クラスタービームと固体の相互作用の 計算機シミュレーション

中 川 幸 子

岡山理科大学理学研究科 ☎ 700-0005 岡山県岡山市理大町 1-1

(2010 年 8 月 2 日受理)

A Modeling for the Interaction between a Cluster Beam and Material

Sachiko T. NAKAGAWA

Graduate School of Science, Okayama University of Science
1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005

(Received August 2, 2010)

The characteristics of a cluster beam interaction with a solid target are reviewed from the viewpoint of computer simulation. The similarity and dissimilarity of irradiation effects between single and cluster ion beams are mentioned for small clusters. The scaling of the excitation process based on the concept of the stopping force fails for the case of cluster impacts because of the size effect. In the case of a huge cluster with a very low velocity as low as the sound velocity, such a scaling rule is not significant. The *Clusterelectric effect* is important, thus a new type of algorithm of the “coarse-grained quantum molecular dynamics” that should prove the observed *Clusterelectric effect*.

KEYWORDS : cluster, ion-surface interaction, computer simulation

1. はじめに：単原子ビームと物質の相互作用

＊比較的高いエネルギーの単原子ビームによる物質の励起過程は速度（エネルギー）でスケールできる＊

入射イオンが引き起こす物質の変化には、エネルギー付与の励起過程¹⁾とエネルギーの再配分である緩和（応答）過程との二段階がある²⁾。固体中に留まらないイオンは後方に反跳、あるいは前方に透過するが、残りは物質中で緩和過程に関わる。物質に付与された励起エネルギーは輻射か非輻射過程かによって緩和する。

励起過程の記述には、単原子イオンから見た単位長当たりのエネルギー損失を阻止能（ dE/dx ）と定義した一般性の高い LSS（Lindhard-Scharff-Schiott）理論³⁾がある。LSS 理論は、『様々な衝突系（入射イオン＋標的原子）で、電子的阻止能（ dE/dx ）_eには速度スケールン

則、核的阻止能（ dE/dx ）_nにはエネルギースケールン則が成立し、二つの阻止能に分離して原子衝突を解析できる』とする。クラスターイオンと物質の相互作用は、当初、等価速度（＝構成原子あたりの入射エネルギー）で分類する方針があったので、本稿でも少なくとも少数クラスターに関しては、速度スケールン則を準用する。

励起過程の大要が整理された LSS 理論の前提条件は、

- ①単価数の単原子イオン（ Z_1 ）＋単原子物質（ Z_2 ），
- ②2 体衝突近似，
- ③二つの阻止能の分離，にある。

ここで提示された阻止能表式が、緩和過程の記述に必要な熱力学および弾性的パラメータを含まないことは注目しておく必要がある。この前提に立った一般性の高い計算機シミュレーションコードには SRIM⁴⁾があり、物質中に注入された入射イオンの飛程等の一般的な試計算には実用的である。

三つの前提のうち、①に適しない例はクラスターイオンである。単原子イオンの場合と違い、構造を持つ入射

イオン自体が変形・解離・化合する相互作用の場を持ち込む。②に適しない例は、入射エネルギーによらず必然的にクラスターイオンが行う、物質との多重衝突である。また電子的阻止断面積が示す Z_1 と Z_2 に関する非対称性⁵⁾の事実がある。この非対称性は固体の凝集方式の違いを反映し、一方の原子が「長距離相互作用によって固体を形成する特性」を反映している。③に適しない例は、低エネルギークラスタービームによるエキシトン生成につづく発光過程⁶⁾にも見られ、低エネルギー領域には LSS 理論の予測とは全く違った電子的過程の取り扱いが必要である。

比較的高エネルギーの場合に有用であった LSS 理論の基本骨格は尊重しつつも、クラスターイオンに対して現実の解析で有用なのは、個別にカスタマイズした計算機シミュレーションコードである。1960 年に Gibson ら⁷⁾が始めた分子動力学シミュレーション (Molecular Dynamics, MD) では、経験的原子間ポテンシャル⁸⁾を使って多重衝突のポテンシャル場を構成し、その勾配から粒子系の力場を決めて、粒子系の連立運動方程式を解く。

この運動方程式に摩擦項として $(dE/dx)_e$ を導入すると、MD が二つの阻止能を含むようにカスタマイズできる。1989 年に Caro と Victoria⁹⁾が提唱した LSS 理論の一樣電子ガスモデルの $(dE/dx)_e$ を導入する方法でのエネルギー下限は、実質的には $5^{10)}-10 \text{ eV}^{11)}$ で、これはスパッタリングにとっては重要なエネルギー範囲である。しかし低速粒子に関しては、密度汎関数法に基づいた局所電子モデルの $(dE/dx)_e$ の方が一樣電子ガスモデルより有意であり、それを MD に組み入れることは可能である¹²⁾。

