

2 価に帯電したクラスターの分裂

阪大理宇宙・地球科学科 交久瀬五雄

1) はじめに

マイクロクラスターの結合エネルギーは数eVであるのに対して原子核では数MeVで、結合にあらずかる力も違うが、構成粒子数や全体のポテンシャルの形に類似点が多いため、両者にはよく似た性質が現れる事が予想される。W. D. Knight達のNaクラスターにおける電子の殻構造の発見¹⁾以来、原子核で用いられた理論がほんの少しの手直しでマイクロクラスターに適用できる事が分かってきた。核融合や核分裂に相当する現象がクラスターでも予想され、実際そのような現象が観測されている。また、原子核の巨大共鳴がクラスターのブサズモン振動に対応させる事ができ、Naの閉殻クラスターでは光の吸収線は1本であるが、閉殻から離れたクラスターでは変形によっておこる2本の吸収線が観測されている。ここでは、核分裂に対応するクラスターのクーロン分裂について述べる。本来、原子核では数十価に帯電しているので、クラスターの核分裂に相当する研究をする場合、数十価に帯電した大きなサイズのクラスターを取り扱うべきであるが、現在のところ実験ではそのような多価クラスターを生成する事が困難である。ここでは、わりあいよく実験が行われている2価クラスターのうちで、Na, Au, Ag, Taクラスターの分裂について述べる。

2) Naクラスター

Naクラスターの分裂についてはBréchnac達が精力的に行っている。ここでは彼女らの最初の実験²⁾について述べる。Naクラスターは蒸気から断熱膨張によって作られる。次に、中性のクラスターはレーザー光によってイオン化され、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) でサイズ毎に分けられる。このようにして得られたスペクトルを図1に示す。上のスペクトルはレーザー光のエネルギーが3.67eVで、下図は4.66eVでイオン化したスペクトルである。下図において $n=23$ あたりからうへのサイ

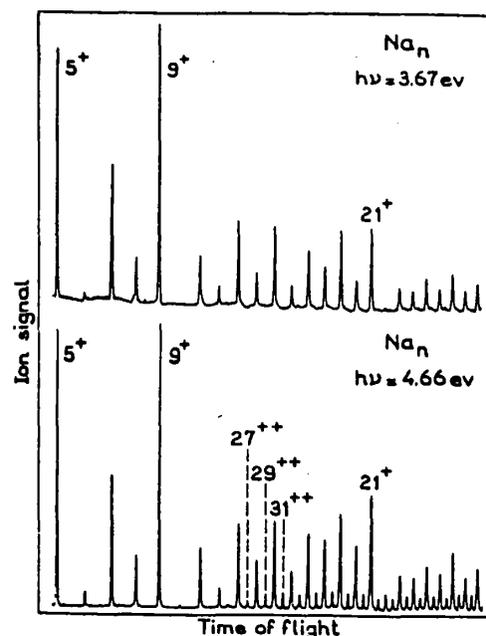


図1 断熱膨張法で作成し、光でイオン化したTOF質量計によって得られたNaクラスターのマススペクトル。イオン化光のエネルギーが大きいとき半整数の質量数の所に2価イオンクラスターがみられる。(文献2より)

ズで2価に帯電したクラスターが観測されている。

分裂は次のようにして測定された。前段のTOF-MSで分離されたあるサイズのクラスターが偏向板のところに来たとき、偏向板の電圧がゼロになって次のTOF質量分析計に導かれる。その他のサイズのクラスターは偏向されて次のTOF-MSに入れない。分裂の際発生するエネルギーはクラスターイオンの加速エネルギーに比べて小さいので、TOF-MSの中で分裂したイオンも分裂しなかったイオンも検出器に同時に到着する。そのために分裂生成物と親クラスターとは区別できない。しかし、偏向板を通った後にポテンシャルの違う領域を設けると、質量によって飛行時間が違ってくる。例えば、減速領域を設けると、 m/q の小さいクラスターほど減速の割合が大きいのので遅くなる。図2の最上段のスペクトルでは $n=12$ (12^+)と $n=24$ の2価クラスター (24^{++})のみが通過できるように偏向板の電圧のタイミングが調節してある。右図では2価クラスターがないので、 12^+ から中性のNa原子が取れた分裂生成物 (11^+) が親クラスターより少し遅れて観

