

金属クラスターの魔法数系列

広大VBL 園田幸治†

§1 はじめに

現在までの金属クラスターの質量スペクトル等の観測により、原子数 N が数万個までの Na クラスターで魔法数が確認されている。¹⁻³⁾ その観測された魔法数は、価電子状態による殻構造および原子による殻構造を反映していることが指摘されてきた。クラスターサイズが 2000 個程度以下では価電子の殻構造が支配的である。価電子による殻構造は、原子核中の核子の運動を等方的な有効ポテンシャル中の独立運動として記述する Meyer と Jensen により提唱された殻模型を適用して、ある程度説明がなされてきた。さらに、金属クラスターの模型としてジェリウム球を採用し、密度汎関数理論を基礎とした電子状態の計算が主として行われてきた結果、電子の殻構造を定量的に求めることに多くの成功を収めてきた。 $N=800\sim 1000$ 個においては、三角形と四角形をつくる準古典的な閉じた軌道運動の間の干渉によるスーパーシェルが現れることが指摘されている。⁴⁾ 2000 個程度以上になると原子の殻構造が支配的になる。このような金属クラスターの殻構造において、特に電子状態の殻構造を反映した結果生じる魔法数のサイズ依存性に関して、系統的に説明されたとは言いがたい。

この電子の殻構造の解明を試みるために、金属クラスターの模型としてジェリウム球を採用し、密度汎関数理論を基礎とした電子状態の計算を行い、殻構造のサイズ依存性に関して詳細に検討した。^{5,6)} その結果、金属クラスターの電子の殻構造がクラスターサイズの増加に伴って徐々に変化していくことを示し、その殻構造を反映した魔法数のサイズ依存性を表現する 4 つの数列 (魔法数系列) を提案した。これにより、三角形の軌道と四角形の軌道の干渉だけでは、十分に説明されなかった $N\sim 100$ の魔法数も説明できると考えられる。以下のセクションでは、その魔法数系列およびそれと電子の殻構造との関係について述べる。

§2 魔法数系列

金属クラスターの電子の殻構造はサイズの増加に伴って質的に変化していくことが示された。殻構造にその変化が起こるサイズは、 $N=34\sim 40$, ~ 200 および $800\sim 1000$ で

†E-mail : sonoda@mcluster.ias.hiroshima-u.ac.jp

ある．エネルギー準位は，そのサイズを境にして， $2n+l$ 的縮重， $2n+l$ および $3n+l$ の混成縮重， $3n+l$ 的縮重および $4n+l$ 的縮重へと変化していく．ここで， n は動径量子数， l は軌道角運動量子数である．

その殻構造の質的変化を反映した $N=1\sim 2000$ での魔法数のサイズ依存性を以下の4つの数列 ($N_i^{2n+l}, N_i, N_i^{3n+l}, N_i^{4n+l}; i=1,2,3,\dots$) で示した．

$$N_i^{2n+l} = i(i+1)(i+2)/3 \quad (1)$$

$$N_i = N_i^{2n+l} - (i-1)(i-2) \quad (2)$$

$$N_i^{3n+l}[I, M] = N_{i=M}^{2n+l} + 6I^3 + 3(2M+3)I^2 + (2M^2 + 6M + 3)I \quad (3)$$

ただし， $I = \text{int}(i/3)$ ， $M = \text{mod}(i, 3)$ ．

$$N_i^{4n+l}[I, M] = N_{i=M-1}^{2n+l} + [32I^3 + 24(M+1)I^2 + 22M^2 + 6M - 1I]/3 \quad (4)$$

