

4P128

対称性からみた原子クラスターのモード間エネルギー移動と反応機構 (早大基幹理工) 岡 右里恵, 柳尾 朋洋

Symmetry Dependence of Vibrational Energy Transfer and the Mechanisms for Structural Transitions of Atomic Clusters

(School of Fundamental Science and Engineering, Waseda Univ.) Yurie Oka, Tomohiro Yanao

【はじめに】 原子分子集合系の自己組織化や集団運動の仕組みを理解することは、現代の分子科学における重要な課題である。一般に、原子分子集合系の集団運動は、非線形性、非平衡性が強く、また高次元であるため、従来の振動モード解析法を適用する上でいくつかの困難を有する。例えば、構造変化を伴うような大振幅の集団運動においては、モード間の強い非線形結合のため、従来の基準振動解析の適用は困難である。また、従来の基準振動解析では、Eckart フレーム[1]を用いて振動と回転の相互作用 (Coriolis 相互作用) [2]を近似的に無視するが、実は、この種の相互作用は大振幅運動においては無視できない重要な役割を果たしている可能性がある。

そこで本研究では、超球座標の手法[3]をもとに、超球モード解析[4]と呼ぶ新たなモード解析法を発展させ応用する。超球モード解析の利点は、系の質量分布の変化に注目することで、系の構造変化を少数の集団変数の運動に縮約できる可能性がある点にある。また、超球モード解析では、Eckart フレームではなく慣性主軸フレームを用いるため、系の変形と回転の相互作用の効果を近似せずに正しく扱うことができる。本発表では、ナノ秩序構造体のプロトタイプとしてしばしば用いられる 6~13 原子の Lennard-Jones クラスター (以下 Ar クラスターと呼ぶ) の構造転移運動を取り上げ、その力学的機構を探求する。特に、系の自発的な構造変化の引き金を引く分子内エネルギー移動過程と、構造変化の動的な駆動力の役割に焦点を合わせる。

【超球モード解析】 超球モード解析においては、 n 体系がもつ $3n - 6$ 個の変形(振動)の自由度は、3つの回転半径モード、3つの振りモード、および $3n - 12$ 個のずりモードによって記述される。例として、PBP と呼ばれる Ar_7 クラスターの1つの局所平衡構造の近傍における上述の3種類のモードを図1に示した。3つの回転半径モードは、系の瞬間的な3本の慣性主軸の方向への質量の伸縮運動を表し、各回転半径モードに対応する回転半径を大きい順に a_1, a_2, a_3 と表す。また、3つの振りモードの角速度を ω_{ij} ($ij = 12, 23, 31$) とし、 $3n - 12$ 個のずりモードの角速度を γ_{ik} ($i = 1, 2, 3, k = 4, \dots, n - 1$) と表す。図2に全エネルギー一定、全角運動量ゼロの Ar_7 クラスターが PBP から COCT と呼ばれる構造へと変化する際の3つの回転半径 a_1, a_2, a_3 の時間変化を示す。図2より、回転半径は系の質量分布の対称性の変化に応じて値を大きく変える集団変数の役割を果たしていることが窺える。実際、構造変化がまさに発生している時間帯(図2の2本の点線で挟まれた時間帯)において、クラスター内の全モードへの運動エネルギーの分布を解析すると、 a_2 モードと a_3 モードが他の多くのモードに比べて特に大きな運動エネルギーをもって支配的な役割を果たしていることが分かった。これは、図2に見るように、PBP と COCT の間の構造変化においては2つの回転半径 a_2, a_3 が特に大きく変化することと対応している。

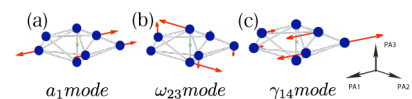


図1: Ar_7 クラスターの PBP 構造近傍における (a) 回転半径モード a_1 , (b) 振りモード ω_{23} , (c) ずりモード γ_{14} の例。

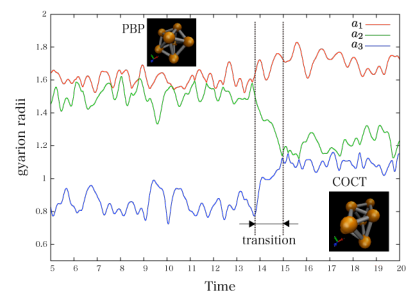


図2: Ar_7 クラスターの PBP 構造から COCT 構造への構造転移における3つの回転半径 a_i ($i = 1, 2, 3$) の時間変化。

【構造転移の力学的機構】 では、回転半径 a_2 , a_3 にエネルギーを注入し、系の構造変化を引き起こす駆動力は何であろうか？この問いに答えるには、回転半径に作用する力を解析することが有効である。一般に、 n 体系の 3 つの回転半径 a_1, a_2, a_3 に対する Euler-Lagrange 方程式は、

$$\frac{d^2 a_i}{dt^2} = \Gamma_{ij} \omega_{ij}^2 + \Gamma_{ik} \omega_{ik}^2 + a_i \sum_{m=4}^{n-1} \gamma_{im}^2 - \frac{\partial V}{\partial a_i}, \quad (i, j, k) = (1, 2, 3), (2, 3, 1), (3, 1, 2)$$