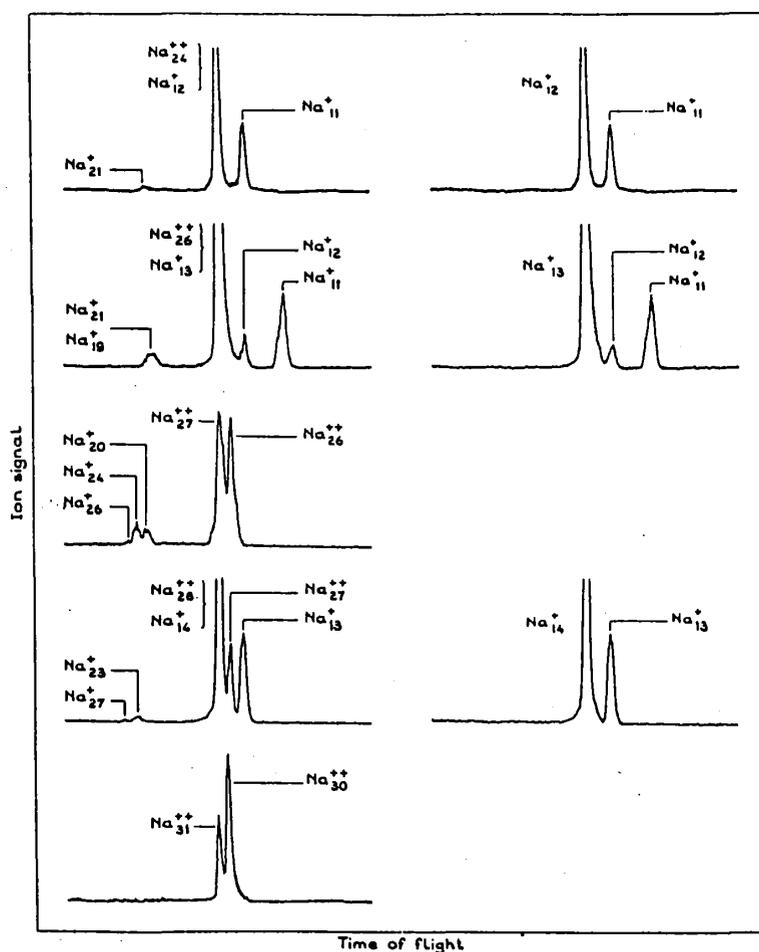


図2 サイズ選別されたNa_nクラスターの分裂スペクトル。右のスペクトルでは1価クラスターからの中性原子の蒸発のみが観測されている。左のスペクトルでは2価クラスターの分裂と1価クラスターからの蒸発が観測されている。サイズが小さいとき、2価クラスターは2つの1価のクラスターに分裂する割合が大きいが、サイズが大きくなるにしたがって中性原子の蒸発の割合が大きくなる。(文献2より)

測される。左図では 12^+ からの生成物 11^+ が観測されるのは右図と同じであるが、 $24^{++} \rightarrow 3^+ + 21^+$ の様に分裂した 21^+ が、親クラスターが観測される時間よりも早く観測される。図2で下にいくほどクラスターサイズの大きいクラスターの分裂スペクトルを示す。 27^{++} と 31^{++} のスペクトルでは、対応する1価クラスターがないので空白になっている。サイズが大きくなるにしたがって2つの1価クラスターに分かれる確率よりも、中性原子を放出する確率が大きくなっていく。 $n=26$ では分裂生成物は2つの1価クラスターに分かれたもののみであるが、 $n=27$ では中性原子を放出した 26^{++} が観測される。 $n=31$ では分裂生成物は全部 30^{++} である。

彼女らはこれを次のように解釈した。図3はクラスターが分裂する途中の2つの分裂生成物に対するポテンシャルの距離依存性を模式的に書いたものである。最終的には2つの1価クラスターに分裂するクーロン分裂の方がポテンシャルが低くなる。上段のカーブは $n \leq 26$ に相当する。分裂途中のすべての2体間の距離で1価クラスターに分裂する方がポテンシャルが低いので、クーロン分裂の方が確率が大きくなる。中段は $n=27$ に相当し、分裂途中で蒸発とクーロン分裂のポテンシャルがだいたい等しくなるところがあるため、最終的にはクーロン分裂のポテンシャルが低いのに関わらず、蒸発とクーロン分裂の確率は等しくなる。下段は $n > 31$ に相当し、分裂途中でのクーロン障壁のために、中性原子の蒸発の確率の方が大きくなる。