実験で観測される一つの現象は、時空 (エネルギー、空間座標、展開時間) の一枚の断面図である。一つの計算プログラム (コード) は一つの物理モデルに従い、適用できる時空に有限の幅があるので、その幅の範囲内で、注目する現象の変化を調べられる。しかし現象の全体を見るには一つの物理モデルでは足りず、複数の物理モデルを階層接続する。この試みはクラスター衝撃の場合も同様で、後に 3.2 で詳述するように、1 秒くらいにまで時間を延長するキネティックモンテカルロ (Kinetic Monte-Carlo, KMC)¹³⁾ や、1 meV くらいにまでエネルギー精度を上げられる第一原理分子動力学 (ab initio Molecular Dynamics, QMD¹⁴⁾) などが、古典的 MD の接続パートナーとなれる。

2. 少数クラスタービーム^注と物質の相互作用 * 少数粒子系のクラスターの照射効果は、 速度 (エネルギー) とサイズ効果が不分離 でスケールが難しい*

1956 年に Becker ら¹⁵⁾が初めて分子 (H_2 , N_2) ビームを用いるようになって、単原子ビームとの間の違いが指摘され始めた。

照射が原因のある現象のイールド (Y) について、 n 個の原子から成るクラスタービーム (X_n^+) と単原子ビーム (X^+) による Y の比 $R_n = Y(X_n^+)/n/Y(X^+)$ を指標に選び、 R_n が 1 より大きく異なるときに、クラスター効果があるとした。入射エネルギー (E_c) のクラスター効果 R_n の議論は、一原子あたりの個別エネルギー ($E_0 = E_c/n$) すなわち等価速度を共通軸に載せて始まった。ところが速度を揃えてもサイズ依存性が残ることが明らかになった。また必ずしもクラスター固有と言えないことが計算によって実証された現象もある。そこで、クラスター効果について実験で確認されている事実と、理論や計算機シミュレーションで確認されてきた結果を整理する。

2.1 観測での確認

* クラスター効果の議論には、阻止能でなく局所的高密度エネルギー付与を議論するほうが本質的である*

Table 1 に、観測から知られている少数クラスター効果と理論・計算機シミュレーションによって確認された事柄とを纏めた。『サイズ効果を見逃せない非線形性がある』ことは初期の実験^{16,17)}で明らかにされ、顕著なクラスター効果は、衝突カスケードが前駆過程¹⁾となるスパッタリングの場合に見られた。

その理由を Andersen¹⁶⁾は、『物質中に急激かつ局在した狭い領域にエネルギーが付与され、短時間内に衝突カスケード中への局所高密度エネルギー付与が起きた』ためと想像した。これに関連する現象に、「クラスターイオンによる照射アニーリング」がある。結晶シリコンにボロンイオンを注入後、結晶性回復とドーパントの置換を促進してキャリア濃度を増すためにアニーリングを行う。このときデカボロン $\text{B}_{12}\text{H}_{14}$ ビームを用いると、単原子 B ビームを用いた時に比べてアニーリングの温度下限が 300 K も低い¹⁸⁾。この実験の原因が果たして『クラスターイオン特有』かどうか検証する必要がある。

* 本稿では分子効果とクラスター効果を同じカテゴリーと捉えるため、敢えて 2 原子分子もクラスターに含めることにする。

Table 1. $E_c(v_c)$ indicates the energy of a cluster (X_n) beam impinging target Z_2 where atoms cohere with the binding energy E_b and the displacement energy is E_d . In the case of $Au_n^+ \rightarrow Au$ target, the maximum $(dE/dx)_n$ is given by a projectile with energy of 800 keV ($=0.4 v_0$).

