

レナード・ジョンス型ポテンシャル粒子のマジックナンバー クラスター生成に関する分子動力学シミュレーション

〒305 茨城県つくば市東1丁目1-4

工業技術院 産業技術融合領域研究所

クラスターサイエンスグループ

池庄司 民夫

1. はじめに

種々の分子／原子のクラスターの生成が報告されているが[1]、クラスターの一般的な生成方法としては、レーザアブレーションなどにより対象原子特に金属原子などの高温蒸気を作り、それを希ガスにより冷却する方法、あるいは蒸気圧の高い原子をそのガスあるいは希ガスとの混合物として超音速ジェットで真空中に噴き出して冷却する方法の2種類がある。いずれも、対象原子は互いにあるいは希ガスとの衝突を繰り返して冷却され、クラスターの核が生成する。さらに、原子あるいはクラスターとの衝突を通してそのサイズは大きくなる。生成したクラスターは蒸発により、小さくなることもある。最後に、真空系に導かれ事実上衝突のない状態となって、イオン化され質量分析される。このような過程を経て、特定のサイズが特異的に多く観測されるマジックナンバーが出現する。一般的に、マジックナンバーはその特定のクラスターサイズの安定性で説明されることが多いが、最終的にクラスターが存在する状態は平衡状態ではない。生成したクラスターが原子あるいはクラスターと衝突することがあれば、一般的にはそれらは融合しさらにサイズの大きなクラスターになる。そのためのエネルギー障壁は特にワンデルワールスクラスターではないか、あってもわずかである。このような過程は、原子核の融合過程より、宇宙での分子生成・ちりの集合という過程に類似しているかもしれない。

電子的な安定状態の特異構造として、電子の閉核構造に対応して 8, 20, 40などのマジックナンバーがある[2]。これは量子論的な性質であり、原子核の場合と共通する性質であるが、クラスターの場合、古典的な結晶に似た幾何学的なエネルギーの安定性も知られている[3]。すなわち、図1aのように、正20面体構造(icosahedron)に対応して13、さらにその外側に原子が1層ならんで55、さらに多くの層ができて147、309、...などのmulti-layer icosahedra である。これらも殻構造といわれる。いずれの場合も完全なshell構造だけでなく、sub shell 構造によるマジックナンバーも知られている。幾何学的安定性では、図1bに示すようにicosahedronがいくつかの原子を共有しつつ2個集まった19、3個集まった23、4個集まった26などのpoly-icosahedraによるマジックナンバーもある。

これまで、クラスターに関する多くの研究は、実験であっても理論計算であっても生成したクラスターの構造・サイズについてであった。最終的に観測しているクラスターは平衡状態にないのであるから、その構造・サイズは当然そのクラスターの生成過程の影響が大きいはずである。例えば、クラスターの生成過程では、光などの外部場との相互作用は一般にないから、エネルギーのやりとりは衝突・蒸発を通してだけであり、このような状

況のなかでどのようにしてマジックナンバーが生成するのであろうか？。非常に対象性のよい構造はエントロピー的には生成しにくく、単純に理論的計算で安定であるから多く生成するとはいえないことも考えられる。また、生成するクラスターが同じ原子数であっても単一の構造でなく、多くのisomerの混合物である可能性も大きい。それでもマジックナンバーはできるであろうか？。一般に実験的にはイオン化した状態を見ているが、中性のクラスターでもマジックナンバーはあるのか？。マジックナンバーができてからイオン化しているのか、あるいはイオン化の過程でマジックナンバーができるのか？。isomerの集合体としてどのような平均的な性質／構造を持つのか？。構造／サイズによりクラスターの成長に違いはあるのか？

このような疑問に実験的に答えることは非常に困難であり、計算機シミュレーションが有効である。クラスターの生成は平衡状態で起こるのではなく、時間的に変化する系であるから、時間発展を追いかける瞬間で系を止めて解析することが必要であり、分子動力学が最適である[4, 5]。この際、クラスターは冷却過程のなかで生成するのであるから、実験方法をうまくシミュレートする温度制御方法を見つける必要がある。