ただし， $I = \text{int}[(i+1)/4]$ ， $M = \text{mod}(i+1, 4)$ ．

図1は，魔法数系列について説明したものである．

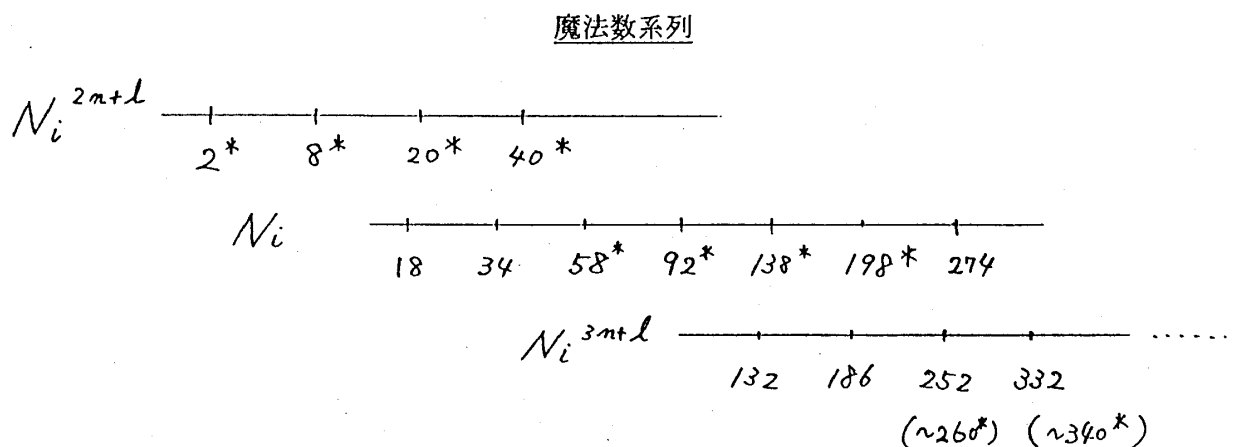


図1 横軸は， $N^{1/3}$ でスケールされている．各数字がほぼ等間隔に並んでいる点に注目．*が観測された魔法数．()中の260および340は実験結果⁷⁻⁹⁾の平均的な値であり， N_i^{3n+l} の値に最も近い．

魔法数は数系列 $\{N_i^{2n+l} | 2, 8, 20, 40, \dots\}$ ， $\{N_i | 18, 34, 58, 92, 138, 198, \dots\}$ ， $\{N_i^{3n+l} | 132, 186, 252, 332, \dots\}$ ，さらに， N_i^{4n+l} の数系列へとクロスオーバーしていく．

§3 魔法数のサイズ依存性

図2において、(1)~(4)の4つの数列と実際に観測された魔法数⁷⁻⁹⁾との比較を示す。魔法数 $N_{\text{magic}}=2, 8, 20, 40$ は $i=1, 2, 3, 4$ で N_i^{2n+l} と一致し、 $N_{\text{magic}}=58, 92, 138, 198$ は $i=5, 6, 7, 8$ に対する N_i によって与えられる。さらに、 $N=250 \sim 800$ の魔法数は、 N_i^{3n+l} が最もよく合い、Martin *et al.* によって観測された‘cold’ Na クラスタに対する魔法数 1040, 1220 および 1430 は N_i^{3n+l} 中の値に最も近い。それ以上のサイズにおいては、原子構造のシェルが顕著になり、立方八面体もしくは正二十面体が一皮ずつ完成するときの原子の殻構造が観測されている。Martin らの結果に対して、Pedersen らによって観測された Na クラスタの $N=800 \sim 2000$ での魔法数および Bréchnignac らによる Li クラスタの魔法数は N_i^{4n+l} の値と非常に近い。さらに、Pedersen らのデータは $N > 2000$ に対して N_i^{3n+l} および N_i^{4n+l} と異なる結果を示した。

$N=300 \sim 1000$ においてエネルギー準位の縮退で主となるのは $3n+l$ 縮重であり、そこへ $4n+l$ 縮重が関与して、干渉および $N \sim 1000$ においてうなり等を起こすが、 $N \sim 100$ の場合は、 $2n+l$, $2n+l$ および $3n+l$ の混成縮重が、Fermi 準位付近の縮重として見られ、サイズの増加と共に $3n+l$ 縮重、 $4n+l$ 縮重へと変化していく。 $2n+l$ および $3n+l$ の混成縮重は、star orbits¹¹⁾ に対応づけが可能ではないかと推測される点が見つかった。また、 $N=10 \sim 100$ 程度の場合、このような一電子問題での議論が適切かどうかに関して検討の余地があり、その点は今後の課題である。

