

二成分クラスターの混合と偏析：構造転移における動的不均一性と協同運動

(東大院総合文化) 山本典史, 高塚和夫

クラスターとは少数有限個の原子・分子が会合した集合体である．異なる準安定構造を次々と経巡るクラスターの構造転移運動は，多数の局所極小値が埋め込まれた多次元エネルギー超曲面上で生起する多チャンネル反応の典型例である．特に，複数の原子種を含む多成分クラスターの構造転移では，原子種の自発的な混合 [1] と偏析 [2] が実験的にも観測されていて大変興味深い．混合や偏析は本質的に非平衡・非定常な反応過程である．少数個の構成要素で形成される混合・偏析現象の機構解明は，より一層複雑な多体系で観測される集団運動，例えば蛋白質の折れ畳みやガラス転移現象に潜む普遍的側面を微視的な立場から発掘する上で重要な意義を持つ．我々は，二成分レナード・ジョーンズクラスターの混合・偏析の振る舞いについて，等エネルギー分子動力学計算を用いた調査研究を行ってきた．本稿では，計算機実験によって浮き彫りとなったクラスターの動的挙動の一例として，構造転移運動における動的不均一性と協同運動について報告する．

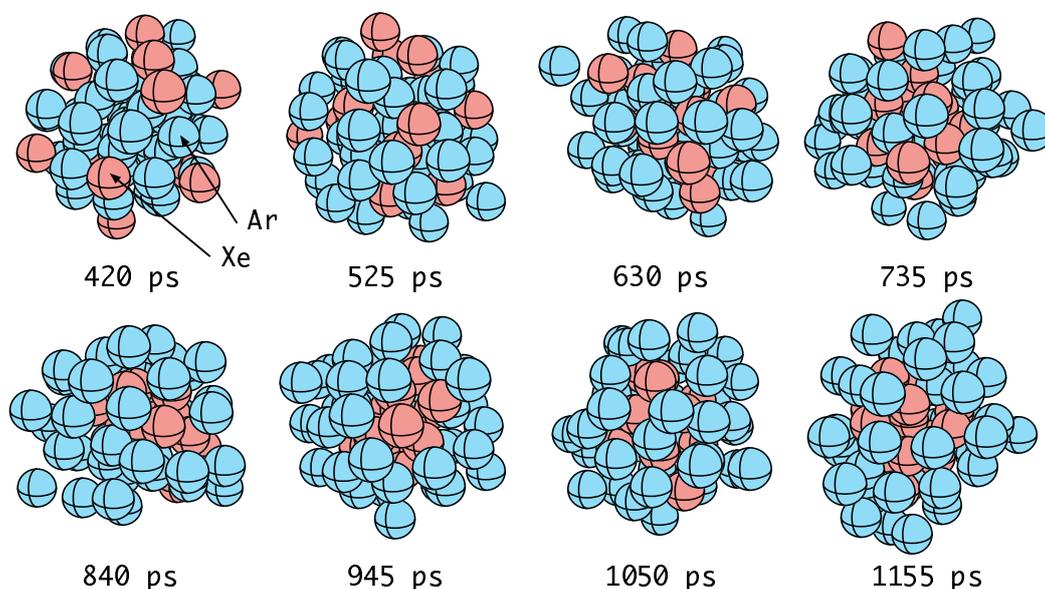


図1 $\text{Xe}_{13}\text{Ar}_{42}$ の偏析過程

図1に $\text{Xe}_{13}\text{Ar}_{42}$ の偏析過程を示す．クラスター表面に堆積させたXe原子団が徐々にクラスター内部へと侵入する様子が観察できる．最終的にXe原子はクラスター内部に局在していて，Xe原子集団をAr原子が取り囲むようにして原子種は動径方向に偏析する．偏析過程は，長い時間尺度で眺めれば拡散的であるが，短い時間尺度では間欠的である．クラスター表面では揺動運動に対する束縛力が弱いので原子再配列が起こり易い状態にあり，構造転移運動では表面原子間の組み替え過程（表面拡散）が支配的である．一方，表面原子と内部原子の協力作用的な運動を必要とする動径方向への拡散過程（垂直拡散）は稀なイベントであり，結果としてXe原子がクラスター内部へと侵入する反応過程は段階的になる．低エネルギー領域では，緩和過程が減速するだけでなく次第により間欠的になることから，多数の粒子が同時に再配置する協同的な集団運動を伴っている可能性が高いことが示唆される．