の形となる ($\omega_{ij} = -\omega_{ji}$)。ここで、右辺第 4 項は、原子間相互作用のポテンシャルに起因する通常のポテンシャル力である。一方、右辺第 1 項、第 2 項は振りモード ω_{ij} , ω_{ik} に起因して回転半径に作用する「振りの遠心力」を表す。 Γ_{ij} は a_i と a_j に依存する係数である。一方、右辺第 3 項の和に含まれる各項は、ずりモード γ_{im} に起因して回転半径に作用する「ずりの遠心力」である。これら 2 種類の遠心力は系の振りおよびずり運動に起因する内部遠心力であり、角運動量に起因して生じる通常の遠心力とは異なる。

図 3 には、Ar₇ クラスターの構造変化の直前と直後の時間 1.0 (無次元) の間に回転半径に作用する全内部遠心力と全ポテンシャル力の変化を、時間間隔 0.125 ごとに示した。

図 3 において、負の時間領域は構造変化前、正の時間領域は構造変化後を表す。また、時刻 0 と示された 2 本の垂直線に挟まれた時間帯 (上部に T と記載) は、構造変化の集団運動がまさに発生している

時間帯を表す (図 2 の 2 本の点線で挟まれた時間帯に対応)。この図を詳しく分析すると、PBP から COCT への構造変化の直前 (図 3 (a) の時刻 $t = -0.125$) において、 a_2 の負方向に強い内部遠心力 $F_{dc,2}$ が作用し、 a_3 の正方向に強いポテンシャル力 $F_{pot,3}$ が作用していることが分かる。つまり、これらの力が駆動力となって、図 2 で見たように、 a_2 は小さく、 a_3 は大きくなる方向へと加速され、構造変化が開始するのである。一方、COCT から PBP への逆反応においては、構造変化が発生する直前 (図 3 (b) の時刻 $t = -0.125$) において、 a_2 の正方向に強い内部遠心力 $F_{dc,2}$ が作用し、 a_3 の負方向に強い内部遠心力 $F_{dc,3}$ が作用していることが分かる。つまり、これらの力が駆動力となって、 a_2 は大きく、 a_3 は小さくなる方向へと加速され、構造変化が開始するのである。

【まとめ】 以上のように、本研究ではまず、原子クラスターの構造転移を実質的に支配する少数の集団変数を、モード間のエネルギー移動の観点から抽出した。さらに、これら集団変数を適切な方向に加速して、系の構造変化を引き起こす駆動力の一端を明らかにした。ポテンシャルに由来する静的な力のみではなく、内部遠心力のような動的な力が系の構造変化の開始に大きく関与している点が重要である。本研究の手法を各種のナノ秩序構造体の構造転移運動に適用し、その駆動機構を明らかにすることは、今後の重要な目標である。

【参考文献】 [1] C. Eckart, Phys. Rev. **47**, 552 (1935). [2] X. Chapuisat and A. Nauts, Phys. Rev. A **44**, 1328 (1991). [3] R. G. Littlejohn and M. Reinsch, Rev. Mod. Phys. **69**, 213 (1997). [4] T. Yanao, W. S. Koon, and J. E. Marsden, J. Chem. Phys. **130**, 144111 (2009).

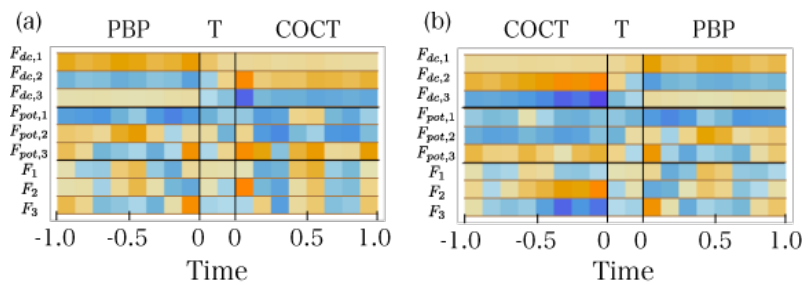


図 3: Ar₇ クラスターの構造転移の直前、最中、直後において回転半径 a_i ($i=1,2,3$) に作用する全内部遠心力 $F_{dc,i}$ および全ポテンシャル力 $F_{pot,i}$ の時間変化。色の濃淡は力の強弱を表し、赤色は正の力、青色は負の力を表す。 $F_i \equiv F_{dc,i} + F_{pot,i}$ は全内部遠心力と全ポテンシャル力の合力を表す。(a)は PBP から COCT, (b)は COCT から PBP へと構造転移を行った多数の軌道についてのデータを平均化している。