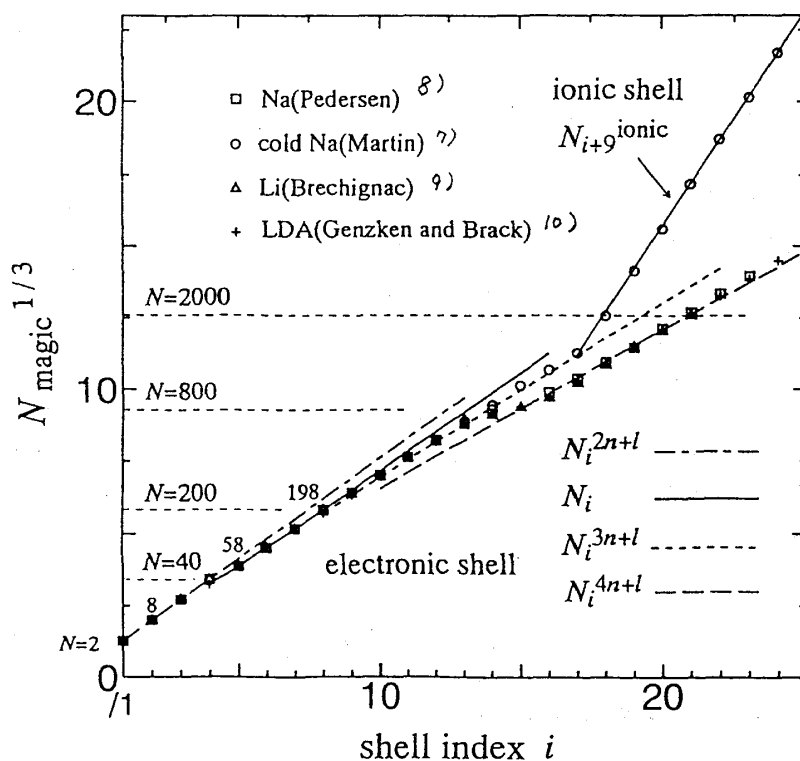


図2 4つの数列と実際に観測された魔法数⁷⁻⁹⁾との比較。

§4 まとめ

金属クラスターの電子の殻構造はサイズの増加に伴って質的に変化していくことが示された。殻構造にその変化が起こるサイズは、 $N=34\sim 40$, ~ 200 および $800\sim 1000$ である。Fermi 準位付近のエネルギー準位は、そのサイズを境にして $2n+l$ 的縮重, $2n+l$ および $3n+l$ の混成縮重, $3n+l$ 的縮重 および $4n+l$ 的縮重へと変化していくことが明らかにされた。

その殻構造の質的变化を反映した $N=1\sim 2000$ での魔法数のサイズ依存性を 4 つの数列で示し、観測された魔法数のサイズ依存性と比較した結果、サイズの増加に伴って魔法数が異なる 4 つの数列で次々に表され、 $N=34\sim 40$, ~ 200 および $800\sim 1000$ でクロスオーバーしていくことが明らかになった。クラスターサイズの増加と共に、Fermi 準位付近のエネルギー準位が、 $2n+l$, $3n+l$, $4n+l$ 的縮重と変化していくことと魔法数系列のサイズ依存性が対応づけられた。

文献

- 1) W.A.de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 611.
- 2) M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 677.
- 3) H. Haberland(ed.), *Clusters of Atoms and Molecules I, II*, (Springer-Verlag, 1994).
- 4) H.Nishioka, K.Hansen and B.R.Mottelson, *Phys. Rev.* **B42** (1990) 9377.
- 5) K.Sonoda, F.Shimojo, K.Hoshino, and M.Watabe, *Proc. Int. Symp. Sci. and Tech. Atomically Engineered Materials* (Richmond, 1995), (in press).
- 6) 園田幸治, 博士論文 (広島大学), 1996 年
- 7) T.P.Martin, T.Bergmann, H.Göhlich and T.Lange, *Chem. Phys. Lett.* **172** (1990) 209.
- 8) J.Pedersen, S.Bjørnholm, J.Borggrenn, K.Hansen, T.P.Martin and H.D.Rasmussen, *Nature* **353** (1991) 733.
- 9) C.Bréchnac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, M.de Frutos and J.Ph.Roux, *Phys. Rev.* **B47** (1993) 2271.
- 10) O.Genzken and M.Brack, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3286.
- 11) J.Manisikka-aho, and M.Manninen, *Phys. Rev.* **B48**, (1993) 1837.