

4E06 アルゴンクラスターの蒸発ダイナミクスと統計論

東京大学大学院総合文化研究科 ○藤井 幹也, 高塚 和夫

【序】

アルゴンクラスターは各原子がファンデアワールス力のみによって弱く集合した非常に簡単な系であるが、構造異性体を複数持ち、それら構造異性体間をつなぐ反応経路も複数存在しており、高エネルギー多チャンネルの化学反応の典型例として注目されている。特に、構成原子数が数個でも融解現象をしめすため、分子のダイナミクスから固液相転移のメカニズムを明らかにするプロトタイプとして盛んに研究されてきた（相転移の分子論[1]）。

また、近年実験技術の発展により、クラスターの固液相転移が実際に観測されるようになった[2]。そこでは、解離現象を用いてクラスターの温度・比熱といった固液相転移を示す物理量を観測するため両者の関係の理解が非常に重要となってきた。

【数値計算】

・解離反応動力学

本研究は Ar_8 クラスターの蒸発現象（解離反応）に関する研究を行った。 Ar_8 クラスターには構造異性体が8つ、モノマー解離後である Ar_7 には構造異性体は4つ存在し（図1）、それぞれの構造異性体間を結ぶ解離反応チャンネルも複数存在する（図2）。そして、古典分子動力学計算の結果、解離反応は複数の反応経路間を遷移しつつ、つまり、解離反応は構造転移反応を伴いながら進行するといった興味深い特徴がわかった（図2）。

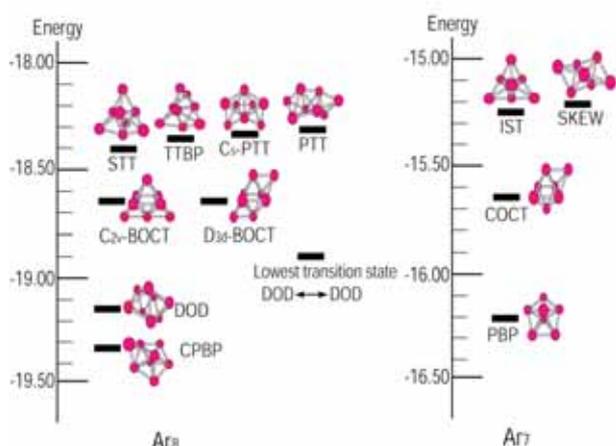


図1： Ar_8 及び Ar_7 の構造異性体

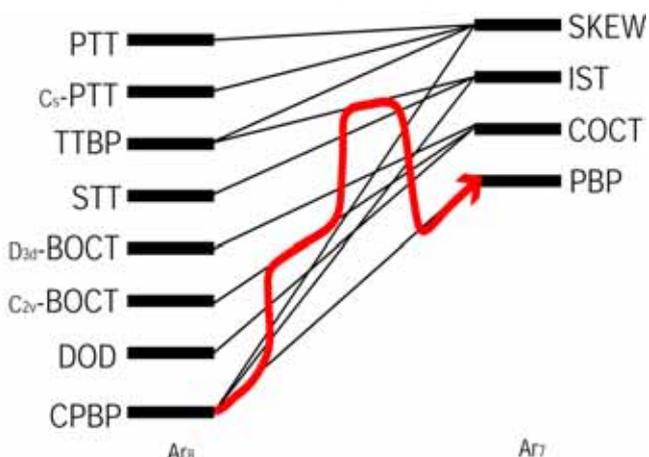


図2： Ar_8 と Ar_7 の各構造異性体をつなぐ反応チャンネル（黒実線）。解離ダイナミクスの典型例。複数の反応チャンネルを遷移しながら解離している（赤実線）。

・統計論

上述の特徴は RRKM 理論等の従来の統計速度論では考慮することができず, 統計速度定数が予測できない. そこで我々は分子が自身の形を変形しながら進行する解離反応の速度定数を予測する新しい統計論を定式化した. 我々の理論は調和振動子近似を用いた RRKM 理論と比べ古典分子動力学計算の結果を精度良く再現した(図3). この研究を通してこの特徴がアルゴンクラスターにおける解離反応の速度定数を予測する際には非常に重要であると明らかになった. この理論と同時に我々は複数の構造異性体を持つ分子の古典状態密度の絶対値の計算手法も新たに構築し, 速度定数の絶対値までが予測可能となった[3].

