

表面張力のサイズ依存性

東北大 理学研究科 原子核理論 吉崎 弘一

1 研究目的

今まで、マイクロクラスターの主に反応について考える際、液滴モデルが広く使われてきた。この場合多くはそのエネルギーの体積項及び表面項の係数としてバルクでのそれらを流用してきた。しかし、原子核における液滴モデルでは核力の到達距離との関係で、小さい原子核に対しては表面張力と体積エネルギーに、大きな原子核の、すなわち飽和した値からのずれがあることが調べられている [1]。マイクロクラスターの表面張力、体積エネルギーには、同様なサイズ依存性が存在するの否か、を調べるのが今回の目的である。

2 研究内容

2.1 序

マイクロクラスターの表面張力がバルクの値からずれる原因として下の3つが挙げられる。

1. ウィグナー ザイツ半径 (r_s) のサイズ依存性
2. 表面近傍での分極
3. 曲率

1. については Perdew 達によって、クラスターのサイズが小さくなると共にウィグナー ザイツ半径も小さくなっていくことが既に指摘されている [2]。今回の研究では特に 2. について注目する。マイクロクラスターでは電子がイオンより広く分布する、'しみだし' の効果が知られている。これはクラスターが、表面近傍では分極していることを意味している。

この分極は中性のクラスターの場合においても、サイズが小さくなるに従って系に影響を及ぼし始める。つまり、特に小さなクラスターではこのような分極があるとエネルギー的に損をするため、電子の分布がイオンの分布に近付き、より鋭い立ち上がりを持った表面となっていくことが予想される。

3. については、クラスターが有限な領域に存在することによる、つまり表面に曲率を持つことによるずれである。しかし、これは曲率エネルギーと考え、今回は考えないことにする。

2.2 計算方法

金属の表面張力については、Lang-Kohn [3] による先駆的な研究を始め、様々な研究が成されてきた。今回の研究ではその中でも Perdew [4] による *stabilized jellium model* を用いて表面張力を計算する。

彼らはイオン背景にジェリウムモデルを用い、電子については Kohn-Sham 方程式 [5] を解くことによって表面張力を計算した。

ここで、クラスターのエネルギー密度は電子密度 ρ の汎関数として以下の様に書ける。

$$\begin{aligned}\epsilon[\rho(\mathbf{r})] &= \sum_i^{\text{occ.}} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{[\rho(\mathbf{r}) - \rho_+(\mathbf{r})][\rho(\mathbf{r}') - \rho_+(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad + \epsilon_{XC}(\rho)\rho(\mathbf{r}) + \epsilon_{sta.}[\rho(\mathbf{r})] \\ \rho_+(\mathbf{r}) &= \frac{3}{4\pi r_+^3} \theta(R - |\mathbf{r}|) \\ \rho(\mathbf{r}) &= \sum_i^{\text{occ.}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \\ x &= \frac{1}{11.4} \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right)^{\frac{1}{3}}\end{aligned}$$

ここで ϕ_i は Kohn-Sham 方程式の i 番目の状態の波動関数で、 ρ_+ はイオンの密度分布（ここでは、*jellium model* を採用）である。 ϵ_{XC} については、以下の Gunnarsson 達の評価式 [6]（リュドベグ原子単位: $m = \frac{1}{2}, e^2 = 2, \hbar = 1$ ）を用いる。

$$\epsilon_{XC} = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} - 0.0666 \left[(1 + x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{1}{2}x - x^2 - \frac{1}{3} \right]$$

また、 $\epsilon_{sta.}[\rho]$ は、*stabilized jellium model* [4] により付け加わるエネルギー密度を表している（今回、この項はそれ以外の項で計算された密度を用いて摂動として計算する。）。

また、表面張力を計算する際にしばしば、2つの軸に対して（例えば X、Y 軸）無限に広がり、残りの一軸（例えば Z 軸）に対して半無限な、一表面しか存在しないモデルが用いられる。しかし、今回の計算では、片方の表面近傍での分極からのもう片方のそれへの影響を考慮したいため、両端が存在（Z 軸に対して有限）する‘スラップ モデル’を用いることにする。

得られたエネルギー密度を一つの軸（Z 軸）について積分してエネルギー面密度 $\bar{\epsilon}$ を計算し、それを Stocker [1] と同様の方法で体積項と面積項に分ける。

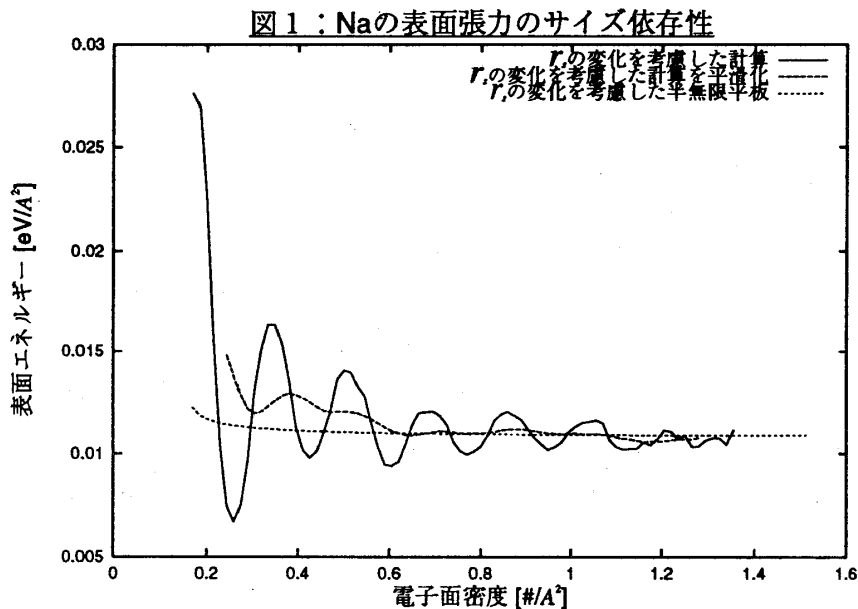
$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}[\rho] &= \bar{\epsilon}_{vol.}[\rho] + \bar{\epsilon}_{sur.}[\rho] \\ \bar{\epsilon}_{vol.}[\rho] &= \epsilon_0 \int dz \rho(z) \\ \bar{\epsilon}_{sur.}[\rho] &= \int dz \{ \epsilon_0 - \epsilon(z) \} \rho(z)\end{aligned}$$

