

論文の内容の要旨

論文題目 Gauge-Theoretical Study on Structural Isomerization Dynamics of Clusters

(クラスターの構造転移ダイナミクスに関するゲージ理論的研究)

氏名 柳尾 朋 洋

1. はじめに

複数の構成要素が協同的に振舞うことによって多体系が全体として大きく形を変える運動は、一般に大振幅集団運動と呼ばれ、原子核から原子・分子、天体系に至る自然界のあらゆる階層において普遍的に見られる重要な現象である。特に、近年の化学物理の発展においては、小さな分子の内部転換(異性化)や結晶の成長、生体高分子の折り畳み、組織化および機能発現など、集団運動に伴う分子構造の大規模な変化が本質的な役割を果たす現象が多く注目を集めている。本論文では、多原子分子の大振幅集団運動の典型的プロトタイプとして、数個の同種粒子から構成される原子クラスター(アルゴンクラスター)の構造転移運動を取り上げ、その動的機構を主として以下の2つの主題に沿って明らかにする。第一の主題は、高エネルギー・多チャンネルのクラスター構造転移運動に関する統計的反応速度理論を構築し、それを新たな「温度」概念に基づいて熱力学的に定式化することである。これらは第2章、第3章において展開される。第二の主題は、変形体一般の内部運動を正確に記述するゲージ理論の枠組みに基づいて、クラスター構造転移運動のメカニズムを明らかにし、多原子分子の反応を考える際にはポテンシャル曲面の構造のみならず、キネマティックな効果(質量効果)が重要な役割を果たすことを明らかにする。これらは第4章、第5章において詳細に議論されるものである。以下では、各章ごとにその要旨を述べる。

2. 高エネルギー・多チャンネルのクラスター構造転移運動に関する統計的反応速度論

Lennard-Jones ポテンシャルによって2体間相互作用する7つの同種粒子からなるクラスター (Ar_7 クラスター) には、図1に示すような4つの局所平衡構造が存在し、内部エネルギーの高い「液体類似相」と呼ばれる状態においては、これらの平衡構造の間をマルコフ的に乗り移りながら構造転移運動を繰り返す。この反応はどれも、系を構成する全粒子が協同的に関与しているため、特定の核間距離や結合角を反応座標として定義することが困難である。そこで、本研究では「反応座標」や「遷移状態」といった従来の概念に頼らない新しいタイプの統計的反応速度理論を定式化した。

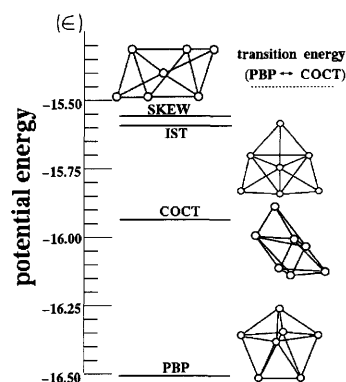


図1: Ar_7 クラスターの4つの局所平衡構造。

この理論は、「同種粒子からなるクラスターの多次元ポテンシャル曲面の等高線は高エネルギー領域においては等方的に膨張する」という幾何学的な仮説を主張するもので、各安定構造に対応したポテンシャルバインの状態密度と構造転移を支配するバイン境界領域の状態密度とを簡単なスケールリング則によって関係づけ、反応速度を評価するものである。数値実験により、この理論が液体類似相におけるクラスター構造転移反応の速度の内部エネルギーに対する依存性を正しく説明づけることを確認した[1]。

3. クラスター構造転移運動におけるマイクロカノニカル温度とアレニウス関係式

前章の結果を受け、本章ではクラスターの構造転移反応速度論の熱力学的な定式化を行った。上述の Ar_7 クラスターは、全エネルギー E 一定の条件で規定されるマイクロカノニカルアンサンブルである。統計力学の基礎となる等重率の仮定のもとでは、位相空間内の等エネルギー領域上の微視的状态は全て等しい実現確率をもつことになるが、ポテンシャルエネルギー値 ε に対する状態密度の分布を考えると、ある値 ε^* のまわりに鋭いピークをもつ単峰型の分布が得られる。この分布のピークを与える最も確からしいポテンシャルエネルギー ε^* に対して、最も確からしい運動エネルギー ($E - \varepsilon^*$) を「マイクロカノニカル温度」として定義すると、この温度と Ar_7 クラスターの構造転移反応の時間スケールとの間にはアレニウス型の関係が成立することが Seko と Takatsuka によって数値的に見出されていた[2]。