2. 計算方法

Lennard-Jones (L-J)ポテンシャルの粒子65,536個を個数濃度 $0.0149/\sigma^3$ で単位セルに入れ(Arの場合、室温150気圧に相当する)、周期境界条件のもと、時間ステップ0.01で古典分子動力学計算を行った(単位は、L-Jポテンシャルの ϵ と σ で無次元化してある)。系の温度1.0でアニールした後、温度(その意味は次の項で述べる)を時間1000で0まで下げてクラスターを生成させた。Ar原子の場合は、 $T=1$ は119.8 K、 $t=1$ は2.161 psに相当する。L-Jポテンシャル(U_{ij})は、スイッチング関数(F_{switch})を用いてカットオフ 6.0σ でゼロになるようにした[6]。

$$U_{ij} = 4\epsilon \{ (r_{ij}/\sigma)^{-12} - (r_{ij}/\sigma)^{-6} \} F_{switch}, \quad F_{switch} = \{ 1 / (1 + (r_{ij}/5.5\sigma)^{24}) \} \quad (1)$$

クラスターは、距離 2.0σ 以内にある原子の集団として定義した。その内部温度、 T_{inn} は、質量中心からみた各原子の運動エネルギーで定義した。

$$T_{inn} = (2/3(n-1)) (m/2) \sum_i^n (v_i - \Sigma v_i/n)^2 / k_B \quad (2)$$

ここで、 m は原子の質量、 v_i は原子 i の速度、 k_B はBoltzmann定数、 n はクラスター内の原子数である。

3. いかにシミュレーションするか — 計算結果と考察 —

3.1 Nosé-Hoover's thermostat

分子動力学で温度を制御する方法としては、Nosé-Hooverの温度浴[7]がよく知られているが、これは結局は速度のスケーリングで温度を制御している。しかし、ガス状態で衝突と蒸発しかない系で速度のスケーリングというのは物理的にどのような意味をもつのか不明である。クラスターが生成するとクラスターの内部温度は上昇するので、この温度浴で温度を制御すると、それを抑えるようにすべての原子の速度をスケーリングする。クラスター全体としての並進の速度はクラスター化でも大きくならないのに速度のスケーリング

を行うので、図2のようにクラスターの並進の温度が急速にゼロに近づく。

3.2 Anderson's thermostat – ガス冷却

希ガスによる冷却では、高温の金属原子が低温の希ガス原子と衝突して冷却されるのであり、金属－希ガス原子間のポテンシャルはほとんど反発力である（少なくとも金属－金属のポテンシャルと比較して）。そこで、希ガス原子を温度の低い反発力のみを持つ粒子として系内にいれて時間発展を見ることも可能であるが[4]、反発力の粒子を多く入れないと系の温度が十分には下がらない。そこで、金属原子と希ガス原子の衝突を、剛体原子同士の衝突すなわち運動量交換の衝突に単純化する。さらに、衝突はランダムに起こるのであるから実際に希ガス原子を存在させるのではなく、ランダムに金属原子を選び出しその速度を設定したい温度のBoltzmann分布の速度に瞬間的に置き換える。このようにして、衝突による温度制御が可能であろう。これは結局、Andersonの温度浴[8]といわれているものと同じである。このようにすると、クラスターの内部温度と並進の温度は同じように、変化する。

3.3 Nosé-Hoover と Anderson's thermostats によるクラスターのサイズ分布

Nosé-HooverとAndersonの温度浴のいずれを使っても最終的にはすべての温度がほぼゼロの状態にできる。クラスターのサイズ分布の時間経変化をAndersonの温度浴の場合（14回の独立なrunの平均）を例に図3に示したが、いずれの熱浴でもマジックナンバーのピークは現われない。しかし、 $T=0$ まで冷却した時、サイズ13のクラスターの78%はicosahedronであった。温度が高い時（ $T>0.5$ 、 $t<500$ ）には、非常に短寿命のクラスターが生成し、サイズが時間的に変化しているので、サイズ分布はスムーズである。低温になるとクラスターサイズの変化は少なく、大きなクラスターではその絶対量も少ないので、サイズ分布にばらつきが大きくなり、見かけ上ノイズが大きくなる。

