

①

博士論文

金属クラスターの電子状態の殻構造に関する理論的研究

1	金属クラスターの電子状態の計算方法	1
1.1	群論的アプローチ	1
1.2	大規模行列の対角化	3
2	金属クラスターの電子状態のサイズ依存性	13
2.1	電子状態分布、有効ポテンシャルによるエネルギーの計算	13
2.2	電子状態分布のサイズ依存性	16
2.3	エネルギーギャップのサイズ依存性	19
3	金属クラスター中の遷移現象	24
3.1	遷移現象の理論	24
3.2	遷移現象の計算	27
3.3	遷移現象のサイズ依存性	32
3.4	遷移現象の反応機構	34
3.5	遷移現象に対する各状態の寄与	34
3.6	バルク金属の遷移現象との比較	37
4	電子状態のゆらぎに関する研究	42
4.1	ゆらぎのサイズ依存性	42
4.2	ゆらぎの電子状態	50
4.3	電子の軌道ゆらぎ	51

平成8年3月

広島大学大学院 生物圏科学研究科

環境計画科学専攻

園田 幸治

目次

1 序論	3
1.1 はじめに	3
1.2 本研究の背景	3
1.3 本論文の目的および構成	5
2 金属クラスターの電子状態の計算方法	8
2.1 球形ジェリウム模型	8
2.2 密度汎関数理論 ~Kohn-Sham 方程式	9
3 金属クラスターの電子状態のサイズ依存性	12
3.1 電子密度分布, 有効ポテンシャルおよびエネルギー準位	12
3.2 電子密度分布のサイズ依存性	14
3.3 全エネルギーのサイズ依存性	19
4 金属クラスター中の遮蔽効果	23
4.1 遮蔽電荷の導出法	24
4.2 遮蔽電荷分布	25
4.3 遮蔽効果のサイズ依存性	32
4.4 遮蔽効果の密度依存性	34
4.5 遮蔽効果に対する各軌道の寄与	34
4.6 バルク金属の遮蔽効果との比較	37
5 電子状態の殻構造に関する考察	42
5.1 殻構造のサイズ依存性	42
5.2 s 軌道電子の量子条件	50
5.3 電子の状態密度	51

6 結論

57

謝辞

60

参考文献

61

アルカリ金属は、金属原子から構成されるマイクログラスターである。マイクログラスターは、新しい物性材料として注目されつつあり、従来の有機材料と異なり、分子・分子のミクロ系とも異なる物性を示し、マクロ系とミクロ系の間に位置する系（メソスコピック系）として認識されるにまで至っている。メソスコピック系は、構成粒子数により「超微粒子（サブマインパーテクナル）」と「マイクログラスター」に分けて分類されている。マイクログラスターと超微粒子は、その内部原子数と表面原子数との比によって区別されている。すなわち

$$\begin{cases} \text{内部原子数} > \text{表面原子数} & \text{マイクログラスター} \\ \text{内部原子数} < \text{表面原子数} & \text{超微粒子} \end{cases} \quad (1)$$

という区別により、マイクログラスターと超微粒子と区別される。この大きさの区別においては、表面原子数が内部原子数より大きいことにより、その表面の性質が超微粒子に比べてより顕著でなくなる。つまり、マイクログラスターの場合、超微粒子においてその表面が顕著であった性質が次第に花嫁に埋もれていく。

一方、マイクログラスターと分子との区別に関する明確な定義はないが、一般的には、分子を構成する原子配列（原子配列）が周期的に配列する結晶構造に比べて、分子の原子配列の乱れがその区別のポイントとされている。マイクログラスターにおける原子配列の乱れは、その超微粒子が分子・分子の集合に比べて増加したことから、表面での様々な原子配列が原因となること、さらにその表面の原子配列が内部構造に及びた影響が顕著でないこととされている。このような分子系であるマイクログラスターにおいて、原子サイズ効果は必ずしも顕著であるとは限らず、その影響は必ずしも大きい。

2.3 本研究の意義

金属クラスターの中で現在研究の最も進んでいるアルカリ金属クラスター、貴金属クラスターと非金属的な物性である炭素系の存在は、Knightらが分子ボーンの振動を説明し、Na₂クラスターボーンが炭素クラスターの質量スペクトルを説明したことにより、発見された。その質量スペクトル

1 序論

1.1 はじめに

金属クラスターとは、金属原子から構成されるマイクロクラスターである。マイクロクラスターとは、数10個ないし数1000個の粒子が集まって構成される極超微粒子であり、固体等のマクロ系また原子・分子のミクロ系とも異なる物性を示し、マクロ系とミクロ系の間に位置する系(メゾスコピック系)として認識されるに至っている。メゾスコピック系は、構成原子数により“超微粒子(ファインパーティクル)”と“マイクロクラスター”に分けて分類されている。マイクロクラスターと超微粒子は、その内部原子数と表面原子数との比によって区別されている。すなわち

$$\frac{\text{内部原子数}}{\text{表面原子数}} = \begin{cases} 0 \sim 1 & \cdots \text{マイクロクラスター} \\ 1 \sim 10 & \cdots \text{超微粒子} \end{cases} \quad (1.1)$$

という定義により、マイクロクラスターは超微粒子と区別される。この大きさの系においては、表面原子数が内部原子数より大きいことにより、その表面の影響は超微粒子に比べてさらに無視できなくなる。つまり、マイクロクラスターの物性を論ずる場合、超微粒子においてその詳細を平均化してしまった表面効果を正確に扱う必要がある。

一方、マイクロクラスターと分子との区別に関する明確な定義はないが、一般的には、全エネルギーを極小にする原子配置(基底状態と準安定状態)の数が指数関数的に増大し始める粒子数 $N \sim 10$ 程度がその区別のさかいとされている。マイクロクラスターにおける準安定状態数の急増は、その構成粒子数が原子・分子の場合に比べて増加したことにより、表面での様々な粒子配置が可能となること、さらにその表面の粒子配置が内部構造に及ぼす影響が無視できないことに因っている。このような少数多体系であるマイクロクラスターにおいて、量子サイズ効果および表面効果がその諸物性に与える影響は非常に大きい。

1.2 本研究の背景

金属クラスターの中で現在研究の最も進んでいるアルカリ金属クラスター、貴金属クラスターの特徴的な物性である魔法数の存在は、Knightらが分子ビームの技術を応用し、Naクラスタービームからクラスターの質量スペクトルを測定したことにより、発見された¹⁾。その質量スペクト