本理論は解離反応における運動エネルギー放出分布の予測も可能であり, ある近似のもとで, その分布から解離反応後のクラスターの温度及び比熱が解離反応前のエネルギーと関係付けられるとわかった. その関係により算定したクラスターの比熱を算定したものを図4に示した. 図4にはマイクロカノニカルモンテカルロ法によるクラスターの比熱も同時に図示しており, 両者の固液相転移を示すピークが定性的に一致している事から, 解離反応を用いて固液相転移の判定が有意に可能な事が示された. さらに, 本理論は解離生成物の温度分布等の考察も可能であり, クラスターの蒸発現象(解離反応)から融解現象を探る新たな指針となる[4]. 当日は上述の内容について詳細を発表する.

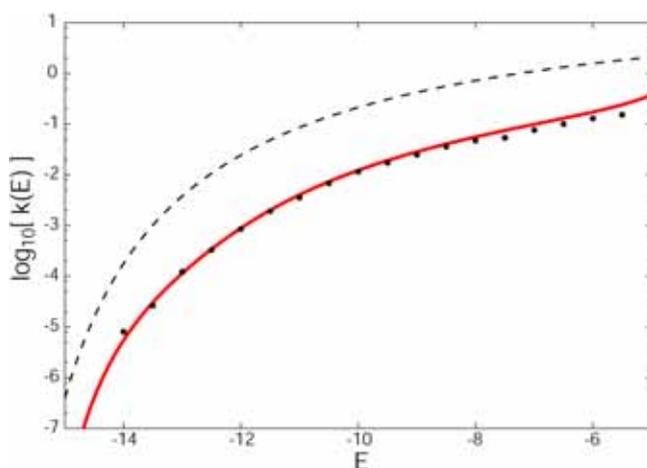


図3：速度定数．分子動力学計算(黒点), 本理論(赤実線), 調和振動子近似を用いた RRKM 理論(黒点線)．

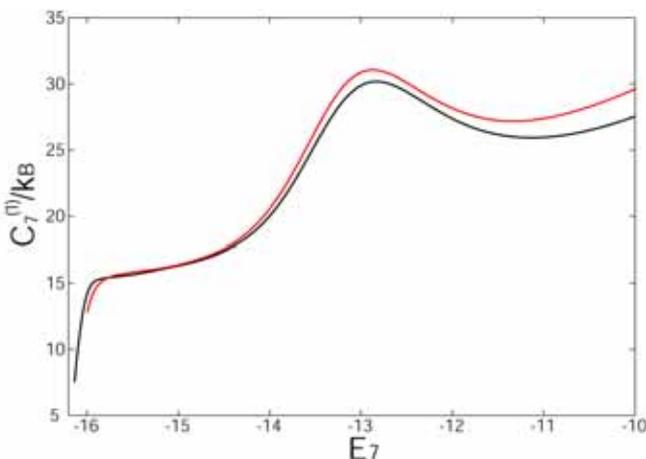


図4：比熱．解離反応から算定(赤)．マイクロカノニカル MC 法(黒)

参考文献

- [1] K. Takatsuka, *Adv. Chem. Phys.* Part B 130, 25 (2005).
- [2] M. Schmidt, R. Kusche, B. V. Issendorff, and H. Haberland, *Nature* 393, 238 (1998).
- [3] M. Fujii and K. Takatsuka, *J. Phys. Chem.* 111, 1389 (2007).
- [4] M. Fujii and K. Takatsuka, (in submitted)