

金属クラスターの分裂

姫路工業大学理学部 小泉裕康

1 序。

金属クラスターは現在1個から数千個の原子を含むものをつくることが可能であり、原子とバルクの間相としての微粒子の性質をしらべるのに非常に適した系である。応用面でも微細加工技術の進歩により次世代電子デバイスの一部となることが予想され、また工業的・化学物質合成用の触媒として重要性である。ここでは我々が金属クラスターの分裂過程を殻補正の方法ならびにジェリウムモデルをもちいて研究した結果を紹介する。

核補正の方法 (Method of Shell corrections) は V.M. Strutinsky [1] により始められた原子核の変形および分裂のための理論である。この方法は現在、分裂のエネルギー障壁などの定量的計算にもっとも信頼できる結果を与える理論である。殻補正の方法では第ゼロ近似として原子核を古典的な液滴とみなし、そこに量子論的な補正を加えていく。これはまた別の見方をすると、液滴で近似される位相空間における核子の一様な分布を第ゼロ近似とし、そこに核子が殻構造を示す事による位相空間分布の一様分布からのずれを補正として加える方法である、ということもできる。

ところでバルクの金属では、一様な正電荷バックグラウンド中を価電子が運動しているというジェリウムモデルの描像がよい近似になっており、金属クラスターの内部がバルクで近似できるとすれば、金属クラスターを液滴モデルで近似するのは第ゼロ近似としてはよいものになっていると予想される。また金属クラスターはその安定性に価電子数に関する魔法数が存在する。これは価電子が殻構造をつくっていることに由来し、この効果を取り入れるためには量子論的な補正が必要となる。原子とバルクの間相としての微粒子の性質をしらべるためには、この量子論的な補正が非常に重要となる。したがって量子論的な補正を取り入れることの出来る殻補正の方法は金属クラスターにたいして有効な方法となる。

2 殻補正の方法。

我々の用いた殻補正の方法は非常に単純なものである [2]。最初に液滴モデルから説明する。液滴モデルのエネルギーは体積エネルギー、表面エネルギー、そしてクーロンエネルギーの和として近似する。体積エネルギーは系の変形・分裂によって変化しないとすると変形・分裂の過程で定数となるので省くことにする。表面積を S 、表面張力を σ とすると表面エネルギーは $E_{\text{surf}} = \sigma S$ となる。クーロンエネルギーは金属クラスターを理想導体として計算する。液滴の形は次の形状関数 (Shape Function) を用いて表した：

$$\rho_s(z) = s \sqrt{[1 - (z/s)^2][A + 2\alpha Bz/s + B(z/s)^2]}$$

ここで液滴の表面は $\rho_s(z) = (x^2 + y^2)^{1/2}$ で定義され、 A, B, α はそれぞれ、のび変形、くびれ変形、非対称変形のパラメーターであり、 s は液滴の体積を一定に保つためのスケーリングパラメーターである。図 1 にパラメーター A, B を変えたときの液滴の形を示す。

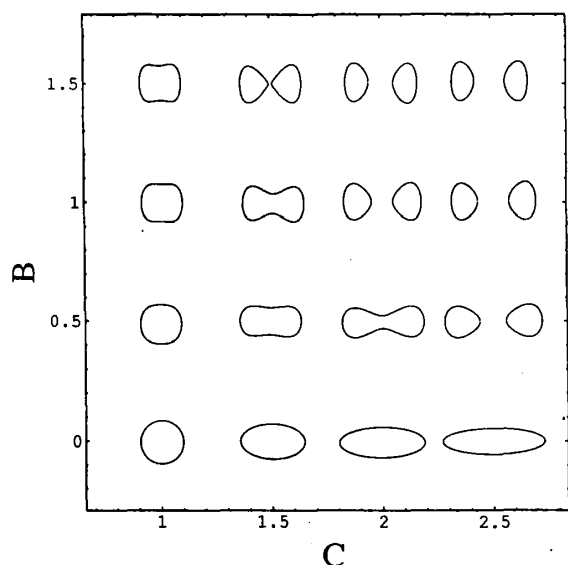


図 1 $\text{Ag}_{23}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{12}^{+} + \text{Ag}_{11}^{+}$ の分裂過程に対応する B と C を変えたときの形状関数 ρ_s が与える金属クラスターの形。