ルを測定した結果、原子数が $N=2,8,20,40,58,92,\dots$ を過ぎるところで急に Na クラスターの存在量が減少する異常が観測された。このような質量スペクトルの異常を与える原子数は、原子核の例に倣って“魔法数”と呼ばれている。魔法数は、Na 以外のアルカリ金属クラスター、貴金属クラスター、2 価、3 価金属クラスター等においても観測されている^{2,3)}。また、魔法数の存在だけでなく、金属クラスターの原子構造や電子的諸物性にも原子数 N の変化に伴う不規則な変化や振動的振舞いが生じることが知られている。

Knight らは、魔法数が金属クラスター中の価電子状態の殻構造に起因していることを初めて指摘した³⁾。殻構造とは、有限領域に閉じこめられた多粒子系において、有限な広がりと十分な深さを持つ有効ポテンシャルのもと、構成粒子がそれぞれの軌道を描いて独立運動する模型(殻模型)で記述される構造である。従来、殻構造をもつ少数多体系として、原子中の電子、原子核中の核子が考えられてきた。原子核の場合、核子の運動を 3 次元調和振動子ポテンシャルと等方的井戸型ポテンシャルの中間的なポテンシャル中の独立運動として記述する殻模型が Meyer と Jensen により提唱された⁴⁾。この殻模型は、魔法数の存在、閉殻付近の原子核の諸性質の説明において成功をおさめてきた。

金属クラスターの場合には、それを価電子と残りのイオン芯とから成る系とみなし、価電子に対して Meyer と Jensen の殻模型を適用することにより魔法数のある程度説明できることが明らかにされた³⁾。金属クラスター中の価電子に対して殻模型を適用することが成功したことは次のように理解されている。クラスター内部では、イオン芯の正電荷によるクーロン・ポテンシャルは価電子により遮蔽されており、価電子は比較的一様な有効ポテンシャル中を自由電子的に運動している。一方、クラスター表面においては、静電相互作用および価電子間の交換・相関効果による内部からの引力により、価電子はポテンシャル障壁を感じる。従って、金属クラスター中の価電子に対する有効ポテンシャルは井戸型ポテンシャルの形と類似したものとなり、原子核中の核子に対して適用された殻模型が金属クラスターの場合にも有効であると考えられる。

金属クラスターの電子状態の殻構造(以下、価電子の殻構造という)を定量的に求めるために、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が主として行われてきた⁵⁾。これらの計算により得られたクラスターの全エネルギー、電子分布

等の電子状態さらにそれから導かれるイオン化ポテンシャル、分極率、原子の束縛エネルギー等に現れる殻構造の効果(以下、殻効果という)が定量的に評価されてきた。価電子の殻構造は、そのイオン構造、変形、分裂などの様々な金属クラスター特有の物性に大きな影響を与えていることが多くの研究者によって指摘されている(例えば、文献6, p.37-86)。

現在までに、Naクラスターの魔法数は、数万個のサイズまで存在することが確かめられている⁷⁾。観測されている魔法数は、価電子による殻構造および原子による殻構造を反映している。クラスターサイズが2000個程度以下では価電子による殻構造が支配的であり、それ以上のサイズにおいては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。また、サイズが800~1000個程度においては、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効果によるスーパーシェルが現れ、価電子の殻構造が質的に変化していることが指摘されている⁸⁾。

1.3 本論文の目的および構成

§1.2で述べたように、金属クラスターの質量スペクトルの特異性、すなわち魔法数の存在は、これまでの研究により、クラスターサイズが2000個以下の場合、その価電子の電子状態が示す殻構造によっていることが明らかにされてきた。しかしながら、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する系統的な説明はなされていない。

金属クラスターにおける価電子の殻効果は、その価電子のエネルギー準位に規則的な縮重が現れることから生じている。バルク金属の場合、エネルギー準位は連続的であり、価電子の状態がFermi準位まで占有されている。超微粒子においては、そのサイズの有限性によりエネルギー準位は離散的ではあるが、その準位間隔はクラスターのそれに比べ狭く、また準位分布は均一と見なしうる。クラスター程度のサイズになると、その量子サイズ効果により、エネルギー準位の縮退による準位分布の不均一性が無視できなくなる。このエネルギー準位の縮退のサイズ依存性を明らかにすることにより、魔法数のサイズ依存性、スーパーシェル等の電子状態の殻構造を反映した物性に関する知見を得ることは可能である。

本研究の目的は、金属クラスターの電子状態が示す殻構造のクラスターサイズ依存性に関する

知見を得ることである。金属クラスターの模型として、イオン芯の正電荷をある半径の球内に均一に分布するように塗りつぶしたジェリウム球を採用する。この模型に対する電子状態の計算を行うために、密度汎関数理論のKohn-Sham(KS)方程式をセルフ・コンシステントに解く計算方法を採用する。このKS方程式の有効ポテンシャルを決定する上で、交換・相関エネルギーに対して局所密度近似を用いる。

上述の方法を用いて、価電子の殻構造が金属クラスターの電子状態および電子状態を反映した多電子効果に与える影響を定量的に調べる。

具体的には

I. 金属クラスターの電子状態のサイズ依存性

II. 金属クラスター中の遮蔽効果

に関して、バルク金属の場合との類似性あるいは異質性、またその振舞いがクラスターサイズの増加に伴ってバルク系での振舞いに近づいていく過程を系統的に調べる。

その結果を基にして、クラスターサイズの増加に伴う殻構造の質的变化について考察し、価電子の殻構造を反映した魔法数の説明およびクラスター中の価電子の状態密度について論じることを通して、金属クラスターの電子状態の殻構造に関する知見を得る。

本論文の構成を以下に述べる。2章の計算方法では、金属クラスターの模型として採用されたジェリウム球および電子状態の計算として局所密度汎関数理論について説明する。3章および4章では、2章の計算方法を用いて得られた金属クラスターの電子状態のサイズ依存性およびその電子状態を反映した遮蔽効果に対する殻構造の影響について得られた結果に関して述べる。5章では、3章および4章の結果を基にして、クラスターサイズの増加に伴う電子状態の殻構造の質的变化およびクラスター中の価電子の状態密度のサイズ依存性に関する考察を行う。6章の結論で、金属クラスターの電子状態の殻構造に関して得られた知見の総括を行う。本論文の一部は、以下の通り、すでに公表(印刷中を含む)されている。

1. Size- and Density-Dependence of Screening Effect in Metal Clusters, K. Sonoda, F. Shimajo, K. Hoshino and M. Watabe, *Proc. 7th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters* (神戸, 1994), (印刷中).