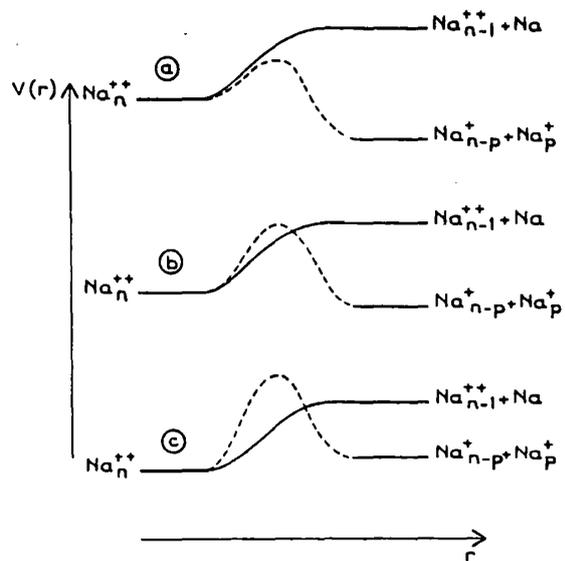


図3 Na_n の2価クラスターの分裂の際の2体間のポテンシャルの模式図。親クラスターイオンのサイズが大きくなるとクーロン障壁が大きくなり中性原子蒸発が有利になる（文献2より）

3) Auクラスター

タングステン線を鋭くとがらし温度を上げてその表面を液体の金で濡らし、強電界で金クラスターを脱離さす液体金属イオン源では、1価クラスターの他に比較的多く2、3価のクラスターが生成される。そのスペクトルを図4に示す。2価クラスターは 9^+ 以上で、3価クラスターは 26^{++} 以上で観測されている。4重極質量分析計でサイズ別に選別し、次いで衝突室でアルゴンガスと衝突させ、分裂したクラスターを再び分析した結果を図5に示す。 14^{++} からの分裂

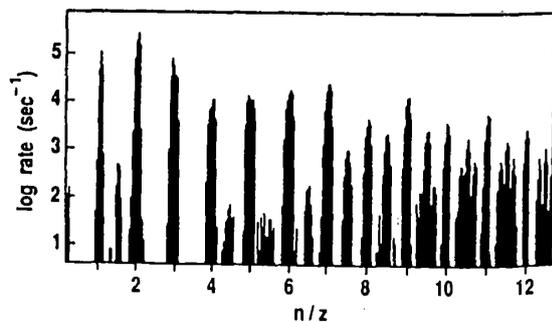


図4 液体金属イオン源で生成された金クラスターのサイズ分布。2価クラスターは 9^{++} から3価クラスターは 26^{3+} 以上で観測された。（文献3より）

では、中性原子蒸発の $14^{++} \rightarrow 13^{++} + 1^0$ とクーロン分裂にあたる $14^{++} \rightarrow 11^+ + 3^+$, $14^{++} \rightarrow 9^+ + 5^+$ が観測された。同様に 15^{++} からも蒸発とクーロン分裂に相当する分裂が観測された。 $n=9$ から18までの全てのクーロン分裂では、 3^+ のエミッションの確率が圧倒的に大きかった。

図6はクーロン分裂のrate Γ_c を蒸発rate Γ_e でノーマライズした量を液滴のfissionability parameter X に対してプロットした図である。この図からサイズが奇数と偶数の間で振動が見られ、偶数サイズのクラスターの方がクーロン分裂しやすい傾向がある。また、親クラスターのサイズが大きくなるとクーロン分裂の割合が急激に小さくなっていて、Naクラスターの分裂と同じ傾向を示す。

4) Agクラスター

次に、Agクラスターの核分裂相当の分解反応の結果を示す⁴⁾。2価クラスターはスパッター法で作られた。銀の板を10keV程度のXeイオンで衝撃すると、1価クラスターの他に2価クラスターがわずかではあるが生成する。このクラスターを2重収束質量分析計で分析する。イオン源を出て電場に入る前に次のように分裂したクラスターの運動エネルギーは親イオンより小さくなっている。

分裂パターン: $n^{++} \rightarrow n_1^+ + n_2^+$

分裂生成物 n_1^+ の運動エネルギー = $(n_1/n) * 2eE_0$

ただし E_0 = 加速電圧

電場はイオンのエネルギーが eE_0 の時通るようにセットしてあるとすると、 n_1 は電場を通る事ができない。しかし、加速電圧を $E = (n/2n_1)E_0$ のように設定すると、すなわち、 n_1 の運動エネルギーを eE_0 になるように調節すると、 n_1 は電場を通る事ができる。この場合、磁場は n_1 のイ