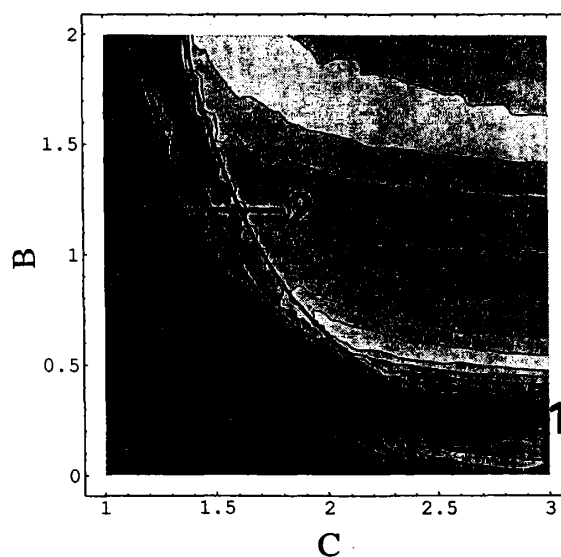


図 2 $\text{Ag}_{23}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{12}^{+} + \text{Ag}_{11}^{+}$ の分裂過程に対応する殻補正の方法でもとめたポテンシャル曲面。等高線は 1 eV から 9 eV まで 1 eV ごとに引いてある。陰影は黒いほどエネルギーが低い。1 および 2 はジェリウムモデルの計算を行った、2 つの分裂経路を表す。図を横切る曲線は分裂線とその右側でクラスターは分裂している。

殻補正の項は

$$E_{\text{shell}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon g_{\text{BB}}(\epsilon)$$

としてもとめた。ここで N は全価電子数、 ϵ_i は液滴内を自由に動く価電子のエネルギー準位、 g_{BB} はバリアン・ブロッホによる液滴内を自由に動く価電子の状態密度をなめらかにしたもの [3]、そして ϵ_F は g_{BB} よりもとめたフェルミエネルギーである。図 2 に殻補正の方法でもとめたポテンシャル曲面を示してある。

表 1 に液滴模型によりもとめた分裂のエネルギー障壁、殻補正の方法で求めた分裂のエネルギー障壁、および交久瀬らによって測定された分裂生成物の生成量比をまとめた。対称分裂については実験方法による制約から測定ができないので測定値はない。液滴模型で求めたエネルギー障壁は親クラスターが同じであれば分裂の生成物によらず大体おなじである。したがって実験で観測された分裂生成物の生成量比にみられる振動構造は説明できない。

表 1. $\text{AgN}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_n^{+} + \text{Ag}_{N-n}^{+}$ 生成物量比とエネルギー障壁。

n	N=22				N=21				N=18			
	11	10	9	8	10	9	8	7	9	8	7	6
殻補正の方法による エネルギー障壁(eV)	3.0	3.0	3.0	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.4	2.4	2.4	2.2
液的模型によるエネ ルギー障壁(eV)	2.0	3.8	3.6	4.4	2.6	3.2	3.6	4.6	-0.4	3.2	3.8	4.6
生成物量比 [4] (実験 値)		0.4	1.0	0.3	1.0	0.1	0.4	0.1		0.1	1.0	0.2

殻補正の方法でもとめた分裂のエネルギー障壁と測定された分裂生成物の生成量比の対応はエネルギー障壁が低いものが生成量比が高くなっており大体良い。したがって分裂のエネルギー障壁は殻補正のエネルギーに敏感に影響されることがわかる。しかし殻補正の方法でもとめた分裂のエネルギー障壁と測定された分裂生成物の生成量比の対応が良くない分裂過程もある。たとえば、 $\text{Ag}_{21}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{12}^{+} + \text{Ag}_9^{+}$, $\text{Ag}_{18}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{10}^{+} + \text{Ag}_8^{+}$ の分裂

過程では、対応は良くない。

$\text{Ag}_{21}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{12}^{+} + \text{Ag}_9^{+}$ について我々は生成量比の低さを以下のように説明した。エネルギー曲面での最小エネルギー分裂経路の解析の結果、この過程は $\text{Ag}_{21}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{11}^{+} + \text{Ag}_{10}$ と良く似た分裂経路を取る。従って、その過程との競合の結果、生成量比が低くなっている可能性がある。