$$\epsilon_0 = \frac{\epsilon[\rho(z=0)]}{\rho(z=0)}$$

体積項と面積項の分け方は必ずしもこの分け方に限らない。しかし、今回はこの研究の最終的な目標は、バルクでの係数を用いた液滴モデルでのエネルギー評価式に対する、サイズに依存した補正項を求めることであり、そのときは2つの項の分け方は重要ではなくなることが考慮してこのように取る。また、この分け方は Stocker の原子核での結果と比べることができるという利点もある。

3 結果

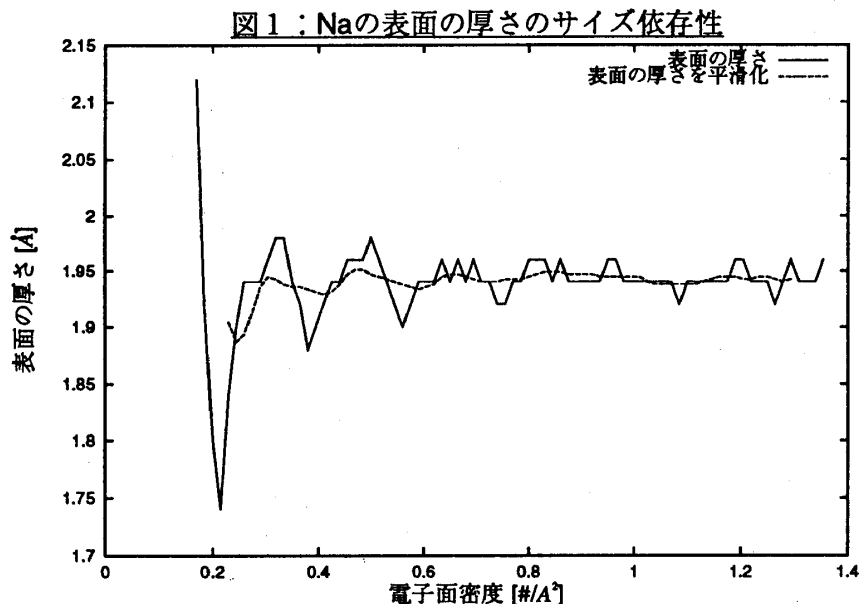
Na に対しての計算結果を図 1 に示す。



点線は、Perdew 達 [2] が指摘している r_s のサイズ依存性を考慮した一表面の場合の表面張力である。また、実線が r_s のサイズ依存性、及び両端の分極を考慮した今回の計算の結果である。シェルの影響がかなり大きく表れているが、実線を平滑化（その電子密度の ± 0.075 [# / Å] で平均）したのを見ると小さいクラスターでは点線を上まわっていることが分かる。 r_s の変化による表面張力への影響は点線に含まれているので、点線を上まわる分は分極による影響と考えることができる。

また、図 2 に示されている表面の厚さ（中心での密度の 10% ~ 90% の厚さ）、及びその平滑化（その電子密度の ± 0.06 [# / Å] で平均）された結果のサイズ依存性を見ると、小さなクラスターでは表面の厚さが薄くなることが分かる。

これは、エネルギー的に損をする両端での分極の影響が強く出る、小さいクラスターでは、分極を減らすために鋭い立ち上がりを持った表面になる、と理解することができる。



4 まとめと今後の課題

今回の計算では、一次元のジェリウムモデルに対して Kohn-Sham 方程式を解いて表面張力を計算した。その結果、小さいクラスターでは分極の影響で表面が薄くなり、表面張力が大きくなることが分かった。しかし、この手法では殻の影響が強くてしてしまう。

だが、この殻は1次元モデルでの空間の有限性からくるもので、実際のクラスターで見られる殻とは異なり、はっきりとした結論をだすためにもこれは取り除かれる方が望ましい。このため、運動エネルギーを密度勾配で展開して評価する方法で現在は計算を進めている。

References

- [1] W.Stocker, Nucl.Phys.A **324**, 21 (1979).
- [2] J.P.Perdew, M.Brajczewska, and C.Fiolhais, solid state comm. **88**, 795 (1993).
- [3] N.D.Lang and W.Kohn, Phys.Rev.B **1**, 4555 (1970).
- [4] J.P.Perdew, H.Q.Tran, and E.D.Smith, Phys.Rev.B **42**, 11627 (1990).
- [5] W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev.A **140**, 1133 (1965).
- [6] O.Gunnarsson and B.I.Lundqvist, Phys.Rev.B **13**, 4274 (1976).