Event	Collision system($X_n \rightarrow Z_2$)	Region($E_c(\text{eV})/n$ or $v_c(v_0)$)	Output
$(dE/dx)_e$	$H_n \rightarrow C, Au(n \leq 3)$	$60 \leq E_c(\text{keV})/n \leq 150$	17) $R_n \geq 1$ (distant collision model)
2 nd electron	$H_n \rightarrow C(n \leq 19)$	$30 \leq E_c(\text{keV})/n \leq 300$	30) $R_n \leq 1, dR_n/dE < 0, dR_n/dn < 0$
emission	$Z_1 \rightarrow \text{metal, graphite}$	$(dE/dx)_e$ dominant	31) $R_n \leq 1$ (sweeping-out-model)
	$Z_1 \rightarrow C$	$0.5 \leq v_c \leq 2.5$	32) $R_n \leq 1$
Exciton luminescence	$Ag_n^+ \rightarrow Ar$ on metal($n \leq 3$)	10 eV	6) <i>Cluster impact</i> $\rightarrow$ <i>Exciton</i> $\rightarrow$ <i>Luminescence</i>
Radiat. annealing ?	$B_{10} \rightarrow c\text{-Si}$	500 eV/atom	18) lower annealing Temp. than $B \rightarrow Si$
Sputtering	$X_2^+ (Cl, Se, Te) \rightarrow Si, Ag, Au$	200-207 keV/ n	16) $R_2 > 1$
	N_2 or $O_2 \rightarrow Au$	$v_c \leq 0.038$	33) $1 < R_2 \leq 4$
	$Au_n^+ \rightarrow Au(n \leq 5)$	$0.064 \leq v_c \leq 1$	21) $R_n \sim 100 n^2, Y = Y(E_c)(*)$
Sputtering	$Au_n^+ \rightarrow Au(n = 5, 13)$	$20 \leq E_c(\text{keV})/n \leq 1500$	11) $Y \propto n^2$ scaling, $Y = Y(E_c)(*)$
	$Au_n^+ \rightarrow Au(n \leq 201)$	$0.16 \leq E_c(\text{keV})/n \leq 64$	19) $Y = Y(E_c)(*)$
Dissociation	$C_{60} \rightarrow C(111)$	$E_c/n > E_b$	24) X- Z_2 comb.
Number-density	$Al_n \rightarrow Al, Au(n = 32 \text{ or } 63)$	1 keV	20) 2 times larger density for 20 fs
Significance of size or partial energy	$Cu_n \rightarrow Cu(100)(n = 13 \text{ or } 92)$	$n = 92; A(E_0 = E_b),$ $D(E_0 \ll E_b),$ $n = 13; C(E_0 = E_b),$ $B(E_0 = E_d),$ Same E_c for A, B Same E_0 for A, C	Crater formation in B Deposition in D Larger damage in A than C Partial energy(E_0) is significant 22)

2.2 理論・計算機シミュレーションでの確認

MDは多重衝突に有用な解法の一つである

高エネルギーイオンの薄膜透過実験は、電子的阻止能 $(-dE/dx)_e$ へのクラスター効果を直接観察できる。水素クラスターではTable 1に示したように有意なクラスター効果が観測され、Brandtら¹⁷⁾はこの結果を『複数の水素の円筒状の遠隔衝突領域が重なり、あたかも併合点電荷(“united point charge”)が存在したような相乗効果が出た』と考えた。この併合モデルはTable 1中央部の(*)で示す、『全エネルギースケリング』と関係し、MDによって検証もされている^{11,19)}。

Table 1の二重線より下がシミュレーション結果である。複数原子の同時入射における物質表面の動的相互作用でも、電荷交換や励起原子の脱励起⁶⁾などが起こらない場合には古典的MDでも解析できる。

ShapiroとTombrello²⁰⁾は1990年 Au_n^+ をAu標的に照射した場合についてMDを適用し、照射効果における単原子ビームとの違いを初めて明らかにした。個別エネルギー $E_0 = 1 \text{ keV/atom}$ ($v = 0.014 v_0$)はAndersen²¹⁾が実験に用いたエネルギーよりも更に低い、それでも物質中の衝突カスケード領域では20 fsの間、原子密度が通常の約二倍になる圧縮状態を確認した。この数値はクラスター衝撃による圧力上昇を検証した一つのランダムマークである。

半年遅れてAverbackら²²⁾はMDを用い、 $E_0 (= E_c/n)$ の

大きさによってイオン衝撃の結果を分類した。Table 1のように同じ E_c (AとB)と同じ E_0 (AとC)を比較した。 E_0 が固体の叩出しエネルギー(E_d)相当ならばクレーター形成、凝集エネルギー(E_b)相当ならば、表面近傍で固体原子と化合、それより小さければ表面堆積した。同じ E_0 ならば起った現象の強度は X_n^+ のサイズ n に応じて増大する。ちなみにクレーター形成は、単原子イオン衝撃でも可能である²³⁾。

