)

11) 保田英洋, 「電子照射・励起誘起相転移の電顕内その場観察」(基調講演), 応用物理学会 高知工科大学ナノテク研シンポジウム 2012(2012年11月17日)(高知工科大学,

高知県)

12) 新山友暁, 清水寧, 澤田信一, 池田研介, 「クラスター内の空孔拡散ダイナミクスに対する第一到達時間を用いた解析」, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (平成 24 年 9 月 20 日) (横浜国立大学, 神奈川県)

13) 新山友暁, 「ナノ粒子モデルにおける非一様なエネルギー分配と高速原子拡散ダイナミクス」(招待講演), 第60期第3回日本材料学会分子動力学部門委員会, (2012年5月25日), (岡山大学, 岡山県)

14) H. Yasuda, " MeV Electron-Irradiation -Induced Non-Equilibrium Phase Formations in Nanoparticles " (invited), The Minerals, Metals & Materials Society, TMS 2013 Annual Meeting(2012年3月3日-7日) (San Antonio, Texas, USA)

15) 新山友暁, 清水寧, 澤田信一, 池田研介, 「空孔遷移PESによるクラスター内原子拡散の速度評価」, 日本物理学会2011年秋季大会 (平成23年9月23日) (富山大学, 富山県)

16) 谷口亨, 澤田信一, 「クーロン相互作用する2粒子系の量子エスケープ」日本物理学会 2011年秋季大会 (平成23年9月23日) (富山大学, 富山県)

17) 増田俊平, 澤田信一, 清水寧, 「量子細線中の2電子の量子カオスと古典カオス II」, 日本物理学会 2011 年秋季大会 (平成 23 年 9 月 22 日) (富山大学, 富山県)

〔図書〕(計 1 件)

1) 「ナノ粒子 物性の基礎と応用」, 林真至編著, 隅山兼治, 保田英洋共著, (担当: 第 2 章 23-56 頁), 近代科学社, 2013 年 8 月

〔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

清水 寧 (Shimizu Yasushi)
立命館大学 理工学部 准教授
研究者番号: 30388128

(2) 研究分担者

池田 研介 (Ikeda Kensuke)
立命館大学 理工学部 教授
研究者番号: 40151287

保田 英洋 (Yasuda Hidehiro)
大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 教授
研究者番号: 60210259

澤田 信一 (Sawada Shin-ichi)
関西学院大学 理工学部 教授
研究者番号: 80253904

新山 友暁 (Niiyama Tomoaki)
金沢大学 機械工学系 研究員
研究者番号: 00583858