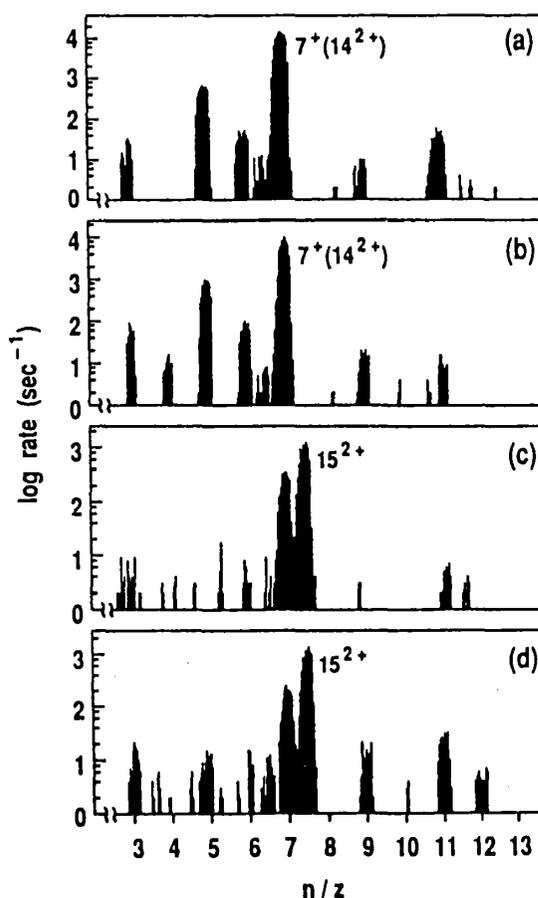


図5 金の2価クラスター 14^{++} と 15^{++} の衝突解離スペクトル。中性原子蒸発とクーロン分裂に相当するフラグメントクラスターが観測されている。(文献3より)

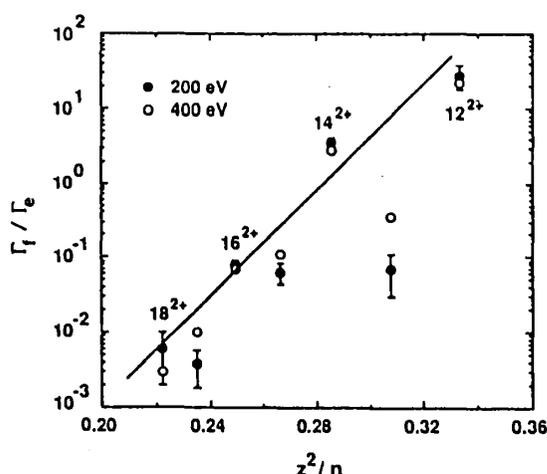


図6 中性原子蒸発のrate Γ_e でノーマライズしたクーロン分裂のrate Γ_c をfissionability parameter z^2/n に対してプロットした図。(文献3より)