その4年後、GalliとMauri²⁴⁾は、QMDを用いて、 E_0 と E_b との相関を再確認した。 C_{60} ビームがダイヤモンド(C(111))表面を衝撃する場合に、Hellmann-Feynman則に従って決めた原子間力をMDに組み入れた。 E_0 が E_b より小さいときクラスターは固体原子と結合することなく固体表面から緩く跳ね返される。しかし E_0 が E_b を超えるとフラーレンは解離し、原子は表面原子との間に安定な結合を作った。彼らは量子力学計算の重要性を述べたが、実際に実験例⁶⁾のような低エネルギービームによる発光過程もあり、低エネルギーでも励起電子と局在フォノンの相互作用の記述が重要な問題に関しては、非平衡QMD²⁵⁾か時間依存密度汎関数法(Time-dependent density functional theory, TDDFT²⁶⁾)が必要である。外にもクラスターイオンによって顕著に示されるイオントラック形成²⁷⁾などはあるが、単原子イオンによっても形成される²⁸⁾場合はTable 1から割愛した。

計算機シミュレーションでは、固体に入射するクラス

ターイオン (X_n) のイメージを、エネルギーの増加につれ、『液滴²⁴⁾→バッキーボール²⁹⁾→星雲¹¹⁾』²⁾のように描くことがある。この変化は、 X と固体原子との衝突断面積と $X-X$ 間の結合ボンとが、共にこの方向に相対的に弱まることから来る。計算はクラスターの幾何構造特定から始まるが、実験的に検証できる場合は限られる²⁾。

系のサイズが約 10 nm 以下の空間では量子効果³⁵⁾が避けられず電子状態が重要である。本稿でいう巨大クラスターもほとんどがその範囲に含まれ³⁶⁾、可能な幾何構造の候補から安定構造を決定するには、基本的には第一原理的分子軌道法 (*ab initio* molecular orbital method, QMO)³⁷⁾によって、触媒金属元素の有無³⁸⁾、価数³⁹⁾、溶媒の有無³⁸⁾、などを反映して決まる。

QMO によって『 n 個の X 原子からつくる X_n 』の幾何構造を選定するには、原子集団のあらゆる可能な集合状態を $\{X_i-X_j\}$ 間の相対的な位置関係 (= 多自由度の配位座標の 1 セット) で表現し、1 セットごとに一つの全エネルギー値を計算する。この結果、任意の集合状態に対する基底状態のエネルギー値の集合は、一枚のエネルギー曲面 (potential energy surface, PES) となる³⁴⁾。

Fig. 1 は典型的な 2 次元 PES の等高線表示である。記号 M は極大値、 m は極小値、 s は鞍点を示し、実線は個々の極小値の持つエリアの境界線を示す。この極小値は一般に複数あり「最も深い極小値を、最も確からしいクラスターの静的安定構造」と判定する。

本来的には、 n 個の原子には $3n$ 個の自由度があるので、PES は Fig. 1 のような 2 次元ではなく $3n$ 次元の関数になるはずである。しかし反応に関与するのは結合の弱い部位で、しかもクラスター内部の原子間には独特な相互連携があって部分的にせよ何らかの対称性を保ちつつ微動する。したがって、課題ごとに最も反応の起こりやすそうな変化の部位を選択し、真に有意な変換座標だ

Fig. 1. A contour map of a typical PES presented as Fig. V. 7 in ref. [34]. Solid lines connect maximum points (M) via a saddle point (s), which segment into catchment regions enclosing one potential minimum (m).

けに絞り込む理論的直観は可能である³⁴⁾。Fig. 1 は整理し尽くされた二つの配位座標による 2 次元 PES の模式図である。絞り込みの極限には、Frank-Condon 原理に基づいて固体中の局在電子の励起状態を議論する配位座標 (基底状態 A_{1g}) がある。それは電子の属する原子を中心に、最隣接原子集団が同位相で連動する脈動的な単一の振動モードを意味する。

Fig. 1 で表す PES の面上の各点が表すのは系の静止状態での基底状態である。その上方のエネルギー空間には多数の振動準位と回転準位が層状に詰まっていて、内外からの擾乱があれば振動準位を介して遷移が起こる。それを Fig. 1 のような射影図を用いると、『原系 i (極小点 m_i) → 遷移状態 (鞍点 s) → 生成系 j (極小点 m_j)』という向きに鞍点 s の峠を乗り越えて進む反応経路と表現して、クラスターの変形や解離を含めて幾何構造が変わる仕組みを説明する。クラスタービームと物質表面の動的な相互作用の予測のためにも一連の理論計算は重要である。