2. Screening in Metal Clusters, K.Sonoda, K.Hoshino and M.Watabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 540.

3. Surface Effects on Electronic States of Metal Clusters, K. Sonoda, F. Shimojo, K. Hoshino and M. Watabe, *Proc. Int. Symp. Sci. and Tech. Atomically Engineered Materials* (Richmond, 1995), (印刷中).

本論文では以後, 特に断らない限り, 単位系としてHartree原子単位系(a.u.)を用いる. すなわち,

$$m_e = e^2 = \hbar = 1 \quad (1.2)$$

ここで, m_e , e は電子の質量および電荷である. この単位系を用いると, 長さの単位は

$$1\text{a.u.} = 1\text{Bohr} = 0.5292\text{\AA} \quad , \quad (1.3)$$

エネルギーの単位は

$$1\text{a.u.} = 1\text{Hartree} = 2\text{Ryd.} = 27.21\text{eV} \quad (1.4)$$

と表される.

2 金属クラスタの電子状態の計算方法

2.1 球形ジェリウム模型

金属クラスタの電子状態を求めるために、金属クラスタの模型としてジェリウム球を採用した。ジェリウム球とは、金属クラスタ中のイオン芯の正電荷を半径 R の球中に均一に分布するように塗りつぶしたものである。ジェリウム球内の一様正電荷密度を n_0 とすると、正電荷密度分布 $n_+(\mathbf{r})$ は、

$$n_+(\mathbf{r}) = \begin{cases} n_0 & (r < R), \\ 0 & (r > R). \end{cases} \quad (2.1)$$

となる。

ここで、クラスタを構成する原子数を N 、各イオンの価数を Z とすると、 $n_0 = ZN/(4\pi R^3/3)$ である。 N が与えられたとき、 n_0 の値(従って R の値)をバルク金属中の平均イオン電荷密度(すなわち、電荷中性の条件から、平均価電子密度)に等しいとする。バルク金属中の平均価電子密度を通常の電子球半径パラメータ r_s を用いて表すと、

$$n_0 = (4\pi r_s^3/3)^{-1} \quad (2.2)$$

となる。従って、クラスタ半径 R は

$$R = r_s(ZN)^{1/3} \quad (2.3)$$

と与えられる。

以下の議論では、 $Z=1$ 、すなわちアルカリ金属クラスタを取り扱うことにする。このとき、 R の値は

$$R = R(r_s, N) = r_s N^{1/3} \quad (2.4)$$

と表される。

正電荷分布 $n_+(\mathbf{r})$ により生ずる電子に対するクーロン場 $v_+(r)$ は、 $v_+(r = \infty) = 0$ として、

$$v_+(r) = \begin{cases} -\frac{N}{2R} \left[3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] & (r \leq R), \\ -\frac{N}{r} & (r > R). \end{cases} \quad (2.5)$$

と与えられる。このクーロン場 $v_+(r)$ を外場とする系で、 N 個の価電子は互いに相互作用を及ぼし合いながら運動する。

2.2 密度汎関数理論 ~Kohn-Sham 方程式

金属クラスターの電子状態の計算に、密度汎関数理論⁹⁾のKohn-Sham 方程式¹⁰⁾を用いる。 N 個の価電子が外場 $v_+(r)$ 中を互いに相互作用しながら運動する多電子問題を、ある有効ポテンシャル v_{eff} のもとに価電子が独立運動する 1 電子問題に置き換えたものが、Kohn-Sham 方程式である。これらの価電子は束縛状態にあり、それらのエネルギー固有値は離散的になる。KS 方程式を解く過程において、電子はこの離散的なエネルギー準位の低い順に N 個詰められる。

価電子に対する KS 方程式をセルフコンシステントに解くために、その有効ポテンシャルを球対称ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ とする。球対称ポテンシャル中の波動関数はある適当な動径波動関数と球面調和関数の積

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.6)$$

で表される。ここでスピン座標は無視している。開殻の場合に対して、波動関数を

$$\frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{4\pi} |R_{nl}(r)|^2 \quad (2.7)$$

のように $2l+1$ 重に縮退しているとして平均してしまう。この手続きは、与えられた電子配置に対するすべての縮重度にわたって平均することに相当する。つまり、電子密度分布も球対称であるという条件を課したことになる。それゆえ、計算される全エネルギーおよび電子密度分布は、与えられた電子配置に対してとりうるすべての状態にわたる平均値である。

ジェリウム球の一樣背景正電荷による外場ポテンシャル $v_+(r)$ の下での価電子の密度分布を求めるために、Hartree ポテンシャルおよび交換・相関ポテンシャルを含めた KS 方程式の動径部分

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{\text{eff}}(r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (2.8)$$

をセルフコンシステントに解く。この KS 方程式の固有状態は、波動関数の動径部分 $R_{nl}(r)$ およびそれに相当するエネルギー固有値 ε_{nl} を用いて表される。この固有状態に対する量子数は、動径方向に関する量子数 n および軌道角運動量量子数 l である。 $n(=1,2,3,\dots)$ に関して、 $n-1$ は動径量子数であり、 $R_{nl}(r)$ の節の数と等しい¹¹⁾。また、 $l(=0,1,2,\dots)$ に対しては、 s, p, d, \dots を用いて表記する。

有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ は、以下のように与えられる。

$$v_{\text{eff}}(r) = v_+(r) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(r)]}{\delta n(r)}. \quad (2.9)$$

ここで、右辺第1項目の $v_+(r)$ はジェリウム球中の一様背景正電荷により生ずる外場ポテンシャル (式(2.5))、第2項目は電子間の静電相互作用による Hartree ポテンシャルである。第3項目は $n(r)$ の汎関数である交換・相関エネルギー $E_{\text{xc}}[n(r)]$ を $n(r)$ で変分することにより得られる交換・相関ポテンシャルである。交換・相関ポテンシャルは、 $E_{\text{xc}}[n(r)]$ を $n(r)$ で変分することにより求められる。しかし、 $E_{\text{xc}}[n(r)]$ には電子間のすべての多体効果がおしこまれていることにより、それを正確に求めることはできない。よって、局所密度近似 (LDA)¹⁰⁾ を用いて、交換・相関エネルギーを

$$E_{\text{xc}}[n(r)] \simeq \int \varepsilon_{\text{xc}}(n(r)) n(r) d^3r \quad (2.10)$$

