

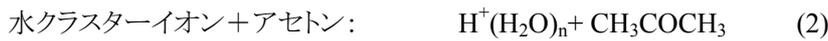
## 核生成過程に関する理論的研究

(早大理工<sup>a</sup>・理研<sup>b</sup>)○小澤志保<sup>a</sup>、山内佑介<sup>a</sup>、河井葉子<sup>b</sup>、山口悟<sup>b</sup>、  
岡田芳樹<sup>b</sup>、中井浩巳<sup>a</sup>

## 【序】

結晶成長初期過程における核生成現象は典型的な非平衡過程である。酸性雨発生機構などの自然現象のみならず、半導体生成プロセスや生体反応などに関連していることから重要視され、理論と実験の両面から様々な研究が行われている。しかしながら、核生成進行の挙動についての理解はいまだ不十分である。

均一核生成に対して、コアがイオンであるイオン核生成のプロセスはマイクロクラスターに準安定状態を持ち、反応速度が著しく増大することが知られている。特に水クラスターイオン $H^+(H_2O)_n$ は大気中に広範囲に存在し、様々な分子と反応して酸性雨発生機構などに関わる物質である。理研の岡田らはサイズ選別したクラスターイオンを様々な分子に衝突させる実験を行った。



その結果、イオンにモノマーが取り込まれる吸着、クラスターが分解してしまう解離、という2つの反応過程が存在することが明らかになり、その反応断面積の値は、衝突エネルギーやクラスターサイズの変化に対して、それぞれ特徴的な変化を示すことがわかった。しかしその違いについての原因は明らかでない。本研究では各反応における引力的ポテンシャルに基づく衝突断面積を、*ab initio*法を用いて理論的に求める。この結果から各反応の特徴やマイクロクラスターについて議論する。

また衝突反応の結果、吸着が起こったクラスターは高い振動励起状態にあると考えられる。結晶成長が安定して進行するためには、この高い振動励起状態から脱励起する必要がある。そこで我々は衝突反応とその後続く冷却過程を *ab initio* molecular dynamics (AIMD) シミュレーションによって検討した。

【水クラスターイオン $[H^+(H_2O)_n (n=2-6)]$ 核生成過程の解析的衝突断面積】

距離 $R$ 、並進エネルギー $E_{col}$ および衝突パラメータ $b$ が与えられているとき、衝突に対する障壁として遠心障壁を加味した有効ポテンシャル $V_{eff} = V(R) + E_{col} \frac{b^2}{R^2}$ を考える。この時 $V_{eff}$ は遠心斥力と $V(R)$ の遠距離性引力部分の組み合わせの結果として生じ、 $R = R_{max}$ で局所的な最大値をもつ。衝突断面積を求めるためには以下の式を陰関数的に解き、 $R_{max}$ および $b_{max}$ を求めればよい。

$$\frac{1}{2} \mu (\dot{R}^2)_{R_{max}} = \left[ E_{col} - V(R) - E_{col} \frac{b^2}{R^2} \right]_{R_{max}} \geq 0, \quad (4)$$

$$\left[ E_{col} - V(R_{max}) - E_{col} \frac{b^2}{R_{max}^2} \right]_{b_{max}} = 0. \quad (5)$$

これより、衝突断面積 $\sigma$ は $\sigma = \pi b_{max}^2$ として得ることができる。

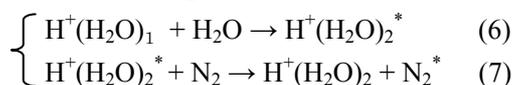
図1および図2に結果を示す。まず水クラスターイオン $[H^+(H_2O)_n]$ の $H_3O^+$ を中心とする構造に対して衝突断面積を求めた。 $n=4$ までは中心の $H_3O^+$ が $H_2O$ により遮蔽されるが、衝突断面積は緩やかに増加し

ている。結果として  $\text{H}_3\text{O}^+$  を中心とする構造での衝突断面積は  $n$  の増加に伴って単調増加を示し、衝突実験の反応断面積をある程度再現している。続いて、水クラスターイオンの  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  を中心とする構造の衝突断面積を求めた。この構造は *ab initio* 計算では  $n=2,4,6$  に安定構造の存在が予想できた。実験の振動スペクトル解析では  $n=2,6$  に  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  を中心とする安定構造の存在が予測されている。ここで  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  を中心とする構造の衝突断面積は、 $\text{H}_3\text{O}^+$  を中心とする構造と比べ  $n=6$  で減少しており、実験の挙動と一致している。結果として  $n=6$  では  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  を中心とする構造をとることが断面積という物性から予測できた。

