

クラスターの蒸発に関する統計反応理論

— ～多谷ポテンシャル上での解離反応～ —

東京大学 総合文化研究科 藤井 幹也¹, 高塚 和夫

1 序

クラスターとは原子や分子が数個から数千個が集合した超微小粒子をさす。クラスターに特徴的なダイナミクスの1つに構造転移が連続的に起き、構造揺らぎが大きくなる事がある。つまり、クラスターは時間と共に常に形を変える。同種粒子からなるクラスターの構造転移ダイナミクス自体については、精力的に調べられ優れた理論も構築されている [1, 2]。そして、高エネルギー領域ではクラスターは構造転移のみではなく蒸発現象（クラスターからの原子、及び原子対の解離反応）も起こす。クラスターの解離反応の先行研究としては、Weerasinghe や Calvo 等による統計的速度論・生成物分布の研究がある [4, 5]。これらの研究は RRKM 理論に角運動量保存を取り込んだ Chesnavich の理論をクラスターに応用したもので、クラスターの特徴である構造揺らぎは考慮されていない。近年、RRKM 理論に角運動量保存を取り込む試みは Smith によりさらに発展させられたが [6]、彼等の主眼が構造転移を起こさない分子であるために、解離反応における構造揺らぎの問題は論じられていない。また、統計反応速度論により速度定数を計算するには状態密度の絶対値を求める必要がある。状態密度の計算方法は多く存在するが、それらは安定構造が1つのみの分子を対象としており、クラスターのように複数の準安定構造を持つ系の状態密度の絶対値を計算する方法は未構築であった。本研究はクラスターの蒸発過程のダイナミクスを調べ、クラスターの蒸発現象に於いては構造揺らぎを陽に取り入れる物理的必要性を明らかにし、上述の問題点を克服する統計的速度論及び状態密度の絶対値の計算方法を構築した。さらに数値計算によって、理論の妥当性を検証した。

2 クラスターの蒸発ダイナミクス

モースポテンシャルにより相互作用する同種粒子8個からなるクラスターの蒸発過程を古典力学により調べた（以下粒子 n 個のクラスターを M_n と表記する）。ハミルトニア

¹E-mail: futofuji@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

ンは、

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \left[\left(\frac{dx_i}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dy_i}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dz_i}{ds} \right)^2 \right] + \sum_{i < j} \left(e^{-2\rho_0(r_{ij}-1)} - 2e^{-\rho_0(r_{ij}-1)} \right). \quad (1)$$

である。各物理量は無次元化されており、 $(x_i, y_i, z_i), r_{ij}, s$ はそれぞれ、粒子 i のデカルト座標、粒子 i と j の粒子間距離、時間を表す。モースポテンシャルのパラメータ ρ_0 はアルゴンに対応する値を用いた ($\rho_0 = 6.0$)。M₈ の準安定構造は図 1 に示したように 8 つ存在する。M₈ からモノマー解離が起きた M₇ には準安定構造が 4 つ、ダイマー解離が起きた M₆ には 2 つ存在する。M₇ の準安定構造はエネルギーの低い構造から PBP, COCT, IST, SKEW と呼ばれ、M₆ の準安定構造は OCT, CTBT と呼ばれる。

古典軌道は初期配位を最安定構造、運動エネルギーを最安定構造のノーマルモードにランダムに分配し、各エネルギーについて 1000 本計算した。クラスターの構造転移ダイナミクスは全エネルギーにより 3 つに大別される。

- 低エネルギー領域 (固体類似相) : 1 つの準安定構造近傍で微小振動している。
- 中間エネルギー領域 (固液共存相) : 間欠的に構造転移を起こす。
- 高エネルギー領域 (液体類似相) : 連続的に構造転移を起こし、構造揺らぎが大きい。

液体類似相では構造転移反応のみでなく、蒸発現象として粒子単独の解離 (モノマー解離, M1 解離) 及び粒子対の解離 (ダイマー解離, M2 解離) が観測される。M₈ からのモノマー解離反応について、M₇ とモノマーの相対並進速度の動径方向成分が最後に 0 となる時刻から、M₇ とモノマーの相互作用がなくなるまでを解離過程とみなす。図 2 には解