とする。LDAにより、1電子あたりの交換・相関エネルギー $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ として、密度が n の一様電子ガスについて解かれたものが用いられる。一様電子密度 $n (= [\frac{4}{3}\pi r_s^3]^{-1})$ に対する $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ は、その場合の交換エネルギー $\varepsilon_x(n)$ と相関エネルギー $\varepsilon_c(n)$ から成る。すなわち、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{xc}}(n) &= -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} + \varepsilon_c(n) \\ &= -\frac{0.458}{r_s} + \varepsilon_c(r_s). \end{aligned} \quad (2.11)$$

右辺第1項は、一様電子ガス中の1電子あたりの交換エネルギー ε_x の表式である¹²⁾。第2項の相関エネルギー ε_c を求める試みはこれまでに数多くあるが、現在では量子モンテカルロ法による計算機実験で求められた結果が最も正確であると考えられている¹³⁾。その結果は簡単な解析関数に合わせられて¹⁴⁾、スピン分極していない電子ガスに対しては

$$\varepsilon_c(n) = \begin{cases} -\frac{0.1423}{1+1.9529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.0480 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & (r_s < 1), \end{cases} \quad (2.12)$$

と与えられる。式(2.9)の第3項目の交換・相関ポテンシャルを $v_{\text{xc}}(n(r))$ とすると、 $n(r)$ の変分計算を行うことにより、

$$\begin{aligned} v_{\text{xc}}(n(r)) &= \frac{d}{d n(r)} [n(r) \varepsilon_{\text{xc}}(n(r))] \\ &= \varepsilon_{\text{xc}}(n(r)) + n(r) \frac{d \varepsilon_{\text{xc}}(n(r))}{d n(r)} \end{aligned} \quad (2.13)$$

となる。局所密度近似により式(2.9)の右辺第3項目は式(2.13)となり、 $v_{\text{eff}}(r)$ が決定される。

電子数密度 $n(r)$ はエネルギー準位の低い順に電子を詰めることにより以下のように与えられる。

$$n(r) = \sum_{nl}^{\text{occ}} n_{nl}(r) = \sum_{nl}^{\text{occ}} W_{nl} |R_{nl}(r)|^2 \quad (2.14)$$

ここで、 $n_{nl}(r)$ および W_{nl} は電子状態 (n,l) である電子の数密度分布およびその占有数である。波動関数 $R_{nl}(r)$ は

$$\int_0^\infty dr 4\pi r^2 |R_{nl}(r)|^2 = 1 \quad (2.15)$$

のように規格化されている。電子数密度 $n(r)$ および有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ は、式(2.8)~式(2.14)をセルフコンシステントに解くことにより得られる。

クラスターの全エネルギー $E_{\text{total}}[n(r)]$ は、電子の運動エネルギー、交換・相関エネルギーおよび静電相互作用によるエネルギーの和で表される。

$$E_{\text{total}}[n(r)] = E_{\text{kin}}[n(r)] + E_{\text{xc}}[n(r)] + E_{\text{es}}[n(r) - n_+(r)] \quad (2.16)$$

と与えられる。ここで、右辺第1項目は電子の運動エネルギー

$$E_{\text{kin}}[n(r)] = \sum_{nl}^{\text{occ}} W_{nl} \varepsilon_{nl} - \int d^3r v_{\text{eff}}(r) n(r) \quad (2.17)$$

である。第3項目の静電エネルギーは、電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて、

$$E_{\text{es}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.18)$$

と定義される。

3 金属クラスターの電子状態のサイズ依存性

2章で述べた電子状態の計算方法を用いて、金属クラスターが量子効果を見逃すことのできない程度の有限サイズであることにより電子状態に現れる殻構造について調べた結果を本章で述べる。電子状態に関連する物理量としては、主として電子密度分布および全エネルギーに注目し、これらの物理量のサイズ依存性を調べる。特に全エネルギーのサイズ依存性について液滴模型に基づいた解析を行い、殻効果による全エネルギーへの寄与を抜き出して、そのサイズ依存性について詳細に調べた結果を提示する。以下、特に断らない限り、電子状態の計算結果はNaの電子球半径に相当する $r_s=4.0$ のジェリウム球に対するものである。

3.1 電子密度分布、有効ポテンシャルおよびエネルギー準位

本節では、 Na_N ($N=20, 40, 58, 92$) に相当する閉殻状態をとるジェリウム球について、電子分布 $n(r)$ 、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ およびエネルギー準位 ε_{nl} を2章の方法で計算した結果を示し、これらの量の特徴的振舞いについて説明する。

図3.1(a)において、 $N=20$ の場合に対する $n(r)$ と $v_{\text{eff}}(r)$ を示す。また、 $n(r)$ に寄与する各軌道の電子密度分布 $n_{nl}(r)$ は、これらの図中に示す。 $v_{\text{eff}}(r)$ の曲線上方に引かれている水平な線は、エネルギー準位 ε_{nl} を表し、太線は s 軌道($l=0$)、細線は s 以外の軌道($l \geq 1$)のエネルギー準位である。有効ポテンシャルは、§1.2で述べたようにクラスター内部ではほぼ水平であり、表面付近で単調にその大きさが減少して0に近づいていくことが分かる。それに対応する $n(r)$ は、サイズの有限性によりその分布に平均密度 n_0 を中心とする振動が生じる。 $N=20$ の場合、 $n(r)$ を構成する軌道は、 $1s, 1p, 1d$ および $2s$ である(これらの軌道は、水素原子に対する軌道の表記に従うと、それぞれ、 $1s, 2p, 3d$ および $2s$ と n を $n+l$ に変えたものに対応する)。 $1s$ 軌道の波動関数は節を持たず、クラスター内に広く分布している。 $1p$ および $1d$ の電子は、その軌道角運動量の効果により表面付近に $n(r)$ の極大を形成することに寄与している。 $2s$ 軌道の波動関数は $1s$ 軌道のそれと直交し、節を1つ持つ。クラスターの中心 $r=0$ における $n(r)$ の極大は $2s$ 軌道によるものである。占有軌道のエネルギー準位は、サイズの有限性により離散的になる。 $r_s=4.0$ に対する自由電子系のFermi波数は $k_F = 4.798$ 、Fermiエネルギー $\varepsilon_F = 0.1151$ (a.u.)であり、 ε_F の値は有効ポテンシャル