水クラスターイオンにアセトンまたは DMSO を衝突させる衝突断面積は、水モノマーを衝突させた場合と似た挙動を示している。その反応確率は水、アセトン、DMSO の順に大きくなっており、その傾向はプロトン親和性に比例していることが分かった。

### 【水クラスターイオン [ $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n=2$ )] 振動緩和の AIMD シミュレーション】

高い振動励起状態にある水クラスターイオンが、不反応分子の衝突により脱励起される過程を考察する。そのために以下の反応を AIMD シミュレーションによって扱った。



ここで\*は振動励起状態にある分子を表す。(6)の反応によって振動励起された  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2^*$  が生成するが、これは分子振動緩和(IVR)および分子間振動エネルギー移動の 2 種類の過程によって緩和される。そこで衝突後の  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  のトラジェクトリーから IVR の進行が異なる 4 つの状態を取り出し、(7)の反応における  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2^*$  の初期条件とした。その 4 つの状態に対し、 $\text{N}_2$  を様々な配向から衝突させた。シミュレーションから  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  と  $\text{N}_2$  の間でのエネルギー移動の様子を観察した。図 3 は 1 つのトラジェクトリーにおける  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  と  $\text{N}_2$  の全エネルギーの時間変化を示している。衝突に伴い  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  の全エネルギーが  $\text{N}_2$  へ移動している様子が見られる。

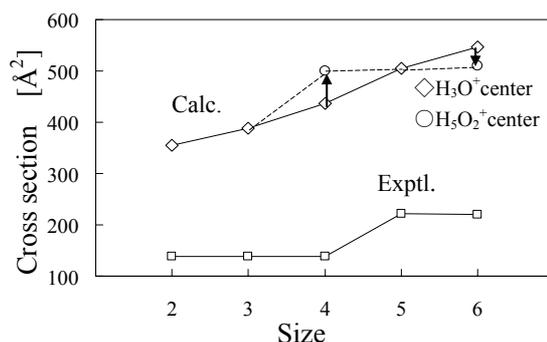


Fig. 1. Calculated and experimental cross section of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_2\text{O}$  ( $n=2-6$ ).

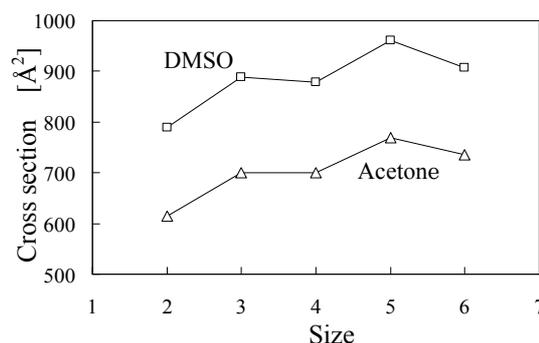


Fig. 2. Calculated collision cross section of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{X}$  ( $n=2-6$ ), where X indicates Acetone or DMSO.

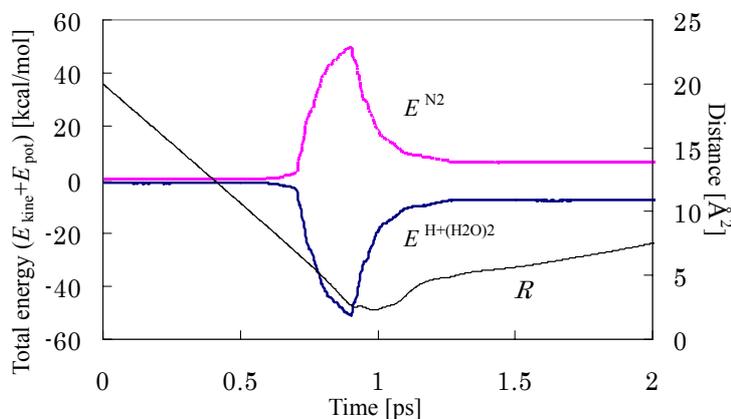


Fig. 3. Time evolution of total energy for  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{N}_2$  ( $E^{\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2}$ ,  $E^{\text{N}_2}$ ), and distance between  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{N}_2$  ( $R$ ).