

論文の内容の要旨

論文題目 Statistical theory for evaporation dynamics from
nonrigid atomic clusters

(構造転移を伴う原子クラスターからの蒸発過程に関する統計理論)

氏名 藤井幹也

本論文は原子クラスターからの蒸発過程を扱ったものである。クラスターとは、原子や分子が数個～数千個、もしくはそれ以上が集合したものである。クラスターはそれぞれの原子や分子の種類や集合させている力によって、共有結合クラスター、ファンデルワールスクラスター、金属クラスター、水素結合クラスターなどと分類される。

本研究では、2粒子間モースポテンシャルによって相互作用する同種原子8個からなる8原子クラスターを数理手法及び計算機手法で扱った。モースポテンシャルには相互作用の仕方を決める自由度が一つある。その自由度の値として、モースポテンシャルがレナード・ジョーンズポテンシャルとほぼ同様の粒子間相互作用を示す値を用いた。この値は、通常、アルゴン原子がファンデルワールス力によって集合したクラスターに対応すると考えられている。(以下では、この n 原子クラスターをアルゴン (Ar_n) クラスターとも表す。) この原子クラスターのポテンシャルエネルギー局面上には局所安定構造が複数存在し、それゆえ多彩な化学的・物理的物性があらわれ注目されている。

特に、この原子クラスターは内部エネルギーが小さい場合は局所安定構造の近傍で微小振動のみを起こし固体類似相と呼ばれる硬い状態にある。内部エネルギーが増加するにつれて間欠的に構造転移反応(構造異性化反応及び粒子置換異性化反応)が生じる固液共存相と呼ばれる状態に

なり、さらに内部エネルギーを増加させると、構造転移反応が連続的に生じ液体のように柔らかい状態になる事がわかっている。この状態を液体類似相と呼ぶ。この固体類似相から液体類似相までの変化は、クラスターの構成原子数が数個でもみられ、固液1次相転移の典型例（擬固液1次相転移）として化学反応論や熱力学等の様々な見地から研究されてきた。

本研究で扱った8原子クラスターはポテンシャル曲面上に局所安定構造を8つもち、上述の擬固液1次相転移をおこす。そして、その柔らかい液体類似相からさらに内部エネルギーを増加させると原子クラスターからの単量体や2量体、もしくは3量体以上の蒸発が生じる。しかし、8原子クラスターから3量体以上の蒸発はその頻度が小さいため、本研究では単量体および2量体蒸発のみに注目した。8原子クラスターから単量体蒸発した後の7原子クラスターと2量体が蒸発した後の6原子クラスターは、それぞれ4つ・2つの局所安定構造を持つ。そしてそれらの蒸発過程である $Ar_8 \rightarrow Ar_7 + Ar$ 、 $Ar_8 \rightarrow Ar_6 + Ar_2$ には、複数の蒸発チャンネルが存在する多チャンネルな化学反応である事がポテンシャル曲面の解析からわかった。そして、単量体の蒸発過程を分子動力学計算により解析した結果、8原子クラスターは複数の蒸発チャンネルを遷移しつつ蒸発する事がわかった。つまり、単量体の解離反応には、8原子クラスターやその娘クラスター（7原子クラスター）の構造転移反応（大振幅運動）が同じタイムスケールで付随することがわかった。これは多チャンネルな化学反応に特有の現象である。

単量体の解離反応と8原子クラスター（もしくはその娘クラスター）の構造転移反応が同じタイムスケールで生じる蒸発過程には、従来の単分子を対象とする統計反応速度論は適用出来ない。それは単分子を対象とした理論では、振動運動と回転運動の分離やある特殊な形のポテンシャル関数を仮定しており、それら理論を8原子クラスターの蒸発現象に無理に適用するには恣意的・経験的なポテンシャル関数の再構成等を行わなければならない。そこで、本論文では、振動運動と回転運動の分離やポテンシャル関数の再構成を行わない非経験的な理論を提案した。その理論の要点は大きく2点ある。(1) 運動量空間を解析的に積分する事で、反応物に対応する配位空間の状態密度、および生成物と反応物を分割する超曲面（分割面）に対応する配位空間の状態密度から反応速度定数を求める定式化を行った事。さらに、(2) これら2つ（反応物と分割面）の配位空間の状態密度の絶対値を計算する方法論をあわせて開発する事で、反応速度定数の絶対値を求める事を可能にした。これらの結果は分子動力学計算の結果との比較からその有用性も実証された。

本論文では、8原子クラスターという単分子と凝縮層の中間物質を研究する事で、構造転移反応を伴う単分子分解反応という新しい現象と見出し、その統計反応速度理論を構築した。また、本論文の非経験的な統計反応速度論および計算方法では、8原子クラスターからの単量体蒸発のみならず2量体蒸発の絶対反応速度定数も正しく求められる。様々な原子クラスターからの単量体と2量体の蒸発比は実験でも注目されており、我々の知る限り原子クラスターからの単量体および2量体の蒸発の絶対反応速度定数を理論的に求める事にはじめて成功した本研究の結果は画期的なものと考えられる。

化学反応論では、反応速度と同様に終状態分布も重要な観測対象である。そこで、我々は蒸発による運動エネルギーの放出量に注目した。この放出される運動エネルギーは、蒸発後の2つの娘クラスターの回転運動エネルギーと相対運動エネルギーの和で定義され、Kinetic Energy Release (KER)と呼ばれる。KERは蒸発前後の原子クラスターの振動エネルギーの差に相当し、蒸発による原子クラスターの冷却や蒸発後の原子クラスターの温度に関わる重要な物理量である。我々は、原子クラスターからの単量体蒸発におけるKER分布の理論式にいくつかの近似をもちいる事で、KER分布と娘クラスターの状態密度の関係式を導出した。本論文では、娘クラスターの状態密度から統計力学に従って様々な物理量が計算可能である事と、娘クラスターの状態密度がKER分布から得られる事をあわせて、KER分布から娘クラスターの蒸発後の温度や比熱の測定が可能な事を明らかにした。実際に、8原子クラスターからの単量体蒸発において、数値計算により十分な精度である事も確認した。さらに、単量体蒸発において用いた近似を2量体や3量体以上の蒸発にも適用し、KER分布の簡潔な理論式を得た。この理論式によると、KER分布が娘クラスター達の回転の内部自由度数と娘クラスターの温度のみによる事がわかった。この分布式からKERの平均値、KERの最頻出値、そして娘クラスターの温度の3者の関係が明らかになった。

以上、本論文では8原子クラスターの蒸発過程について研究した。その結果、単分子と凝縮相の中間に位置する原子クラスター特有の現象として、解離反応と構造転移反応の相関を見出した。そして、その蒸発現象に適用可能な統計反応速度理論及び数値計算方法を開発し数値的に実証した。さらに本論文では、クラスターの蒸発過程における放出エネルギーと娘クラスターの温度との関係も明らかにした。これらは今後のクラスター科学の発展に寄与する重要な知見だと考えられる。