

1P034

多価に帯電したファンデルワールスクラスタライオンの安定性と分裂 (日大理工) 中村正人

[序論] 多価に帯電したクラスタライオンは、価数に応じて決まる「臨界サイズ」よりも含まれる原子数が多いければ安定になる。かつて Echt ら[1]は、多くのファンデルワールスクラスタライオンについて、液滴模型を用いて分裂障壁を計算し、臨界サイズをみつめた。多くの場合、彼らの計算は実験とよい一致を示した。しかし、最近行われた実験では、ネオンクラスタライオンにおいて、液滴模型での計算値よりもはるかに小さいサイズのクラスタライオンが、安定に存在することが示された[2]。

一方、最近では互いに Lennard-Jones 力を及ぼすクラスタライオンについて、サイズが 1000 個程度まで最安定配置のエネルギーが計算されている [3]。

[本論]

本研究では Lennard-Jones クラスタライオンの最安定エネルギーの計算結果を利用して、Echt たちの計算を再検討し、希ガスおよびフラーレンの多価イオンクラスタライオンについて臨界サイズを計算した。計算法として次の二つを用いた。

(1) 殻効果を取り入れた計算、クラスタライオン中の原子配置を最適化したエネルギー[3]を用いて分裂障壁を評価した。(温度 0 K と仮定していることに相当する。)

(2) 液滴模型、ただし、Echt らの計算ではクラスタライオンの温度を 40 K としたのに対して、本研究では (1) と同様、絶対零度と仮定した。液滴エネルギーの表式は[3]の計算を再現するように決めた。

両者での計算結果を比較することにより、クラスタライオン中の原子配置による効果(幾何学的な殻効果)を見積もることができる。

[計算結果]

計算の結果、(1) および (2) のいずれのモデルでも以前 Echt の行った計算に比べて、小さな臨界サイズを与えることがわかった。(表 1 参照) その主たる原因は、温度 0 K での表面張力の値が温度 40 K での値に比べて 50%程度大きくなっていることによる。

Ar クラスタライオンについては以前の計算に比べて実験結果をよりよく再現する。Ne クラスタライオンについては実験との不一致は改善されたものの、実験結果を再現するには不十分であった[4]。

また一般に臨界サイズに対する殻効果は小さいが、Xe のクラスタライオン 4 価イオンのように、かなり顕著に見られる場合がある[4]。また殻効果のため、臨界サイズより大きいサイズのクラスタライオンも必ずしも安定とは限らないことが示された。

フラーレン多価イオンクラスタライオンについては計算[5]で、実験[6]とは極めてよい一致が見られた。(表 2 参照) また価数の大きなクラスタライオンについてはかなり顕著な殻

効果が見られた。

臨界サイズより原子数の少ないクラスター多価イオンはクーロン分裂を起こし、自発的に崩壊する。このとき、起こりうる崩壊のチャンネルについて、両方のモデルにより評価した。この結果、殻効果の影響でクラスターの崩壊が特定のサイズ（主に魔法数）を選択的に生成するように起こるようになっていることが示された。

表1 希ガスのクラスター多価イオンの臨界サイズ

種類	価数	実験値	殻効果を入れた計算	液滴模型	
				0 K	40 K[1]
Ne	2	288	657	635	868
	3	656	---	2259	2950
Ar	2	91	97	92	122
	3	226	255	251	333
Kr	2	71	54	54	71
	3	156	134	135	171
Xe	2	51	40	36	46
	3	114	87	83	107
	4	208	139	151	196

表2 フラーレンクラスター多価イオンの臨界サイズ

価数	実験値	殻効果を入れた計算	液滴模型 (0 K)
2	5	7	9
3	10	13	15
4	21	23	23
5	33	31	32
6	---	35	42

文献

- [1] O. Echt et al. Phys. Rev. A 38 (1988) 3236
- [2] I. Maeder et al. Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 023401
- [3] Y. Xiang et al. J. Chem. Phys. A. 108 (2004) 3586
- [4] M. Nakamura, Chem. Phys. Lett. 449 (2007) 1
- [5] M. Nakamura and P. -A. Hervieux, Chem. Phys. Lett. 428 (2006) 136
- [6] B. Manil et al. Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 215504