$\text{Ag}_{18}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{10}^{+} + \text{Ag}_8^{+}$ の分裂は $\text{Ag}_{18}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{10}^{2+} + \text{Ag}_8$ の分裂過程が競合している。この分裂は生成物がどちらも魔法数である8個の価電子をもち、殻補正による安定化が非常に大きい。クーロンエネルギーは二価の生成物と中性の生成物に分裂するより、2つの一価の生成物に分かれた方が小さくなるが、この場合は殻補正によるエネルギーの低下が、クーロンエネルギーの増加を上回っている。

3 ジェリウムモデル。

殻補正の方法は今の所比較する実験データが少なく、その有効性にはまだ疑問が残る。それに対して金属クラスターのジェリウム模型は光に対する応答などで実験との比較が数多くなされ、よい一致を示しており、その有効性が確立している。殻補正の方法で、我々は殻補正を計算するモデルポテンシャルとして液滴の形をした空洞を使ったが、ジェリウム模型をつかえば、より現実的なモデルポテンシャルをつくる助けになる。空洞モデルポテンシャルでは電子密度のクラスターの外へのしみだしがないが、電子密度のしみだしは金属クラスターが分裂した直後に効いてくるとおもわれる。さらに、我々の殻補正の方法では電子のスピンは単に軌道準位の多重度にしか影響しなかったが、実際には電子の交換相互作用や電子相関に効いてくる。これは、とくに金属クラスターが分裂する直前では非常に重要となると考えられる。空洞モデルポテンシャルにはこれらの影響をとりいれられていない。我々が殻補正の方法で取り入れなかった効果もジェリウム模型である程度とりいれることができるので、ジェリウム模型で金属クラスター分裂を考察すればより現実的に金属クラスターの分裂を記述でき、殻補正の方法をでつかうモデルポテンシャルをよりよいものにするのに役立つ。

我々は $\text{Ag}_{21}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{12}^{+} + \text{Ag}_{11}^{+}$ をジェリウム模型をつかって計算した [5]。計算は密度汎関数法を局所スピン密度汎関数近似をつかいコーン・シャーム方程式を解くことによつて行った。ジェリウムの形は殻補正の方法でつけた形状関数で定義した。

図3に生成物が葉巻型に近い形になる分裂経路に沿った全エネルギーの変化が示してある。同時に、空洞ポテンシャルを用いた殻補正の方法で計算した全エネルギーも示し

である。この分裂経路は殻補正の方法で比較的低い分裂のエネルギー障壁を示したものである。ジェリウム模型で計算した全エネルギーは、空洞ポテンシャルを用いた殻補正の方法で計算したものよりもだいぶ大きくなっている。空洞ポテンシャルを用いた殻補正の方法では電子密度のしみだしの効果や電子相関が入っていない。他方ジェリウム模型は、バルクの銀の表面張力が実験より低くなるという欠陥をもっている。これは一般にジェリウム模型は力学的な平衡系になっていないことによる。したがって今の段階ではどちらがより優れているとはいえない。ジェリウム模型を力学的平衡系を満たすように改良する方法が提出されているが、改良されたジェリウム模型をつかって計算する必要がある。図4に生成物の軌道エネルギーが示してある。この場合生成物は $\text{Ag}_{12}^+(S=1/2)$, $\text{Ag}_{12}^+(S=0)$ の低スピン状態にある。

図5に生成物が円盤型に近くなる場合の分裂経路に沿った全エネルギーの変化が示してある。この分裂経路は前の分裂経路と同様に、空洞ポテンシャルを用いた殻補正の方法で比較的低い分裂のエネルギー障壁を示したものである。やはり、ジェリウム模型で計算した全エネルギーは、空洞ポテンシャルを用いた殻補正の方法で計算したものよりもだいぶ大きくなっている。図6に生成物の軌道エネルギーが示してある。この場合生成物は $\text{Ag}_{12}^+(S=3/2)$, $\text{Ag}_{11}^+(S=1)$ の高スピン状態にある。したがって分裂経路によって生成物のスピン状態が違うのである。これは殻補正の方法では出てこなかった結果である。実験でスピン状態を選別した生成物量が調べられれば、分裂経路とそのエネルギー障壁に関する知見が得られることになる。