本章では、このようなアレニウス型の反応速度式が成立する理論的根拠を明らかにし、最終的に次式のような一般則を導出した:

$$\frac{1}{\langle t \rangle_a} = A_a [T_m^{(a)}]^\gamma \exp\left(-\frac{\Delta_a}{T_m^{(a)}}\right), \quad \left(-\frac{1}{2} \leq \gamma \leq \frac{1}{2}\right) \quad (1)$$

ここで、 $\langle t \rangle_a$ は局所平衡構造 a における平均滞在時間であり、その逆数は構造 a の反応速度定数の意味を持つ。また、 $T_m^{(a)}$ は構造 a に対して上述の方法で決まるマイクロカノニカル温度である。また、 Δ_a は軌道が構造 a から脱出する際の有効なポテンシャル障壁の高さと、系の全自由度中の実質的なカオス的自由度の数によって決まる定数である[3]。

4. クラスタ構造転移運動における集団座標とキネマティックな内力の抽出

一般に、3個以上の原子からなる系は、全角運動量がゼロであっても内部運動の履歴に依存して外部の空間に対する「向き」を変えていく。これは「落下猫の宙返り」運動として知られる現象で、回転自由度と内部自由度を一意的に分離することが不可能であることを反映するものである。この非一意性のために、系の $3n-6$ 個 (n は原子数) の内部変数によって構成される内部運動の空間 (以後、「形空間」と呼ぶ) には、分子固定座標系 (body フレーム) の定義の仕方に依存するゲージ場が不可避免的に発生し、この形空間は本質的に非ユークリッド空間となる[4]。従って、多原子分子の構造変化のダイナミクスは、本来この形空間の潜在的な「非ユークリッド性 (歪み)」に由来した動的効果 (計量的な力) を常に受けているのである。ところが、従来の化学反応理論やエネルギーランドスケープの理論では、形空間上のポテンシャル曲面の構造のみが重要視される傾向にあり、形空間そのものの非ユークリッド性に起因するキネマティックな効果はほとんど考慮されていない。

そこで本研究では、この内部空間がもつ潜在的な「歪み」の効果を的確に抽出でき、さらに多原子分子の構造転移を支配する少数の集団変数をも同時に抽出できる座標系として「主軸超球座標」と呼ばれる座標系[5]を用い、3原子および4原子クラスタの構造転移運動の解析を行った。この座標系は、body フレームとして各時点における系の慣性モーメントテンソルの主軸を参照し、系の内部運動を「各主軸方向への質量バランス」を表す動径変数 (gyration radii) と「粒子同士の相互関係」を表す角度変数 (hyper-angles) によって記述するものである。本研究において明らかになったことは、(1) クラスタの構造転移運動の際には角度変数が全て凍結し、少数の動径変数が運動を支配する集団変数として明瞭に抽出できること、さらに、(2) 角度変数の変化に相当するデモクラティック回転と呼ばれる内部運動に伴って、動径変数の空間には「デモクラティック遠心力」と呼ぶ内的な力が発生し、分子の各主軸方向の質量バランスは常に自発的に破れる傾向にあることである。特に後者のデモクラティック遠心力は角運動量ゼロの系においても発生するため、通常の遠心力とは異なるもので、形空間の計量構造に起因する純粋な内力である。さらに、デモクラティック遠心力が引き起こす重要な効果として、3原子および4原子クラスタの平衡構造 (それぞれ正三角形構造および正四面体構造) は、等方的な質量バランスを持つために、ポテンシャルエネルギーの最小点であるにもかかわらず避けられる傾向にあること、また、逆に偏った質量バランスをもつ遷移状態構造 (3原子では直線構造、4原子では平面菱形構造) 近傍が安定化され、ポテンシャル曲面の鞍点であるにもかかわらずこの領域に長時間滞在して再交差を繰り返す傾向があることが明らかになった[6]。4原子クラスタに関する一例を図2に示す。