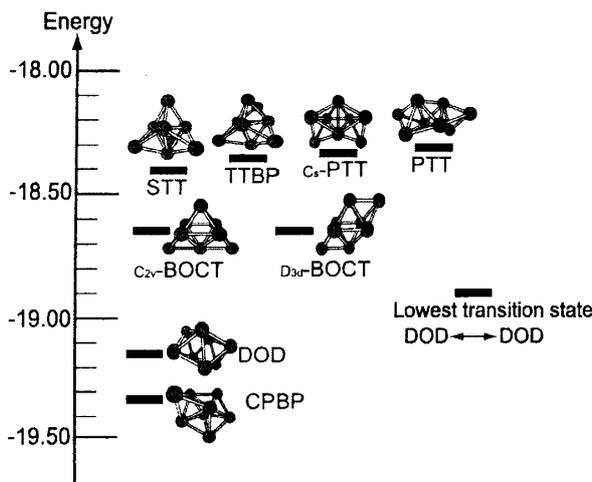


図 1: M₈ の局所安定構造。構造転移反応の遷移状態のうち、最もエネルギーの低いものも同時に描かれている。

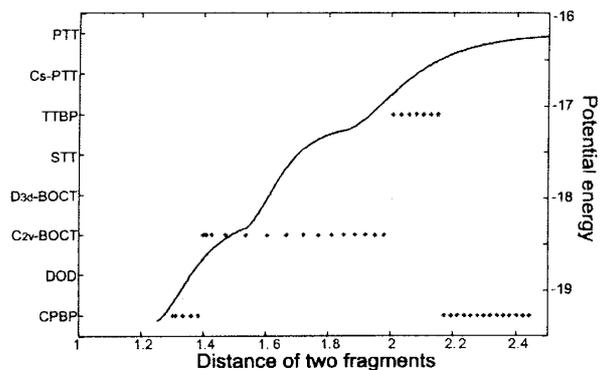


図 2: t_{in} 以後の M₈ の構造の時間変化。M₈ の最安定構造と M₇ の最安定構造をつなぐ反応座標も同時に描かれている。

離過程に於ける M_8 の構造の時間変化が描かれている。解離過程では時間と共に M_7 と M の重心間距離が大きくなり、その各途中に於ける M_8 の構造が黒点で表されている。図 2 からわかる通り、クラスターでは構造転移反応と解離反応が逐次的に進行するわけではない。つまり、解離反応に構造転移反応が同時に伴う。液体類似相のエネルギーが高い領域では、この現象は 1000 本の軌道のうち約 8 割で観測され、1 本の軌道の解離過程においても複数回の構造転移が起きる事も確認された。つまり、解離過程に於いてクラスターの構造は揺らいでいる。この構造揺らぎが伴う解離反応はクラスターの大きい特徴であるが、1 節で挙げた Chesnavich や Smith の理論は解離反応に伴う構造揺らぎについては論じておらず、この現象への単純な適用は難しい。より詳しく述べると、遷移状態付近で分子の振動と回転の分離を行い、回転状態密度を求める際に分子を剛体と近似する。しかし、クラスターは構造を変えながら蒸発するために剛体近似は意味を成さない。従って、クラスターからの解離反応では剛体近似を用いず（したがって、振動と回転の分離を行わず）、解離反応に伴うクラスターの構造揺らぎを陽に取り込む必要がある。

3 統計反応速度論

解離反応のダイナミクスでの考察をもとに構造揺らぎを陽に取り込んだ定式化を提案する。マイクロカノニカル速度定数の出発点は以下の式である。

$$k(E, \mathbf{P}, \mathbf{J}) = \frac{W(E, \mathbf{P}, \mathbf{J})}{\Omega(E, \mathbf{P}, \mathbf{J})}, \quad (2)$$

$$W(E, \mathbf{P}, \mathbf{J}) = \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \delta[H - E] \delta[\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i - \mathbf{P}] \delta[\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i - \mathbf{J}] \delta[r_{re} - r_{re}^\ddagger] \dot{r}_{re}, \quad (3)$$

$$\Omega(E, \mathbf{P}, \mathbf{J}) = \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \delta[H - E] \delta[\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i - \mathbf{P}] \delta[\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i - \mathbf{J}]. \quad (4)$$