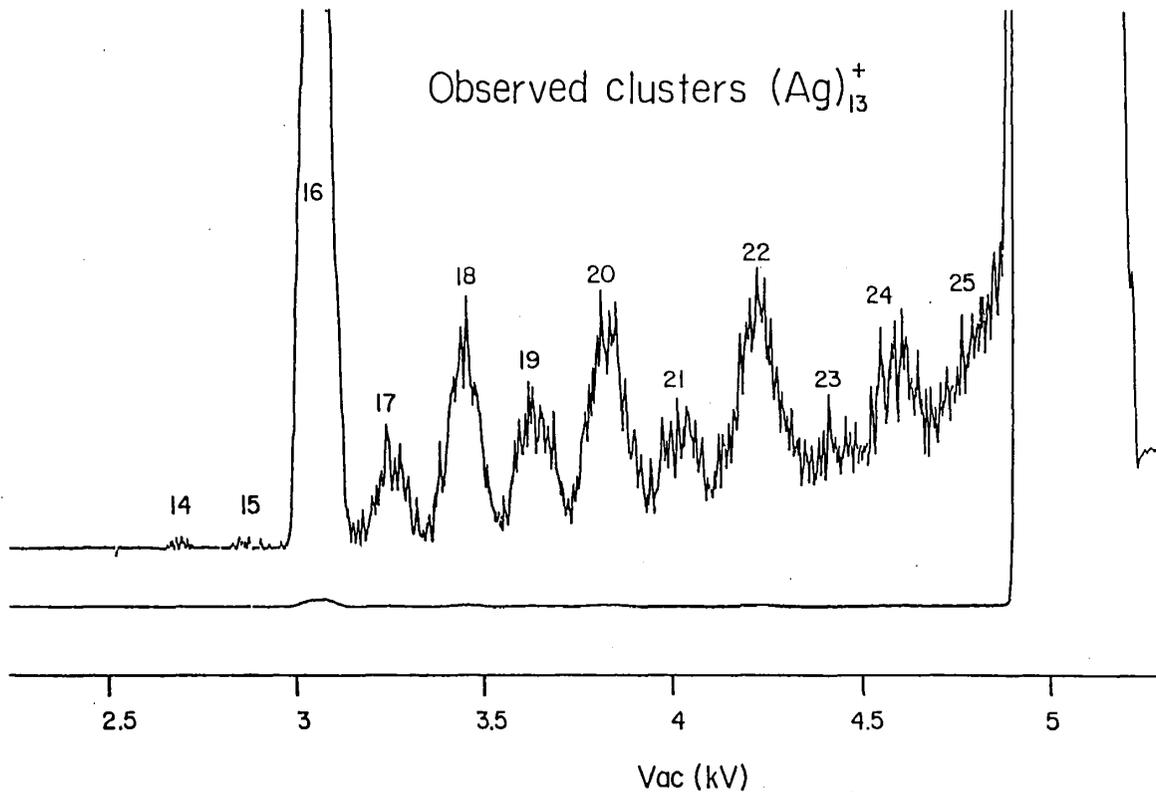


図7 色々な親クラスターからのフラグメントイオン 13^+ のスペクトル。加速電圧 5 kV ($=E_0$)以下では、圧倒的に大きい1価からのフラグメントイオンの妨害が無い。各ピークの数字は親クラスターイオンのサイズである。(文献4より)

オンが通るようにセットしておく。 n の違う親クラスターからの同じ質量の分裂生成物 n_1 は加速電圧を $E_0/2$ からスキャンすると次々に観測される。図7に磁場の強度が丁度 13^+ イオンが通るようにセットした時の分裂スペクトルを示す。各ピークに示してある数字は2価の親イオンのサイズである。加速電圧が E_0 より大きくなると1価からの分裂生成クラスターが観測されるようになる。一般に1価からの分裂生成物は2価からのものに比べて圧倒的に多いので、 E_0 より大きい加速電圧では2価からの分裂生成物は観測できない。

n_1^+ のイオン量 $I(n_1)$ は次のようにあらわされる。

$$I(n_1) = P(n) * \sigma(n/n_1)$$

ただし $P(n) = n^{++}$ のイオン量； $\sigma(n/n_1) =$ イオン源と電場の間で n^{++} から n_1^+ に分裂する断面積である。

図7で 16^{++} からの分裂生成物が大きい、これは 16^{++} のイオン量 $(P(16/13))$ が多いか、あるいは $\sigma(16/13)$ が大きいかのいずれかである。

このようなスペクトルを多くの親イオンに対して取り、ある特定の親イオンに対して編集し直すと図8のようにある親イオンからの分裂パターンが得られる。図8では親イオンは 15^{++} と 16^{++} である。この分裂パターンから次のような特徴が読み取れる。

1) 親クラスターのサイズが偶数である場合、奇数サイズのクラスターに分かれる確率の方

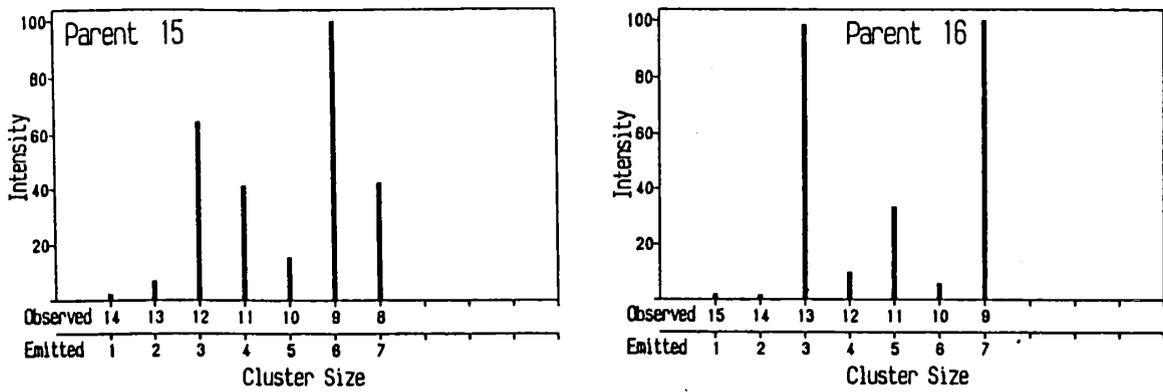


図8 親クラスターイオンが 15^{++} と 16^{++} の時のクーロン分裂パターン。奇数-偶数振動がみられ、またマジッククラスター 3^+ と 9^+ への分裂確率が高い。(文献4より)