PES が単なる概念図でもない実例として、分子量 7×10^4 u の巨大クラスターである熱ショック蛋白質 Hsc70 の主要部をなす ATP から、加水分解によって ADP が作られる過程を検証するための 2 次元 PES 計算を Fig. 2 に示す⁴⁰⁾。この際の絞り込まれた二つの座標は ATP に対する水分子の位置である。35 個の原子からなる原系 (a) が、遷移状態 (b) をへて、より安定な生成系 (c) に移行する様子を捉えている。

2.3 少数クラスターのスケールリング

* サイズ効果は不分離か? *

E_0 をスケールリングに用いた理由は二つあった。

1) 『阻止能』は良く整理された概念で、そこで用いら

Fig. 2. (color online). A two-dimensional PES showing a reaction of Hsc70 (70 ku) production during the course of APT→ADP by means of hydrolysis, from Fig. 5 in ref. [40], with kind permission of Springer Science + Business Media.

れた速度の方が、クラスターサイズよりも、固体内原子衝突と言う観点からは本質的である、

2) 等価速度で単原子との比較をすれば、非線形性を定量できる。低エネルギーで行われたMD^{22,24)}が、その優位さを確認した。

ところがTable 1中に二重線を挟んで(*)の記号で示した事例は、比較的エネルギーが高く重い原子が関わる場合のスパッタリングに見られる、全エネルギー E_c によるスケーリングの事実である²⁾。 E_c/n による類別は阻止能の考えに基づくものであり、クラスター効果を $R_n = Y(X_n)/n/Y(X)$ と考えることは、阻止能が加算的という想定に基づいている。しかし阻止能が決めているのは単位長さ当たりのエネルギー付与で、その空間横広がり情報は無い。放射線被ばくの線量等量の議論では、狭い空間に高密度エネルギー付与をする α 線と希薄な効果をもたらすX線とでは線質係数に20倍の差が考慮されている。 R_n においてもエネルギーの体積密度の違いは重要である。

3. 低速巨大クラスタービームと物質の相互作用の特異性

* 固体内原子衝突モデルからの脱却 *

少数粒子系のクラスタービームの特異性はクラスター工学への関心を高め⁴¹⁾、用いるクラスターサイズの幅も徐々に大きくなった。グリセリンクラスター(質量数 $\sim 10^9$ u, 価数 ~ 200)が効率良く表面近傍のタンパク分子(質量数 $\sim 3 \times 10^5$ u)を分解しないで効率的に脱離させる⁴²⁾という、クラスターSIMSの技術も発展し、生化学的应用面からの期待も高い⁴³⁾。

現在利用が進んでいる巨大低速クラスターイオンは、印加電圧が数keV、構成原子数が数万個($\sim 10^6$ u/e⁻)、系の直径は($\sim$ 数nm)であるので、1原子あたりでは音速程度までスピードが下がっている。3.2で述べる新規な現象からして、巨大クラスターと固体との相互作用の理論解析には、少数クラスターとは若干異なったモデリングの発想が期待されている。

3.1 巨大クラスターの形状と電子状態

* 巨大クラスターはミクロなバルクである *

巨大クラスターは有極性の強い分子が構造単位となることが多く、単原子クラスターの安定構成原子数として知られるマジック数が、解離片の選択的放出サイズとして現れることもある⁴⁴⁾。

クラスターの構成原子数を増やしていくと、原子間距離、結晶構造、イオン化ポテンシャルなどは、およそ10個を超えるあたりから既にバルク化の傾向を見せ、数密度も凝集系の値にほぼ近くなる^{38,39)}。PES上方の電

子エネルギー準位は密集し、バルク結晶に見られるJahn-Teller効果のように『周辺の原子配位や熱振動を反映した振電状態』の準位群ができる。しかし電子状態のバンド的構造形成にはまだ遠い。

系のサイズが10 nm以下では量子効果³⁵⁾が現れ、特にダングリングボンドの納まり方が、クラスター全体の幾何構造を大きく支配する。実際、全構成原子数に比べた表面原子数の割合は、1000個のクラスターでも約4割に達するのでQMDが必要である。クラスターサイズが大きくなる時、先に述べたPESをQMOで計算するときは、密度汎関数法を用いるが、巨大化するにつれ実際上それも不可能になる。したがって、Fig. 2のような反応部位の切り出しという飛躍モデルが不可能な場合、数値計算の容量からは現実的には原子間ポテンシャルを構成要素に用いて、古典的MD法でアニーリングによって準安定状態を探し、決めざるを得ない³⁶⁾。電子構造の異方性を無視してMDを行うと、一般的には球状クラスターが一つの準安定状態になるが、共有結合⁴⁵⁾や水素結合が明らかな場合は、若干の改善がMDにも可能である。

