

原子クラスターの殻構造・形・電子励起

筑波大学物理学系 矢花一浩

研究会では、金属クラスターを中心に、有限量子系として見たクラスターの物理について紹介した。その要旨を以下にまとめる。

原子クラスターは、数個から数万個の原子を集めた物質である。1980年代にクラスタービームの技術が発達し、真空中に孤立した状態で原子クラスターの性質を調べることが可能になり、クラスター分野の研究が飛躍的に発展した。その中で、W. Knightらの発見した金属クラスターの魔法数は、球形井戸型ポテンシャルに束縛された1電子運動によるものと解釈された。この魔法数の起源は、中性子と陽子が球形井戸型ポテンシャルに束縛された原子核の場合と大変類似している。実際、金属クラスターと原子核は魔法数以外にも多くの共通する側面を持っている。

金属クラスターの光吸収スペクトルは、電子の双極集団運動であるミー・プラズモンに特徴付けられる。これは原子核の巨大双極共鳴と類似した集団励起である。金属クラスターでは正イオンに対する電子全体の一様な振動運動であり、原子核の巨大双極共鳴は電荷を持つ陽子と持たない中性子の相対運動である。原子核の巨大双極共鳴は、変形核では長軸方向と短軸方向の2つの振動に分離するが、同様の分離が金属クラスターでも現れ、クラスターの形を直接知る重要な手段となっている。光吸収スペクトルから得られる金属クラスターの形は、球形をした閉殻のあと、原子数（電子数）の増加に伴いしばらくはプロレート型であり、さらに数が増すとプロレート型とオブレート型が混在し、次の閉殻の手前でオブレート型が現れる。この振る舞いは、変形一体ポテンシャル中での1電子エネルギーの構造から理解され、原子核変形の場合のニルソン模型と同じメカニズムである。さらに金属クラスターは偶数個の電子数を持つものがより安定である。原子核でも陽子数・中性子数が偶数の場合により安定だが、これは核力が引力であることによる対相関に起源を持つ。電子間力が斥力であるクラスターでの偶奇性はこれと異なる。多くの分子は電子数が偶数の場合に安定化するが、これは空間電子軌道がスピン自由度により2重縮退していることによる。金属クラスターの場合も、イオン芯の存在により電子軌道は縮退が解けており、スピン自由度による偶奇性が現れるのである。実際、原子では偶奇性に変わりフントの規則が現れるが、これは電子間力が斥力であることを反映した相関である。

クラスタービームを用いた実験では、金属クラスター以外にも様々なクラスターが生成され調べられてきた。最も有名な例は、フラーレンの発見である。フラーレンは、最初炭素クラスタービームが60個の原子数で極端に多く生成されることから発見された。炭素クラスターは、フラーレンを含めてサイズによる形の変化が面白い。作り方や荷電状態にも

よるが、10 個程度まではチェーン（直鎖）、10 個から 30 個程度のサイズではリング（単環）状、30 個を越えるとかご型（フラーレン）をしたものがよく現れる。フラーレンの安定性には幾何学的な対称性の高さが重要だが、チェーンやリングの場合は電子の 1 次元的な殻構造も安定化に寄与していることが知られている。

クラスターや分子は原子核の座標を固定すれば電子の多体系と見ることができ、その基底状態の構造を非経験的に調べる手法として、密度汎関数法がしばしば用いられる。密度汎関数法では、自己無撞着な 1 電子問題（Kohn-Sham 方程式）を解くことにより、系の厳密な基底状態の性質を調べる可能性がある。同じくフェルミ粒子多体系である原子核では、自己無撞着な 1 粒子問題を解く手法に例えば Skyrme Hartree-Fock 法があり、原子核の質量や形など、基底状態の基本的な性質を記述する有効な理論として知られている。定量的に量子物質を記述する理論として、密度汎関数法は相互作用の違いを越えて、電子系・核子系ともに有力な方法として発展してきた。

さらに励起状態や衝突現象などのダイナミクスに対して原子核物理では時間依存平均場理論が発展してきた。密度汎関数法を電子ダイナミクスに拡張した理論である時間依存密度汎関数法は、金属クラスターのミー・プラズモンの記述を中心に、クラスターの分野で発展したが、最近では分子の電子励起状態を非経験的に調べる手法として注目されている。実際、簡単な局所ポテンシャルを含む時間依存 Kohn-Sham 方程式により、多くの分子の光応答が精度良く記述されることが確かめられてきた。

時間依存密度汎関数法を用いれば、物質の光応答をある程度の水準で非経験的に記述することができる。その中味を見れば、光応答を特徴づける要素を理解することができる。金属クラスターのミー・プラズモンは、単純な導体球で予想される共鳴エネルギーよりも系統的に低い励起エネルギーに観測されるが、その起源は様々である。共通してみられるものに、量子論的な電子の染み出しにより、電子分布の有効半径が大きくなり励起エネルギーの低下をもたらす染み出し効果がある。Li クラスターでは約 30% 程度の大きな励起エネルギーの低下が見られるが、これは Li イオンの束縛電子が s 軌道であるために、価電子に対して s 状態でのみ強い斥力が働き有効質量が大きくなるためと理解される。Ag クラスターでも大きな励起エネルギーの低下が見られるが、これは閉殻となっている d 電子の分極効果として理解されている。

最近のクラスター研究は、表面に置かれたクラスターをはじめとする応用研究に重心が移りつつあるが、孤立したクラスターの実験も一定の割合で進んでいる。金属クラスターの固相・液相相転移の精密な測定による、有限サイズの系の熱力学的性質、ヘリウムクラスターをめぐる発展、同じく液体ヘリウムを用いた低温クラスターの生成とスペクトロスコピーの測定などが挙げられる。