3.4 並進温度の制御およびそれによるサイズ分布 – 超音速ジェット

超音速ジェットによる冷却では、混合気体の場合は、溶質原子の冷却は溶媒原子による冷却であるから、Andersonの熱浴が使えるであろう。しかし、単成分のガスの場合は、その冷却機構を詳しく検討する必要がある。超音速ジェットでは、室温で高圧の希ガスを真空中にノズルから噴き出すのであるが、このとき希ガス原子は衝突を繰り返して絶対速度がそろった、すなわち相対速度が小さい流れになる。絶対速度は小さくならないが、どの原子から見ても周りの原子の並進速度は小さくなるので、これで系は冷却されたことになる。ここでは、クラスターの内部温度をあらわに冷却する機構はなく、振動温度が十分には冷却されずに、回転温度より高くなることもよくある。相対速度が小さくなる過程を忠実にシミュレーションすることは、非常に大規模な計算になり、2次元運動の計算なら可能であろうが、通常の3次元の構造をつくるようなクラスター化の計算は不可能である。そこで、クラスターの内部運動については全く制御せずに、クラスター全体としての並進運動の速度をスケールリングすることで、超音速ジェットをシミュレーションする。すなわち、並進温度の制御をおこなう。並進速度を完全にゼロになるまで制御しても、図4（ $t=0$ ）のように内部温度は十分に高い。それゆえ、さらに蒸発が起こる。実際には蒸発しつつ衝突も起こるのであるが、シミュレーションでは蒸発のみの効果を見るために、並進速度を完全にゼロにしたあと、生成したクラスターを系内から取り出し、個々のクラスター

を孤立系にして長時間エネルギー一定の分子動力学計算をした。4回の独立なrunを行ったがその平均は、図4のように各クラスターの内部温度は、蒸発により小さくなった。また、サイズ分布については図5に示すように、蒸発の $t=0$ ではスムーズなサイズ分布をしていたのが、 $t=4000$ では、13、20、25にピークが生じる。20のピークは、 $t \geq 8000$ では、19に移動する。25のピークは、 $t=8000$ で24に移動し、最後には23に移動する。 $t=24000$ では26にも小さなピークが生じる。このような13、19、23、26の各サイズは、icosahedronがそれぞれ1、2、3、4個集まったpoly-icosahedraによるマジックナンバーに相当する。しかし、生成したクラスターすべてがこのような構造をしているのではなく、それぞれ85%、44%、34%、23%が図1 a, bに示したような対象性の良いエネルギーの低い構造であり、多くのisomerの集合である。サイズが14のクラスターでは、98%がicosahedronの表面に1個の原子が付いた最安定構造である。

図4ではさらに興味あることとして、サイズ13のクラスターの内部温度が他のクラスターより明らかに高いことが読み取れる。サイズ19もわずかに内部温度が高いが、23と26では明確でない。マジックナンバークラスターは、その高い対象性から高い温度でも蒸発しにくいことすなわち安定であることがわかる。

3.5 生成方法で生成物は異なるか？

図6に各クラスターサイズの動径分布関数を示す。サイズ13付近のクラスターにはicosahedronに基づく鋭いピークが $r \approx 1.1$ に2本ある（中心原子と周囲の原子12個の間の距離、および周囲の原子12個同士の距離に対応している）。 r が大きくなると、構造が明確でなくなるが、Andersonの熱浴では、次に完全に閉じた殻構造である55付近でまた鋭いピークが生じる。しかし、図1 a に示したような完全なmultilayer icosahedra は168例中に生成していなかった。このようにいわゆるマジックナンバーといわれているサイズでは、それが多くのisomerの集合であっても、その平均的な構造はマジックナンバーの最安定構造に似てくる。このようなことは、13、19、23、26の平均的な外観上の形についてもあてはまるのが、別の解析でわかった。

完全に異なる生成物を与える例として、サイズ6のクラスターがある。Andersonの熱浴では、図7 a のような正8面体構造が67%できるが、蒸発過程では、 $t=12000$ で81% が図7 b のような正4面体構造の集合である。両方とも、 $r \approx 1$ にある原子ペアの数は12で同じであるが、エネルギー的には正8面体構造がやや安定である。動径分布関数についても、蒸発過程では温度ゼロにquenchしても55付近にするどいピークは生じない。このようなサイズ6、55での構造の相違は、生成したクラスターの温度の違いで説明できるかもしれないが、詳細は反応性などとあわせて検討中である。

4. まとめ

ここで扱ったようなワンドルワールスクラスターでは全エネルギーばかりでなく、原子1個当たりのポテンシャルエネルギーをみても、大きいクラスターほど低い値である。マジックナンバーであっても、その差は小さい。このような中性クラスターでもマジックナンバーが蒸発過程で形成されることがわかった。ここで述べたAndersonの熱浴と並進温度の制御+蒸発は2種類の実験的なクラスター生成方法に対応している。分子動力学とし