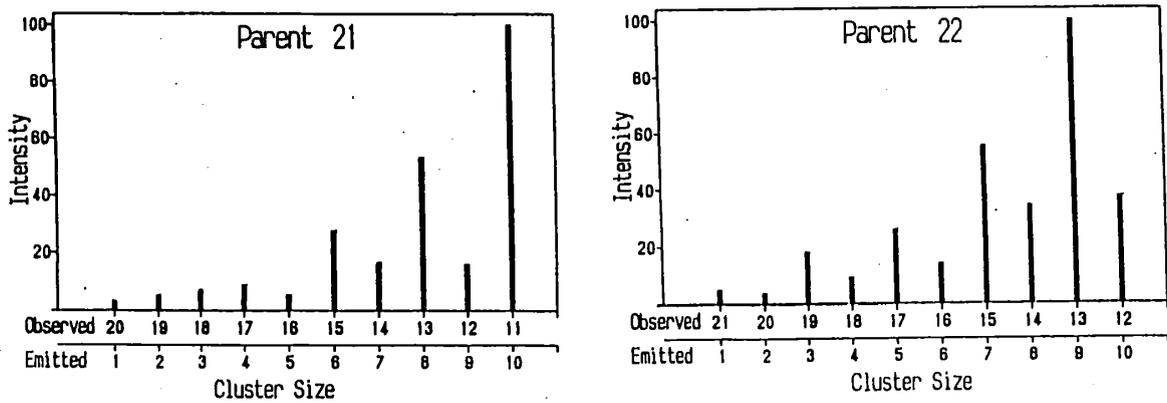


図9 親クラスターが 21^{++} と 22^{++} の時の分裂パターン。奇数-偶数振動が親クラスターのサイズによらず見られる。親のサイズによらず分裂パターンはよくにいて、対称分裂の確率が高い。(文献4より)

が偶数サイズのクラスターに分かれる確率より大きい。これは次のような2つの分裂の種類があるためであろう

- A) (偶数) $^{++}$ → (偶数) $^{++}$ (偶数) $^+$
- B) (偶数) $^{++}$ → (奇数) $^{++}$ (奇数) $^+$

Bの場合バレンス電子数は奇数であるために、Aのバレンス電子数が偶数の場合より生成物のエネルギーレベルが高くなるためである。親イオンのサイズが奇数の場合は

$$(奇数)^{++} \rightarrow (偶数)^{++} (奇数)^+$$

の1つの分裂パターンしかないため偶数-奇数の振動が見られない。

2) マジッククラスター $(3)^+$ または $(9)^+$ への分裂確率が大きい。

3) 親クラスターのサイズが違くと分裂パターンが大きく違う。

親クラスターのサイズが大きくなると、図9に示すように大きさが同じ程度のクラスターに分裂する確率が大きくなり、サイズの違いによるパターンの変化が小さくなる。これは体積エネルギーに対して殻効果のエネルギーが相対的に小さくなり、全体を液滴と考える事ができるようになるためであろう。中村による銀クラスターの分裂の殻効果を入れた計算結果⁵⁾とはだいたい一致している。

Ag 分裂の結果を Na や Au の結果と比べると、 Ag の分裂パターンは途中の2体のポテンシャルに関係なく、分裂生成物のエネルギーが低い方が分裂確率が大きいように見える。これはクラスターの内部温度の違いであろうと推測される。スパッター法で作ったクラスターは内部温度が高いと思われるのに対して、断熱膨張法で作ったクラスターは温度が低い。一般的に並進、回転、振動の温度 T は

T (振動) $>$ T (回転) $>$ T (並進) となる。

断熱膨張法では並進の温度は数Kまで下げる事ができる。液体金属イオン源で作ったクラスターは金属の融点より低いと思われる。なぜならば、電解脱離は一種の蒸発であるので、蒸発の際クラスターは融点より低い温度になるためである。

クラスターがどのような温度になっているかを測定する事は難しいが、光イオン化の際の光のエネルギーとイオン量の関係から推定できる。図10は光のエネルギーと K_2 クラスターのイオン量の関係である。スパッター法で作ったクラスターは色々な初期状態にあるので、アペアランスポテンシャルの立ち上がりがはっきりと分からないのに対して、断熱膨張法で作ったクラスターでは立ち上がりがはっきりしている。

5) Ta クラスター

2価クラスターの分裂をクーロンエネルギーが支配的である場合と表面エネルギー（表面張力）が支配的である場合について考えてみよう。サイズ n のクラスターが n_1 と n_2 のクラスターに