Ω は生成系に対応する位相空間の体積、 W は生成系から反応系への流量を表す。ここで、 $E, \mathbf{P}, \mathbf{J}$ はそれぞれクラスターの全エネルギー、全運動量、全角運動量であり、 \mathbf{p}_i は各粒子の運動量である。 r_{re} は $M_7(M_6)$ と $M(M_2)$ の重心間距離を表し、反応座標である。 r_{re}^\ddagger は反応系と生成系を分割する dividing surface の位置をさだめ、本研究では $r_{re}^\ddagger = 2.3(2.7)$ とした。 δ はデルタ関数、 N は粒子数を表し、 $N = 8$ である。(3) 式と (4) 式にて振動と回転の分離を行わずに、運動量空間の積分を先に行うと (5) 式から (10) 式のように、配位空間の状態密度 Ω_c と運動量空間の状態密度 Ω_k (もしくは運動量空間の状態和 W_k) の畳み込みの形になる²。

$$W(E) = \int_0^E d\epsilon \Omega_c^\ddagger(\epsilon) W_k(E - \epsilon), \quad (5)$$

²(5) 式から (10) 式は簡単のために全運動量 \mathbf{P} と全角運動量 \mathbf{J} が $\mathbf{0}$ の場合を書いてあるが、同様の計算は任意の \mathbf{P}, \mathbf{J} について可能である。

$$\Omega(E) = \int_0^E d\epsilon \Omega_c(\epsilon) \Omega_k(E - \epsilon), \quad (6)$$

$$\Omega_c(\epsilon) = \frac{1}{N^{3/2}} \int \prod_{i=1}^{N-1} d\mathbf{r}_i \frac{\delta[\epsilon - V(\{\mathbf{r}_i\})]}{\sqrt{\det I_c(\{\mathbf{r}_i\})}}, \quad (7)$$

$$\Omega_c^\ddagger(\epsilon) = \frac{1}{N^{3/2}} \int \prod_{i=1}^{N-1} \frac{d\mathbf{r}_i}{\sqrt{\det I_c(\{\mathbf{r}_i\})}} \delta[r_{re} - r_{re}^\ddagger] \delta[\epsilon - V(\{\mathbf{r}_i\})], \quad (8)$$

$$\Omega_k(E - \epsilon) = \frac{(2\pi)^{\frac{s}{2}}}{\Gamma(\frac{s}{2})} (E - \epsilon)^{\frac{s-2}{2}}, \quad (9)$$

$$W_k(E - \epsilon) = \frac{(2\pi)^{\frac{s-1}{2}}}{\Gamma(\frac{s+1}{2})} (E - \epsilon)^{\frac{s-1}{2}}, \quad (10)$$

ここで ϵ, I_c はそれぞれポテンシャルエネルギー、慣性テンソルを表す。(7) 式や (8) 式では、 V と I_c がクラスターの配位に陽に依存する形で現れており、クラスターの構造によって異なる値をとる。従って、構造の揺らぎを陽に取り込んでいる。運動量空間の状態密度 Ω_k と状態和 W_k は解析的に求められているので、配位空間の状態密度 $\Omega_c, \Omega_c^\ddagger$ の絶対値を数値的に計算すれば構造揺らぎの効果を取り入れた反応速度定数の絶対値が計算できる。

4 計算方法

配位空間の状態密度 Ω_c の絶対値の数値的評価について提案する。 Ω_c^\ddagger も同様の方法で計算可能である。(7) 式の積分を次式のように和で近似する。

$$\Omega_c(\epsilon) \simeq \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{l \in S_l} \eta \frac{\Delta[\epsilon - V(l)]}{\sqrt{\det I_c(l)}}. \quad (11)$$