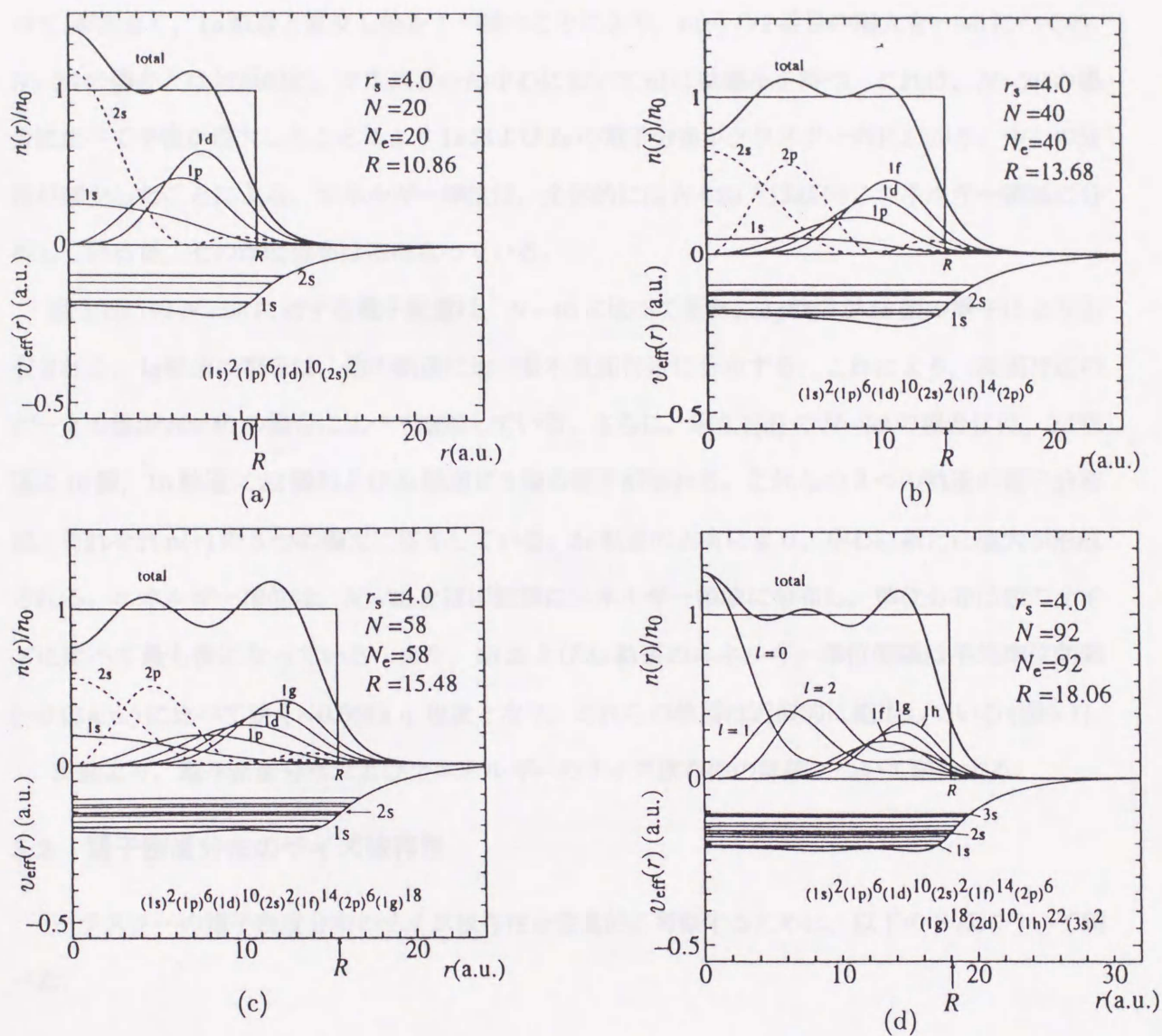


図 3.1: 閉殻 Na_N クラスターの場合の電子密度分布, 有効ポテンシャルおよびエネルギー準位. $n(r)$ に寄与する各軌道の電子密度分布 $n_{nl}(r)$. (a) $N=20$ (b) $N=40$ (c) $N=58$ (d) $N=92$.

の水平部分から最高占有準位までの間隔にほぼ等しくなっていることが分かる (§5.3参照).

図3.1(b)は、 $N=40$ に対する結果を示す。 $N=20$ の場合に比べ、新たに $1f$ 軌道を14個、 $2p$ 軌道を6個の電子が占有する。 $1f$ 軌道の波動関数は表面付近の電子密度に寄与する。 $2p$ は $2s$ に比べて l が大きく、 $1p$ 軌道と直交し節を1つ持つことにより、 $n(r)$ の2番目の極大を $r \sim 5$ につくる。 $N=20$ の場合とは対照的に、クラスターの中心において $n(r)$ は極小を持つ。これは、 $N=20$ の場合に比べて半径が増大したことにより $1s$ および $2s$ の電子分布がクラスター内に広がり、中心の分布が減少したことによる。エネルギー準位は、全体的には $N=20$ とほぼ同じエネルギー領域に分布しているが、その準位分布は密になっている。

図3.1(c)の $N=58$ に対する電子配置は、 $N=40$ に比べて新たに $1g$ 軌道が18個の電子により占有される。 $1g$ 軌道の電子は、他の軌道に比べ最も表面付近に分布する。これにより、表面付近のピークの値が $N=40$ の場合に比べて増加している。さらに、図3.1(d)の $N=92$ の場合には、 $2d$ 軌道に10個、 $1h$ 軌道に22個および $3s$ 軌道に2個の電子が加わる。これらの3つの軌道の電子分布は、それぞれ $n(r)$ の3つの極大に寄与している。 $3s$ 軌道の占有により、中心に新たに極大が形成される。エネルギー準位は、 $N=20$ とほぼ同様のエネルギー領域に分布し、準位分布は他のサイズに比べて最も密になっている。また、 $1h$ および $3s$ 軌道のエネルギー準位間隔は平均準位間隔($\sim 0.01a.u.$)に比べて狭く $\sim 0.001a.u.$ 程度となり、これらの軌道は近似的に縮退している(図5.1).