巨大クラスターの衝撃による物質の影響を評価するには、物質中に滲入する所要時間や表面との接触面積の評価が重要である。したがって、サイズ効果の見積もりが、粒子(分子)の個数 n ではなくて、 $n^{1/3}$ (球状 X_n^+ の径)や $n^{2/3}$ (断面積)のほうが实际的である。すなわち数個の原子集団ではなく、如何に『ミクロなバルク』に近いのかの方にサイズ効果の関心は移った³⁸⁾。

3.2 巨大クラスターと物質との長距離相互作用

* 粗視化したQMDが必要 *

こうして得られた巨大クラスター内部の原子(分子)間結合は $E_b \sim$ 数eV、標的内部のそれは $E_d \sim$ 数 $\sim$ 数十eV、巨大クラスター間の結合はその1/10、固体表面に物理吸着した分子の結合エネルギーはさらにその1/10程度である⁴⁶⁾。この桁渡りの数値の違いが、クラスター間の分離を可能にする一因である。さらに表面に吸着した巨大分子の剥離の際、固体との接触界面の内側にあって長距離相互作用で結ばれているミニバルク領域の粒子の内的結合は剥離の影響を受けないため、剥離には界面原子の結合切断でこと足り、少数クラスターの剥離より相対的に小さい仕事で足りる。これによってクラスターSIMSが可能となる。

本稿で問題にする巨大クラスターと、それに対する物質の双方を組み入れた計算機シミュレーションを、原子分子の観点を失わずに行うのはサイズの困難なので、ここでは物質表面での衝突によって衝突励起をうけるクラスター側の力学的および電子的効果(Clusterelectric

effect) を考える。

(イ) 圧縮領域：巨大クラスターが固体表面に当たるとき、表面での反跳を受けることによって一部の分子が重心の運動とは逆向きの運動量を受け、内部に分子の高密度領域ができる可能性がある。もしクラスターの体積が局部高密度領域に対して大きいならば、クラスター内部には数原子層にわたる密度の急上昇した、局所高密度フロントの発生する可能性がある⁴⁷⁾。

(ロ) マイクロバブルの発生：高速水クラスターにはクラスター中に衝撃によって気泡が生じることがある。この場合、気相が圧力緩和を担うために極限状態の緩和が通常 100 fs のところ 100 ps にも延長する⁴⁸⁾。逆にみると、クラスターの解離は緩衝機構がないための直結的なエネルギー掃出しといえる。

(ハ) 衝突解離：衝突励起エネルギーがクラスター内の分子の回転準位や振動準位に対して小さいならば、クラスターは単量体を吐き出して安定化する⁴⁹⁾。クラスター内の粒子間結合が切れるとき、結合の弱い分極性のものから切れる筈だからである。衝突励起エネルギーが大きいと、クラスターは複数の解離片がマイクロプラズマのような霧状片となる。

(ニ) 電子正孔対：クラスターに光子が入射したとすると、電離によって局在エキシトンのような電子正孔対 (geminate charge pair)⁵⁰⁾ が生成する。これは『相互遮蔽 (mutual shielding)』によってクラスター全体が中性であることには影響を与えず観測も難しい。クラスターの解離で正負の解離片が観測される場合、偶然に別のセグメントに乗っていた電荷対が解離の際に分離したとして、成因を説明できる。

(ホ) 構造相転移：内部温度の変化をトリガーに電子状態が変化し、全体的な構造相転移が引き起こされ

る⁵¹⁾。(イ) や (ロ) は MD に水力学を考慮して大規模計算の可能性がある。しかし (ハ) ~ (ホ) は電子状態のダイナミクスが重要で QMD が必須である。