ELECTRONIC SHELL STRUCTURE AND METAL CLUSTERS

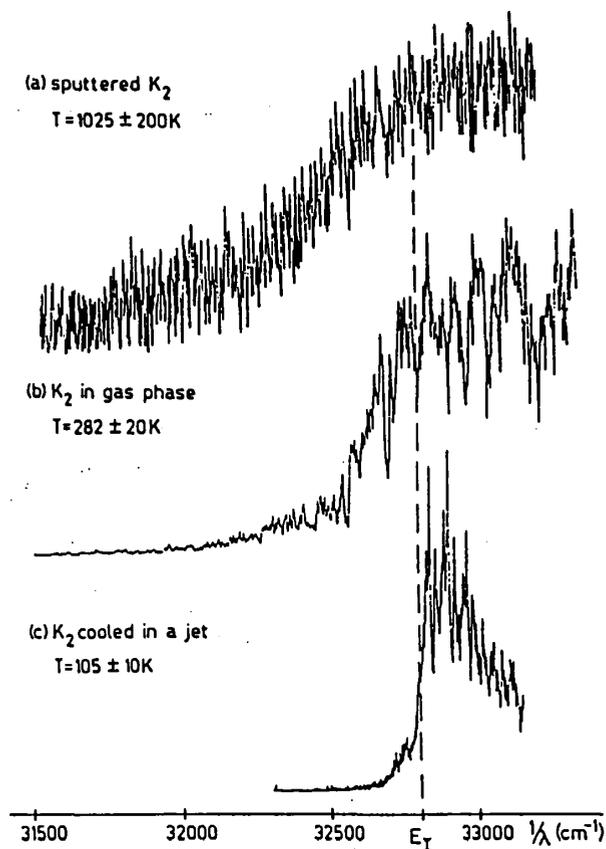


図10 色々な方法で作った K_2 クラスターの光イオン化曲線

分かれた場合を考えよう。半径 r の金属球に q の電荷がある場合のポテンシャルは $E=q^2/r$ であるから、 n_1 と n_2 に分かれて無限遠に遠ざかった場合、エネルギーは $E_c=e^2(1/r_1+1/r_2)$ となる。ただし r 、 r_1 、 r_2 はクラスター n 、 n_1 、 n_2 の半径である ($r^3=r_1^3+r_2^3$)。 $r^3=r_1^3+r_2^3=一定$ で $1/r_1+1/r_2$ を最大にするのは $r_1=r_2$ の場合である。すなわち、対称分裂がいちばん起こりやすい。

次に表面張力が支配的である場合を考える。表面張力のエネルギーは表面積に比例するとして2つのクラスターの表面張力のエネルギー E_s は

$E_s=r_1^2+r_2^2$ であるから $r^3=r_1^3+r_2^3=一定$ で E_s を最大にするのは $r=r_1$ もしくは $r=r_2$ で非対称分裂の場合である。