次節より、電子密度分布および全エネルギーのサイズ依存性の詳細について議論する。

3.2 電子密度分布のサイズ依存性

クラスターの電子密度分布のサイズ依存性を定量的に考察するために、以下の2点について調べた。

- 半無限平面表面の電子密度分布との比較
- 電子分布の平均自乗半径の比較

図3.2に、表面付近における $r_s=4.0$ および閉殻サイズ $N=8, 18, 34, 58, 92$ の場合の電子密度分布のサイズ依存性を示す。横軸は各サイズにおける表面位置を原点に取っている。実線は半無限平面表面における電子密度分布を示す。この場合の電子状態の計算は、Langらの方法¹⁵⁻¹⁷)を用い

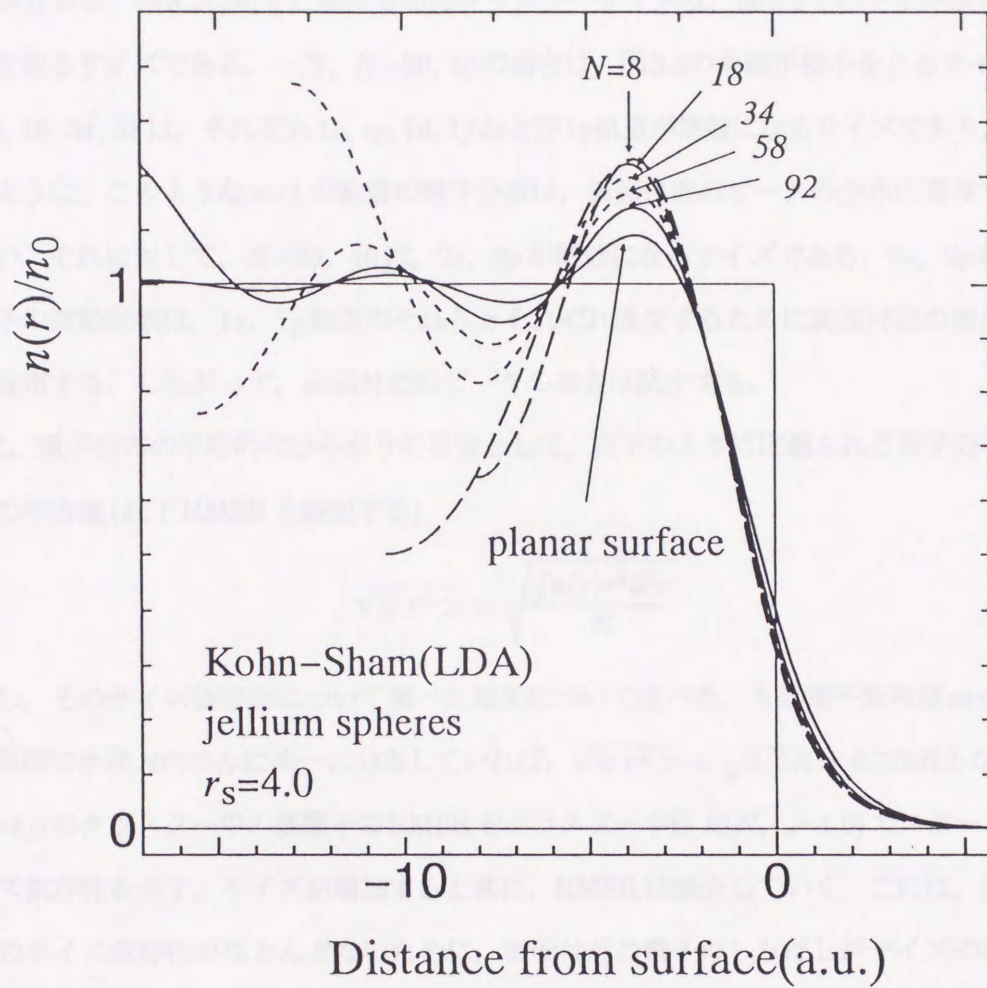


図 3.2: 表面付近における閉殻サイズ $N=8, 18, 34, 58, 92$ の場合の電子密度分布. 横軸は各サイズにおける表面位置を原点に取っている. 実線は半無限平面 ($R=\infty, r_s=4.0$) の表面付近の電子密度分布.

て行った。表面付近の電子密度分布は、サイズの増加と共に平面表面での電子密度分布に近づいていることが分かる。

次に、殻効果の一例として、 $N=1\sim 60$ における電子分布の表面付近のピークの高さ $n_{\text{peak}}(N)$ を図3.3に示す。 $n_{\text{peak}}(N)$ は、サイズの増加と共に、振動を伴いながら平面表面での値に近づいているのが分かる。図3.2に示した密度分布のクラスターサイズは、図3.3でのサイズ依存性において極大を取るサイズである。一方、 $N=20, 40$ の場合は、図3.3の曲線が極小をとるサイズである。 $N=2, 8, 18, 34, 58$ は、それぞれ $1s, 1p, 1d, 1f$ および $1g$ 軌道が閉殻になるサイズであり、前節で指摘したように、このような $n=1$ の軌道の電子分布は、表面付近のピークの分布に寄与する度合いが大きい。それに対して、 $N=20, 40$ は、 $2s, 2p$ が閉殻になるサイズである。 $2s, 2p$ 軌道を占有する電子の波動関数は、 $1s, 1p$ 軌道のそれらとそれぞれ直交するために表面付近の密度を避けるように分布する。したがって、表面付近のピークの高さは減少する。

次に、電子分布の平均的なひろがりの目安として、以下のように定義される電子分布の平均自乗半径の平方根(以下RMSRと略記する)

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int n(r)r^2 d^3r}{N}} \quad (3.0)$$