Fig. 3 は 4 種類の立場 (electronic, cluster, atomic, fluid) view について、カバーできる空間拡がり (ΔV) と、期待できるエネルギー値の精度 (ΔE) を区分する。一点鎖線の electronic view (el) は第一原理計算 (Coupled-Channel, MO, QMD) を用いて全電子に付いて $\Delta E < \text{meV}$ を目指す。実線の cluster view (cl) も同様の精度 $\Delta E \sim \text{meV}$ を、しかし外殻電子に付いて $\Delta V \sim (4 \text{ nm})^3$ の領域で求める。両者は共に非等方的な電荷分布を考慮するが、破線の atomic view (at) では等方分布した電子の寄与を原子間相互作用に繰り込み、(MC, MD, KMC), $\Delta V \sim (0.25 \mu\text{m})^3$ の領域で原子につき $\Delta E \sim \text{eV}$ を目指す。一方、入射粒子と相互作用する固体を粒子猫像でなく水力学的な連続媒質と見る二重線 fluid view (fl) は、 $\Delta V \sim \text{cm}^3$ の領域で $\Delta E \sim \text{eV}$ を目指す。従来の手法は、期待できる計算精度と扱える系のサイズとの間に負の相関がある点で共通している。しかし巨大クラスターにおける電子状態の理解の目的は Fig. 3 の右下の楕円で囲んだ clusterelectric effect にあり、実線から二重線につなぎ、 $\Delta V \sim \text{mm}^3$ の領域でなおかつ外殻電子につき $\Delta E \sim \text{meV}$ を要求するが、これは従来手法の限界を越える。

この限界をクリアする方策の一つは、空間粗視化による限界の先延ばしである⁵²⁾。セグメントと呼ぶ有限体積の個々について、情報を平均化 (一元化) して一つの情報単位として、その変化を追っていくという繰り込みである。

電子状態の変化を含む粗視化は容易ではないが、既存の非平衡 QMD³³⁾ か TDDFT³⁴⁾ を元に空間粗視化し、しかも構造相転移のトリガーを消さないような工夫を容れる必要がある。このような粗視化した第一原理的 QMD のアルゴリズムを、クラスター衝撃の課題に適用できるような方向で発展させることが早急に期待される。

4. ま と め

少数クラスターと物質の相互作用について等価速度スケールリングが必ずしも成立せず、全エネルギースケールが存在する場合もあることを指摘した。これは、クラスターの場合、エネルギー付与密度の考慮が重要なことを意味する。量子効果が重要なクラスターの電子状態については、物質との相互作用についても第一原理計算分子動力学が必要であるが、特に巨大クラスターについては計算サイズの限界から実行には無理がある。低速の巨大クラスターについては空間粗視化が必要であり、今後、粗視化した第一原理分子動力学の活用が期待される。

Fig. 3. (color online). The possibility and restriction for each algorithm in the present numerical calculations. The hatched zone is the specific region that is required for the Clusterelectric effect.