構造転移において多数粒子を含む集団運動はどのような空間的・時間的尺度で現れるのだろうか？混合・偏析を促進する粒子集団の協同運動機構は存在するのだろうか？粒子の運動状態を可視化・定量化することで動的性質について詳しく解析するために、構造遷移毎に各原子を次の規則に従って分類する．時刻 t から出発して時間間隔 t^* 後に閾値 r^* 以上の変位幅を持つ原子を mobile 粒子，隣接原子に強く束縛されていて粒子運動が抑制された原子を immobile 粒子と定義する．また，同時入れ替えを起こす mobile 粒子の一組は連結している connected 粒子対として区別する．

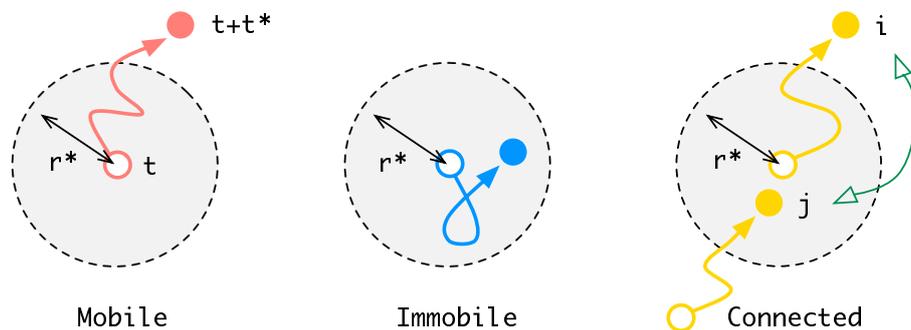


図 2 易動度による粒子運動の分類

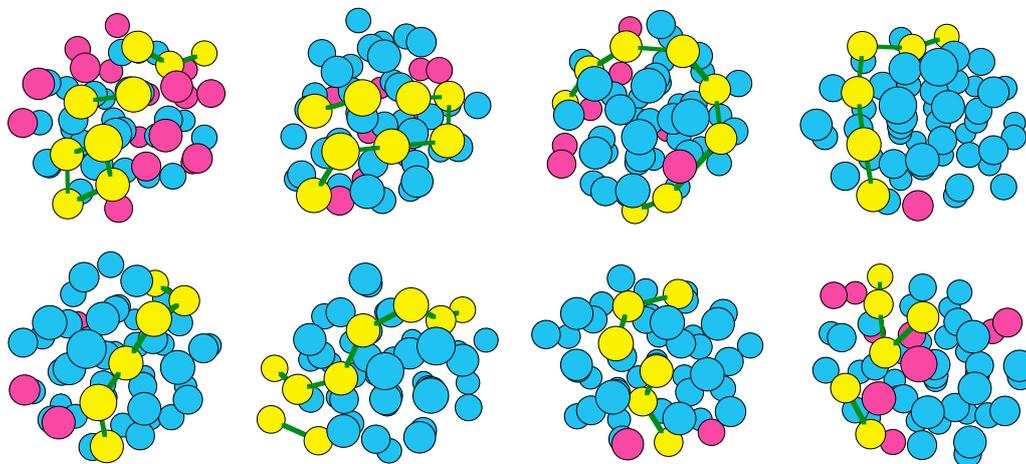


図 3 構造転移における動的不均一性と協同運動

図 3 に例示した粒子運動の様相から明らかなように、構造転移運動は、動きの活発な mobile 粒子が足並みを揃える協同運動領域と、動きの緩慢な immobile 粒子集団の断片を伴って起こる．このように、クラスターの構造転移では空間的な不均一性（近接粒子同士が協力的に動く）と時間的な不均一性（粒子集団は間欠的にしか動けない）が顕在することが明らかとなった．粒子同士の二体相関運動を詳しく調べると mobile 粒子の集団運動は擬一次元的な紐状運動の束として分離できることが分かる．高エネルギー領域であっても紐状運動は頻繁に現れていて mobile 粒子同士の動的相関は頑健に存在している．低エネルギー領域では不均一性が更に顕著となり mobile 粒子同士の連携・集団運動が反応過程において支配的となっている．隣接する粒子同士が協調的に運動することによって、比較的小さな活性化エネルギーで次々と粒子を組み替えて再配置することができる．構造転移運動を扱う場合、紐状運動に現れるような協同効果を真面目に考慮することが本質的に重要であると推測される．講演では協同運動の定量的な調査結果について報告する予定である．

[1] H. Yasuda and H. Mori, *Phys.Rev.Lett.*, **69**, 3747 (1992).

[2] M. Tchaplyguine, *et al.*, *Phys.Rev.A*, **69**, 031201 (2004).