ては大きな系、ゆっくりした冷却速度、長時間の計算であるが、実際はこれより何桁か遅い。Andersonの熱浴の場合も希薄なガスでより冷却速度を遅くすれば蒸発過程も含まれてくるので、マジックナンバーがあらわれるであろう。また、マジックナンバーのサイズのクラスターはisomerの集合体であっても、その平均の構造・形はそのサイズの最安定構造に類似している。

金属クラスターの生成については電子状態を考慮した量子力学計算を含む（あるいは電子状態をよく反映したポテンシャルによる）分子動力的取り扱いが必要である。

謝辞

計算には、工業技術院情報計算センターのCRAY C916および、東北大学金属材料研究所のHITAC S-3800/480を用いた。本研究は東北大学金属材料研究所の川添良幸教授、東北日立ソフトウェアの橋祐一氏、ノルウェー工科大学の Bjørn Hafskjold 教授との共同研究であり[9]、謝意を表わす。

参考文献

- [1] "Clusters of Atoms and Molecules I", ed. H. Haberland, (Springler-Verlag, Berlin Heidelberg 1994) and "Clusters of Atoms and Molecules II", ed. H. Haberland and R.S. Berry, (Springler-Verlag, Berlin Heidelberg 1995)
- [2] ex. W. Knight, W.A. de Heer, W.A. Saunders, *Z. Phys.*, **D3**, 109 (1986).
- [3] ex. F. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. Trchet, *Adv. Chem. Phys.*, **70**, (part II) 45 (1988).
- [4] T. Ikeshoji, *The Science Reports of The Research Institutes Tohoku University*, **A39**, 77 (1994).
- [5] T. Ikeshoji, *Surf. Rev. Lett.*, (in press).
- [6] T. Ikeshoji and B. Hafskjold, *Molec. Phys.*, **81**, 251 (1994).
- [7] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511 (1984) and W.G. Hoover, *Phys. Rev.*, **A31**, 1695 (1985).
- [8] H.C. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384 (1980).
- [9] T. Ikeshoji, B.Hafskjold, Y.Hashi, and Y.Kawazoe (to be submitted).