文 献

- 1) P. Sigmund : "Particle Penetration and Radiation Effects" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006).
- 2) S.T. Nakagawa : J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **52**, 224 (2009).
- 3) J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiøtt : K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat-Fys. Medd. **33**, no. 14 (1963).
- 4) <http://www.srim.org/>
- 5) P. Sigmund : Europ. Phys. J.D **47**, 45 (2008).
- 6) W. Harbich, C. Sieber, K.-H. Meiwes-Broer and C. Felix : Phys. Rev. B **76**, 104306 (2007).
- 7) J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram and G.H. Vineyard : Phys. Rev. **120**, 1229 (1960).
- 8) D.G. Pettifor : "From Exact to Approximate Theory : The Tight Binding Bond Model and Many-body Potentials", ed. by R.M. Nieminen et al. (Springer-Verlag, Berlin, 1990) pp. 64-84.
- 9) A. Caro and M. Victoria : Phys. Rev. A **40**, 2287 (1989).
- 10) L.A. Marqués, L. Pelaz and I. Santos : Phys. Rev. B **74**, 201201 (R) (2006).
- 11) J. Samela and K. Nordlund : Phys. Rev. B **76**, 125434 (2007).
- 12) S.T. Nakagawa : "Semiconductors and Semimetals" **45** (Academic Press, Boston, 1997) Chap. 3.
- 13) D.R. Cox and H.D. Miller : "The Theory of Stochastic Processes" (Methuen, London, 1965) pp. 6-7.
- 14) R. Car and M. Parrinello : Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 15) E.W. Becker, K. Bier and W. Henkes : Z. Phys. **146**, 333 (1956).
- 16) H.H. Andersen and H.L. Bay : J. Appl. Phys. **45**, 953 (1974).
- 17) W. Brandt, A. Ratkowski and R.H. Ritchie : Phys. Rev. Lett. **33**, 1325 (1974).
- 18) N. Hamamoto, S. Umisedo, T. Nagayama, M. Tanjo, S. Sakai, N. Nagai, T. Aoyama and Y. Nara : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **237**, 443 (2005).
- 19) S. Zimmermann and H.M. Urbassek : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **255**, 208 (2007).
- 20) M.H. Shapiro and T.A. Tombrello : Phys. Rev. Lett. **65**, 92 (1990).
- 21) H.H. Andersen, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Chaumont and H. Bernas : Phys. Rev. Lett. **80**, 5433 (1998).
- 22) H. Hsieh and R.S. Averback : Phys. Rev. B **42**, 5365 (1990).
- 23) K.L. Merkle and W. Jäger : Phil. Mag. **44**, 741 (1981).
- 24) G. Galli and F. Mauri : Phys. Rev. Lett. **73**, 3471 (1994).
- 25) U. Saalmann and R. Schmidt : Phys. Rev. Lett. **15**, 3213 (1998).
- 26) O. Sugino and Y. Miyamoto : Phys. Rev. B **59**, 2578 (1999).
- 27) S.M.M. Ramos, N. Bonardi, B. Canut and S. Della-Negra : Phys. Rev. B **57**, 189 (1998).
- 28) G. Bonfiglioli, A. Ferro and A. Mojoni : J. Appl. Phys. **32**, 2499 (1961).
- 29) P. Blaudeck, T. Frauenheim, H.-G. Busman and T. Lill : Phys. Rev. B **49**, 11409 (1994).
- 30) N.V. de Castro Faria, B. Farizon Mazuy, M. Farizon, M.J. Gaillard, G. Jalbert, S. Ouaskit, A. Clouvas and A. Katsanos : Phys. Rev. A **46**, R 3594 (1992).
- 31) A.M. Borisov, E.S. Mashkova and E.S. Parilis : Vacuum **66**, 145 (2002).
- 32) N.R. Arista, M.M. Jakas, G.H. Lantschner and J.C. Eckardt : Phys. Rev. A **34**, 5112 (1986).
- 33) Y. Yao, Z. Hargitai, M. Albert, R.G. Albridge, A.V. Barnes, J.M. Gilligan, B. Pratt Ferguson, G. Lüpke, V.D. Gordon, N.H. Tolk, J.C. Tully, G. Betz and W. Husinsky : Phys. Rev. Lett. **81**, 550 (1998).
- 34) P.G. Mezey : "Potential Energy Hypersurfaces" (Elsevier, Amsterdam, 1987) Chapter V. 2.
- 35) R. Kubo : J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
- 36) A. Heidenreich, J. Jortner and I. Last : PNAS **103**, 10589 (2006).
- 37) R. Dronskowski : "Computational Chemistry of Solid State Materials" (Wiley-VCH Verlag GmbH & CXo. KGaA, Darmstadt, 2005).
- 38) A.W. Castleman and P. Jena : PNAS **103**, 10554 (2006).
- 39) S.T. Nakagawa, I. Suzue, M. Itoh, M. Kageyama, Y. Mizuno and H.J. Whitlow : J. Nucl. Mater. **363-365**, 1289 (2007).
- 40) M. Boero : in "Atomic-scale Modeling of Nanosystems and Nanostructured Materials", ed. by C. Masobrio, H. Bulou and C. Goyhenex (Springer, Heidelberg, 2009) Chapter 3.
- 41) H. Haberland, M. Karrais, M. Mall and Y. Thumer : J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3266 (1992).
- 42) D. Fabris, Z. Wu and C.C. Fenselau : J. Mass Spectrom. **30**, 140 (1995).
- 43) P.-Y. Cheng, J. S. Baskin and A.H. Zewail : PNAS **103**, 10570 (2006).
- 44) P. Jena and A.W. Castleman : PNAS **103**, 10560 (2006).
- 45) S. Maruyama and Y. Shibuta : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **387**, 87 (2002).
- 46) C.E. Klotz : Z. Phys. D **5**, 83 (1987).
- 47) I. Schek and J. Jortner : J. Chem. Phys. **104**, 4337 (1996).
- 48) B. Gompf, R. Günther, G. Nick, R. Pecha and W. Eisenmenger : Phys. Rev. Lett. **79**, 1405 (1997).
- 49) F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, S. Louc, N. Gonçalves, M. Barbatti, H. Luna, G. Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P. Buchet, M. Carré and T.D. Märk : Phys. Rev. Lett. **86**, 4263 (2001).
- 50) C.R. Gebhardt, H. Schröder and K.L. Kompa : Nature **400**, 544 (1999).
- 51) Y. Matsumoto and K. Honma : Chem. Phys. Lett. **490**, 9 (2010).
- 52) 中川幸子 : 電気学会 論文誌 C (特集 [量子ビームによるナノバイオ科学と基盤技術]). **C 129**, 238 (2009).