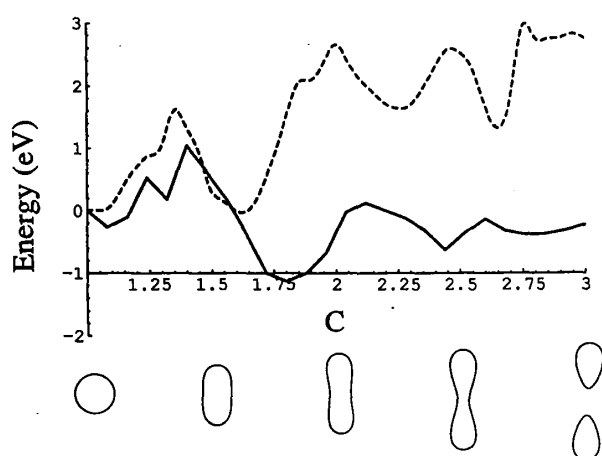


図3. 分裂経路1 (生成物が葉巻型に近い) に沿った全エネルギーの変化。実線はジェリウム模型の結果。破線は、空洞ポテンシャルを用いた殻補正の方法による結果。

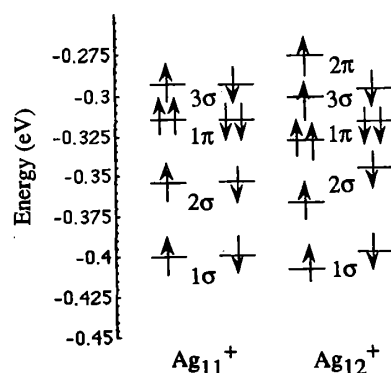


図4. 分裂経路1に沿った生成物の軌道エネルギー。(C=2.76)

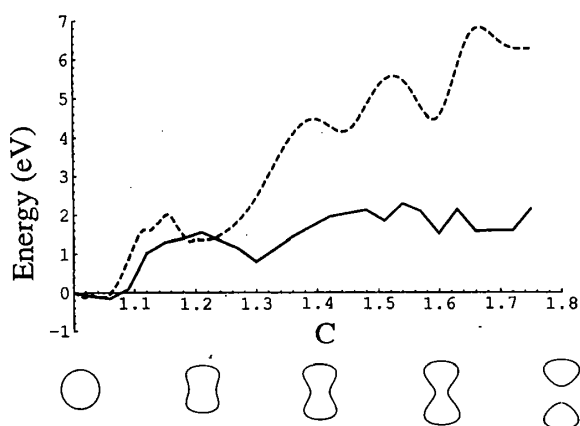


図5 分裂経路2 (生成物が円盤形に近い) に沿った全エネルギーの変化。実線はジェリウム模型の結果。破線は、空洞ポテンシャルを用いた殻補正の方法による結果。

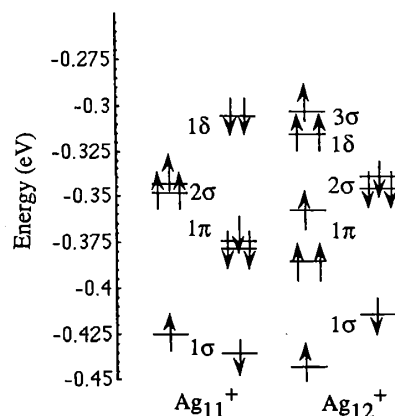


図6 分裂経路2に沿った生成物の軌道エネルギー。(C=1.66)

4 終わりに。

殻補正の方法は第ゼロ次近似として古典論を採用し、そこに量子論的な補正を加えていくという方法なので、一般化により金属クラスター以外の物質にも適用可能と思われる。特に生体高分子などのように、大きすぎて厳密な計算が事実上不可能な系にたいしては有用な方法になる可能性があり、今後の発展が楽しみな方法である。

参考文献

- [1] M.Brack, J.D.Damgaard, A.S.Jensen, H.C.Pauli, V.M.Strutinsky, C.Y.Wong, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 320.
- [2] H.Koizumi, S.Sugano, Y.Ishii, Z. Phys. D26 (1993) 264.
- [3] R.Balian and C.Bloch, Ann. Phys. (N.Y.) 60 (1970) 401.
- [4] I.Katakuse, H.Itho, T.Ichihara, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proceses 97 (1990) 47.
- [5] H.Koizumi and S.Sugano, Phys. Rev. A51 (1995) R886.