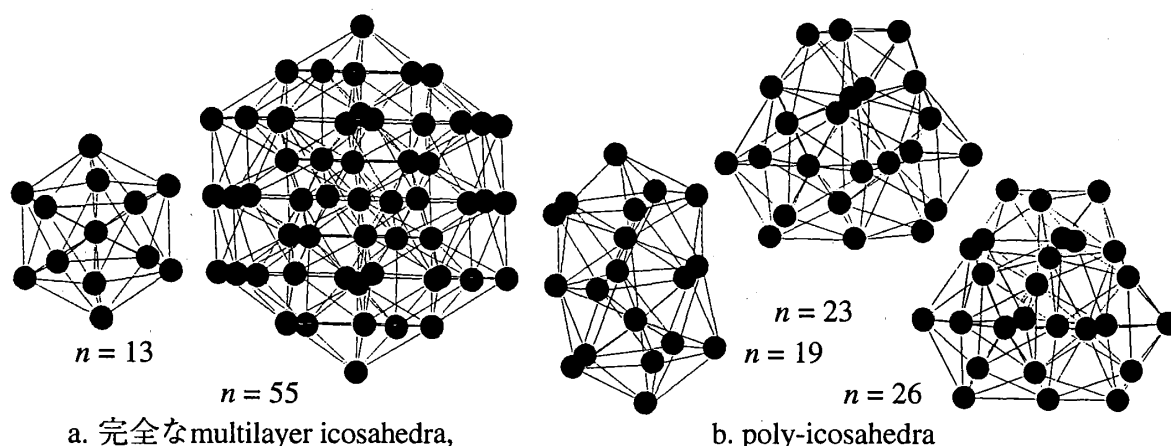


図1 マジックナンバークラスターの最安定構造

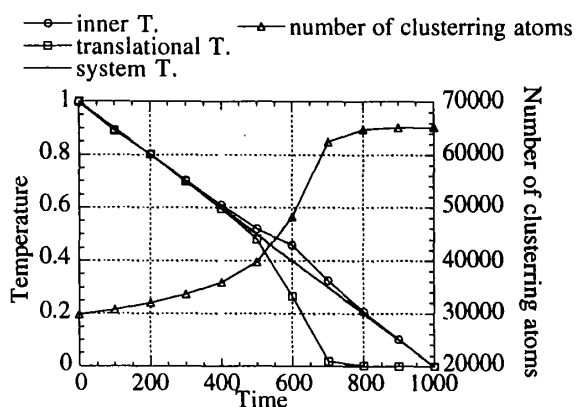


図2 Nosé-Hoover熱浴による冷却中の温度およびクラスター化した原子の数の変化

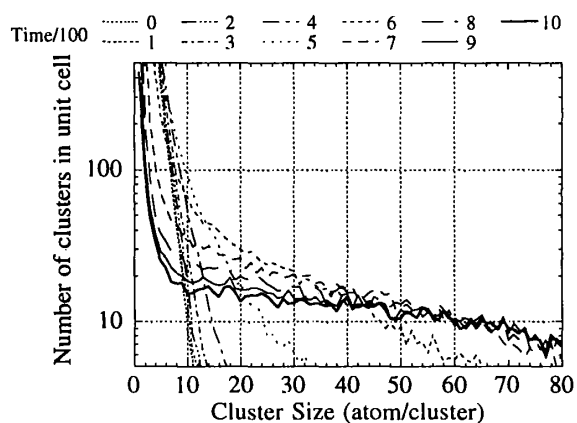


図3 Anderson熱浴による温度制御でのクラスターサイズ分布

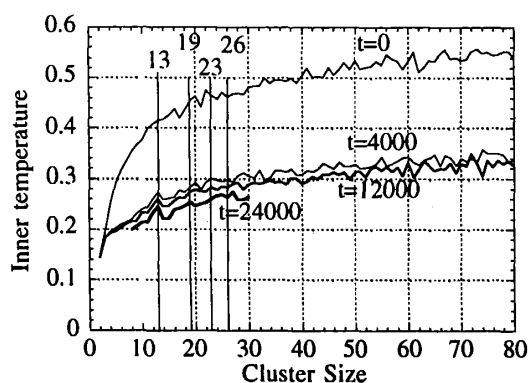


図4 蒸発過程の時刻 t でのクラスターの内部温度

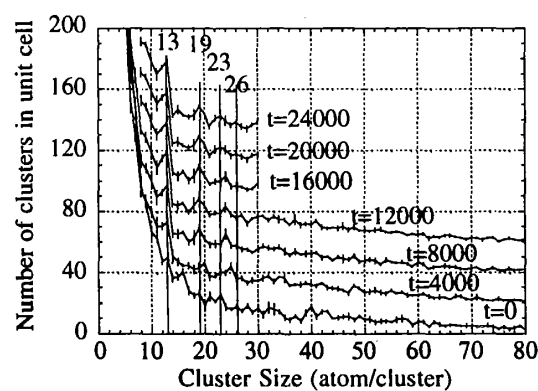


図5 蒸発過程の時刻 t でのクラスターサイズ分布
(各時刻でy軸は20ずつずらしてある)

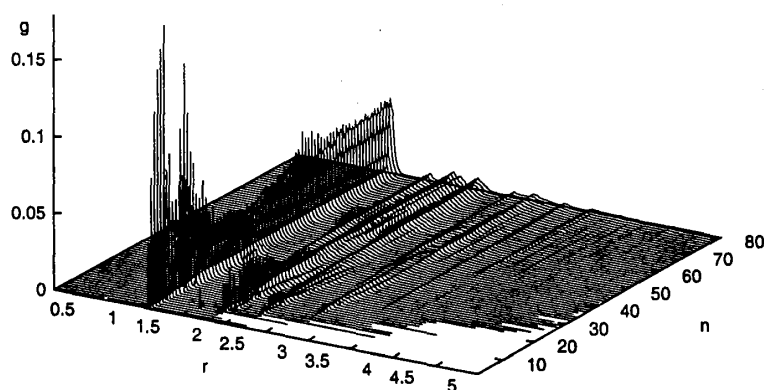
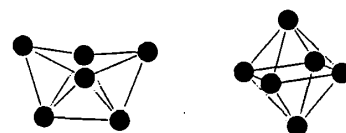


図6 Anderson熱浴による温度制御での最終生成クラスターの各サイズ n の動径分布関数



a. octahedron, b. polytetrahedra
図7 サイズ6のクラスター構造