を計算し、そのサイズ依存性について調べた結果について述べる。もし電子数密度 $n(r)$ が正電荷分布と同様に半径 R 内のみに均一に分布していれば、 $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{3/5}R = 0.775R$ となる。図3.4に、 $r_s=4.0$ のクラスター中の価電子のRMSRをクラスター半径 $R(N, r_s=4.0)$ でスケールしたもののサイズ依存性を示す。サイズが増加すると共に、RMSRは減少していく。これは、表面での電子分布のサイズ依存性がほとんどないために、表面付近の電子のしみだしがサイズの増加とともに無視できる量になっていることを示している。RMSRは $N=8, 18, 34, 58, 92$ において極小をとり、 $N=20, 40$ 等のサイズにおいては極大をとる。 $N=20$ においては、 $N=18$ と比べて、 $2s$ 軌道に2個の電子が占有される。 $2s$ 軌道の波動関数は節をひとつ持ち、ジェリウム球の中心および半径 R 上で振幅が極大をとる(図3.1(a))。同様に、 $N=40$ の場合にも $N=34$ に比べ新たに $2p$ 軌道が占有されることにより、表面付近の電子密度が増加する(図3.1(b))。このように、節を持つ波動関数ほど表面からのしみだしを増加させ、そのことがRMSRの増加に影響を及ぼしている。

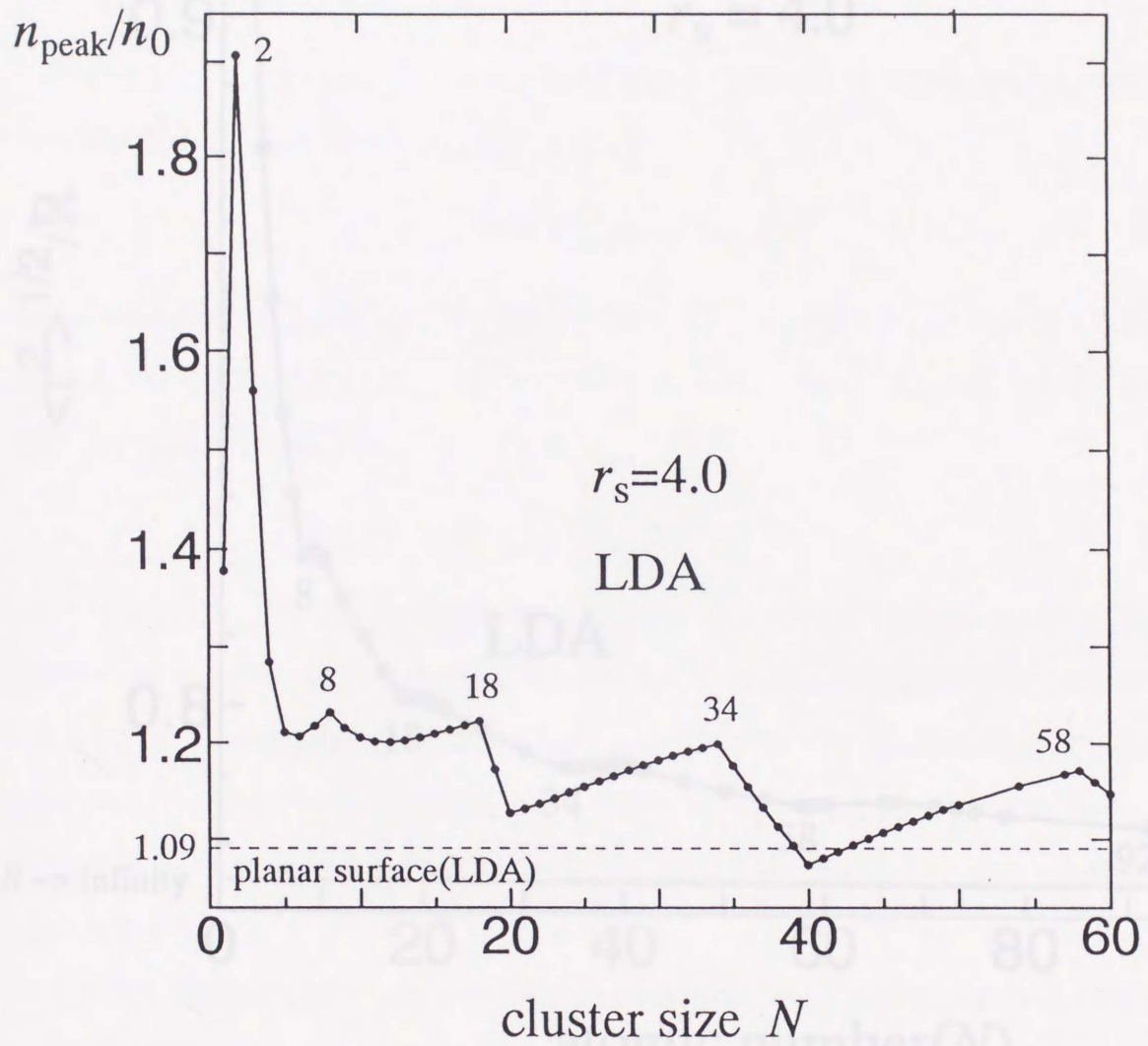


図 3.3: $r_s=4.0$ および $N=1\sim 60$ に対する電子密度分布の表面付近でのピークの高さ: $n_{\text{peak}}(N)$.