ここで、 S_l はランダムサンプリングで生成した配位の集合、 l はある配位を表す。デルタ関数は幅の狭い矩形関数 Δ と近似している。 η は1つの配位の重み（体積要素）を表し、 η を求めれば、 Ω_c の絶対値が計算可能である。 η の評価には、クラスターを構成する粒子 i と j の配位空間の状態密度 Ω_c^{ij} を利用する。

$$\Omega_c^{ij}(\epsilon_{ij}) = \int \mathbf{r}_{ij} \delta[\epsilon_{ij} - V(\mathbf{r}_{ij})]. \quad (12)$$

ϵ_{ij} は粒子 i と j 間のポテンシャルエネルギーである。 Ω_c^{ij} は解析的に評価できる。(11) と同様の近似を Ω_c^{ij} に行い、解析解と比較すれば、 η を求める事が出来る。具体的には以下の式で計算できる。

$$\eta = \frac{\prod_{i=2}^N \Omega_c^{1i}(\epsilon_{1i})}{\sum_{l \in S_l} \{\prod_{j=2}^N \Delta[\epsilon_{1j} - V(r_{1j})]\}}, \quad (13)$$

η を用いて配位空間の状態密度 $\Omega_c, \Omega_c^\ddagger$ が求まり、各エネルギーに対して反応速度定数の絶対値が求まる。

上述の統計速度論及び計算方法で求めた反応速度定数とダイナミクスの結果の比較をモノマー解離, ダイマー解離の両者について図3にまとめた. 絶対値について定数倍のずれがあるものの, 相対値については非常によくダイナミクスの結果を再現しており, 統計論および計算方法の妥当性が確認できる.

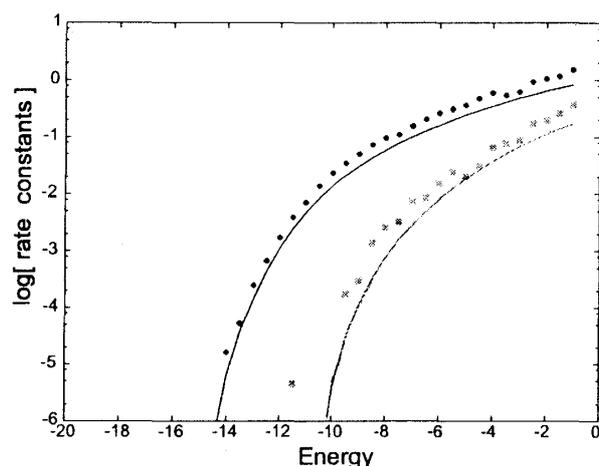


図3: 反応速度定数. 実線は統計論, 点はダイナミクスの結果である. 黒色がモノマー解離, 灰色がダイマー解離の結果.

5 結び

本研究はクラスターの蒸発に関する研究を行った. ダイナミクスの解析からクラスターの解離反応には構造揺らぎが伴う事を見出した. そして, 構造揺らぎを伴う解離反応を扱える統計速度論と複数の準安定構造をもつ系の位相空間体積(状態密度)の計算方法の構築を行った. さらに数値計算によって, モノマー解離, ダイマー解離について理論の妥当性を検証した. ダイマー解離は冒頭で述べた先行研究では取り扱いが難しかったが, 本研究の方法では非常に簡便に計算が可能である. また, 本定式化はクラスターの角運動量保存も厳密に取り込んであるため, 気相中の原子クラスターのみでなく分子クラスターの蒸発現象にも広く適用可能である.

参考文献

- [1] R. S. Berry, Chem. Rev. **93** (1993), 2379.
- [2] K. Takatsuka, Adv. Chem. Phys., Part B **130** (2005), 25.
- [3] W. J. Chesnavich and M. T. Bowers, J. Chem. Phys. **66** (1977), 2306.
- [4] S. Weerasinghe and F. G. Amar, J. Chem. Phys. **98** (1993), 4967.
- [5] F. Calvo and P. Parneix, J. Chem. Phys. **119** (2003), 256.
- [6] X. Yang and K. Liu, "MODERN TRENDS IN CHEMICAL REACTION DYNAMICS", World Scientific, (2004), 291.