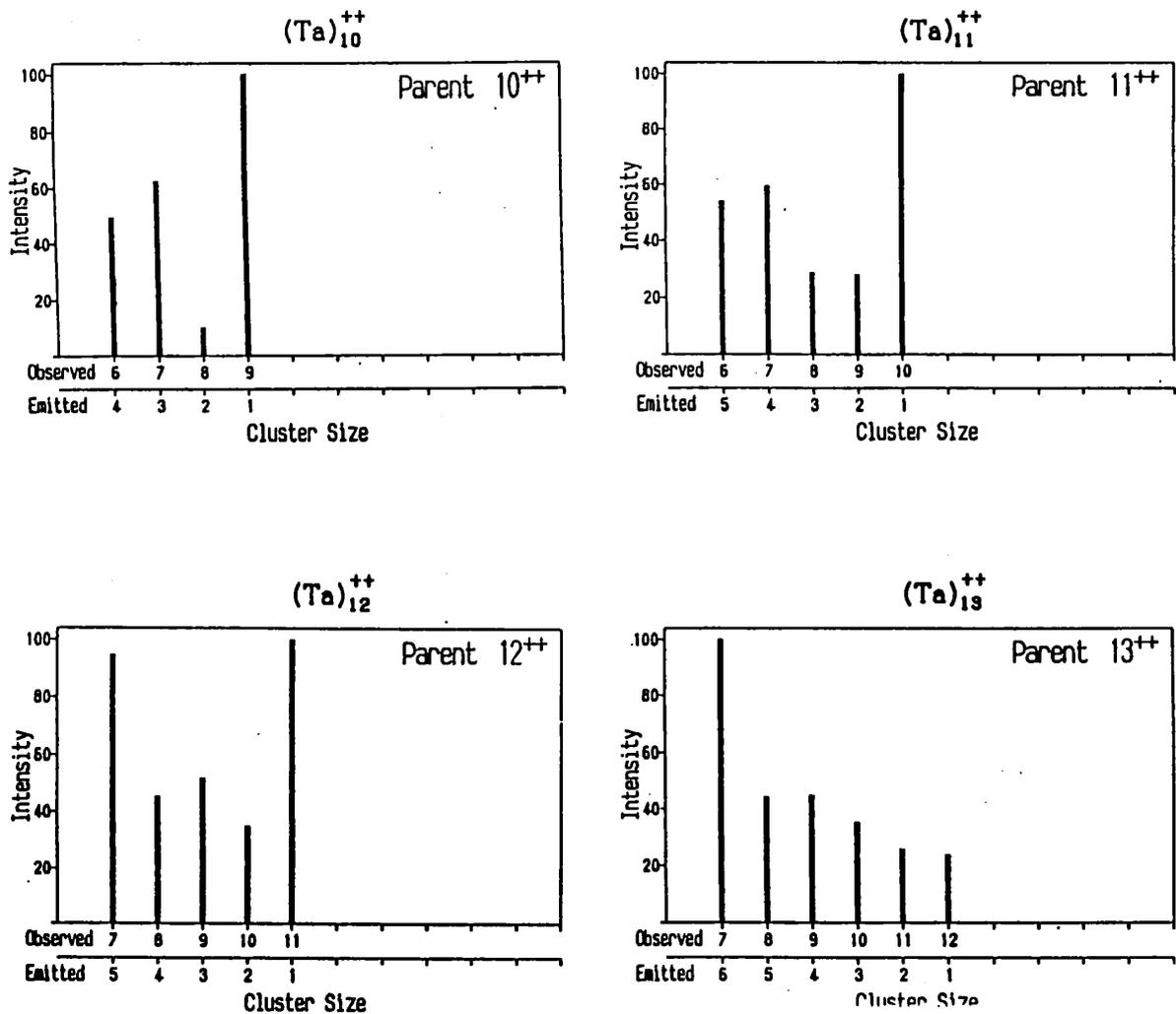


図11 Ta⁺⁺クラスターの分裂パターン。サイズが小さいときは非対称分裂が主であるがサイズが大きくなるにしたがって対称分裂の確率が大きくなる。

固体を切断するとき、切断によって原子1個あたり ϵ のポテンシャルエネルギーが生じるとすると、ある面内に原子が N 個あるとするとポテンシャルエネルギーの増加は $N\epsilon$ である。この面の原子の総数は切断面の面積に比例するために $N\epsilon = \gamma S$ と書ける。すなわち表面張力係数 γ は結合手の強さに比例する。原子間の結合エネルギーが大きいほど、対称に分裂して多くの結合手を切断するより1つの原子が離れた方がエネルギー的に得である。

Ta クラスタはサイズが小さいとき非対称分裂が主で、サイズが大きくなるにしたがって対称分裂が主になる。その様子を示した図が図11である。Ta クラスタの分裂はAgの分裂を測定した方法と同様である。 n が11以下では非対称分裂であるが、 $n=12$ あたりでは対称分裂の確率と非対称分裂の確率が等しくなり、 $n=13$ 以上では対称分裂が主になる。サイズが大きくなるとTa クラスタは金属的になるためであろう。

6) 終わりに

現在のところ多価クラスターを作る方法は限られているので、クーロン分裂の研究は2, 3価のクラスターについて行われているに過ぎない。今後、クラスターと多価イオンとの衝突で多価イオンを作る方法や、光イオン化の方法が改良されて多価イオンを作れるようになると核分裂相当の分裂反応の研究が進むであろう。また、多価イオンでエネルギーの高い状態が作り出せれば、核破碎に相当する反応も作りさせるであろう。

クラスターの研究を行っている者としては原子核物理からの一方交通ではなく、クラスター物性から原子核物理へのフィードバックができるような状態に早くなりたいと思う。

参考文献

- 1) W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. derHeer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. Cohen, Phys. Rev. Lett., 52, 2141 (1984)
- 2) C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac and M. de Frutos, Phys. Rev. Lett., 64, 2893 (1990)
- 3) W. A. Saunders, Phys. Rev. Lett., 64, 3046 (1990)
- 4) I. Katakuse, H. Ito, and T. Ichihara, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 97, 47 (1990)
- 5) M. Nakamura, Z. Phys., D, 19, 149 (1991)