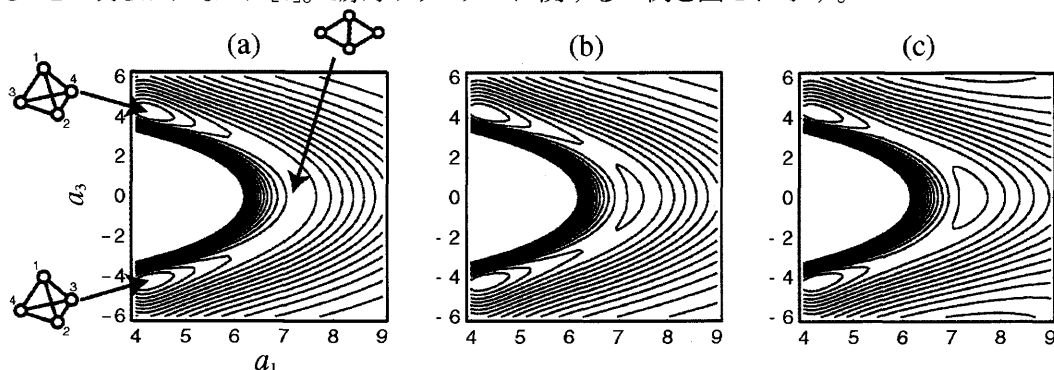


図2 (a)は、主軸超球座標の動径変数の2次元平面に抽出した4原子クラスタの反応経路 (ポテンシャル曲面)。このクラスタは正四面体の局所平衡構造を2つ (置換異性体) もち、この間を平面菱形構造の鞍点 (6通り) 近傍を経由して乗り移る。(b)、(c)は、(a)に「デモクラティック遠心力」のポテンシャルを加味した有効ポテンシャル曲面。(c)は(b)よりも、デモクラティック回転の角速度が大きい場合の一例である。どちらもデモクラティック回転によって遷移状態近傍にベイスン構造が現れて、系がこの領域に比較的長時間拘束され、ポテンシャルエネルギーのいわゆる「分割面」を再交差する傾向をもつことが理解できる。

5. 内部空間に生じるゲージ場が構造転移反応の速度に及ぼす効果の解明

従来の分子振動の理論[7]や反応経路ハミルトニアン[8]では、内部自由度と回転自由度を形式的に分離する際に参照する分子固定座標系として Eckart フレーム[9]がしばしば用いられてきた。その主な理由は、Eckart フレームを参照することによって、並進運動の自由度を除去した $3n-3$ 次元の配位空間の中に、 $3n-6$ 次元の内部運動を記述するためのユークリッド的な部分空間 (Eckart 部分空間と呼ぶ) を形式的に構成することができるため、基準振動解析に適しているからである。ところが実際には Eckart 部分空間上には Eckart フレームを参照したことに伴うゲージ場が生じるため、このゲージ場が分子ダイナミクスに及ぼす動的な効果まで含めなければ、多原子分子の内部運動を正しく記述することはできないのである。

本研究では、この分子固定座標系に付随するゲージ場の動的な効果が従来の反応速度理論においては十分に考慮されていない現状を踏まえて、特に Eckart フレームに伴うゲージ場がクラスターの構造転移反応の速度に与える影響を定量的に解析した。その結果、3原子、4原子、7原子クラスターのいずれの構造転移反応においても、このゲージ場は反応を妨げるように作用することが明らかになった。このゲージ場による新たな「反応障壁」は、通常のポテンシャル障壁とは全く異なるものであり、その効果を考慮しない反応速度論は、反応速度を実際よりも 10%から 30%程度は「速く」見積もってしまう可能性があることを数値実験によって明らかにした。さらに、この「反応障壁」のメカニズムとして、このゲージ場は反応経路に沿って進む軌道を、鞍点近傍において反応経路とは垂直な方向に逸れさせるように常に作用することを明らかにした[10]。

参考文献

- [1] T. Yanao and K. Takatsuka, Chem. Phys. Lett. **313**, 633 (1999).
- [2] C. Seko and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **104**, 8613 (1996).
- [3] K. Takatsuka and T. Yanao, J. Chem. Phys. **113**, 2552 (2000).
- [4] R. G. Littlejohn and M. Reinsch, Rev. Mod. Phys. **69**, 213 (1997).
- [5] X. Chapuisat and A. Nauts, Phys. Rev. A **44**, 1328 (1991).
- [6] T. Yanao and K. Takatsuka, Phys. Rev. A 投稿中
- [7] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York 1955).
- [8] W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams, J. Chem. Phys. **72**, 99 (1980).
- [9] C. Eckart, Phys. Rev. **47**, 552 (1935).
- [10] T. Yanao and K. Takatsuka, 投稿準備中