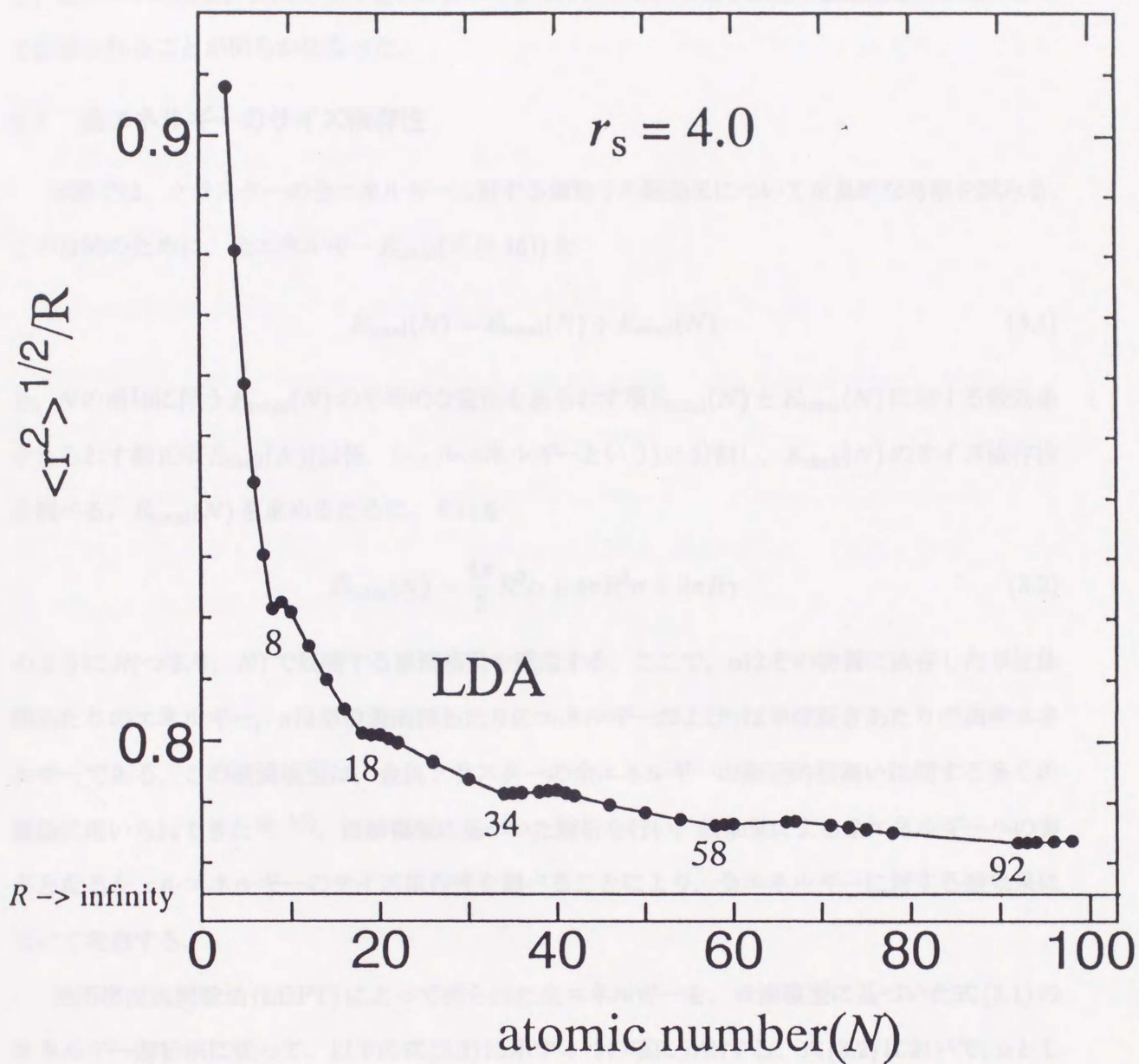


図 3.4: $N = 1 \sim 100$ のクラスター中の電子分布の平均自乗半径の平方根 (RMSR). ここで, RMSR はクラスター半径 $R(N, r_s = 4.0)$ でスケールされている. 縦軸の値 0.775 は電子分布が正電荷分布と等しい場合の RMSR.

以上に述べたように、電子密度分布のサイズ依存性を調べた結果、電子密度分布のピークの高さ、電子の平均位置、表面からの電子のしみだし等は占有される電子軌道の波動関数の性質によって説明されることが明らかになった。

3.3 全エネルギーのサイズ依存性

本節では、クラスターの全エネルギーに対する価電子の殻効果について定量的な考察を試みる。この目的のために、全エネルギー E_{total} (式(2.16))を

$$E_{\text{total}}(N) = \bar{E}_{\text{total}}(N) + E_{\text{shell}}(N) \quad (3.1)$$

と、 N の増加に伴う $E_{\text{total}}(N)$ の平均的な変化をあらわす項 $\bar{E}_{\text{total}}(N)$ と $E_{\text{total}}(N)$ に対する殻効果をあらわす補正項 $E_{\text{shell}}(N)$ (以後、シェルエネルギーという)に分割し、 $E_{\text{shell}}(N)$ のサイズ依存性を調べる。 $\bar{E}_{\text{total}}(N)$ を求めるために、それを

$$\bar{E}_{\text{total}}(N) = \frac{4\pi}{3}R^3\alpha + 4\pi R^2\sigma + 2\pi R\gamma \quad (3.2)$$

のように R (つまり、 N)で展開する液滴模型を採用する。ここで、 α はその物質に依存した単位体積あたりのエネルギー、 σ は単位表面積あたりのエネルギーおよび γ は単位長さあたりの曲率エネルギーである。この液滴模型は、金属クラスターの全エネルギーの漸近的振舞いに関する多くの議論に用いられてきた¹⁸⁻²⁰⁾。液滴模型に基づいた解析を行い、殻効果による全エネルギーへの寄与となるシェルエネルギーのサイズ依存性を調べることにより、全エネルギーに対する殻効果について考察する。

局所密度汎関数法(LDFT)によって得られた全エネルギーを、液滴模型に基づいた式(3.1)のエネルギー解析法に従って、以下の式(3.3)に示す4つの項に分割する。式(3.2)において、 α としてバルクジェリウムの単位体積あたりのエネルギー、 σ および γ はLDFTにより得られた半無限平面ジェリウムでの単位表面積あたりの表面エネルギー^{15-17,21)}および単位長さあたりの曲率エネルギー²²⁾を用いる。式(3.2)および式(2.4)を用いると、1原子あたりの全エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{\text{total}}^{\text{LDFT}}/N &= \varepsilon_{\text{bulk}}(r_s) + \varepsilon_{\text{surface}}(r_s, N) + \varepsilon_{\text{curvature}}(r_s, N) + \varepsilon_{\text{shell}} \\ &= \varepsilon_{\text{bulk}}(r_s) + 4\pi r_s^2 \sigma(r_s) N^{-1/3} + 2\pi r_s \gamma(r_s) N^{-2/3} + E_{\text{shell}}/N, \end{aligned} \quad (3.3)$$

のように表される。ここで、 $\epsilon_{\text{bulk}}(r_s)$ はバルクジェリウム中の1電子あたりのエネルギーの値であり、 r_s のみの関数である。式(3.3)において、 $\epsilon_{\text{surface}}(r_s, N)$ 、 $\epsilon_{\text{curvature}}(r_s, N)$ および ϵ_{shell} は、それぞれ表面エネルギー、曲率エネルギーおよびシェルエネルギーであり、それらの各寄与は r_s と N の関数によって表される。

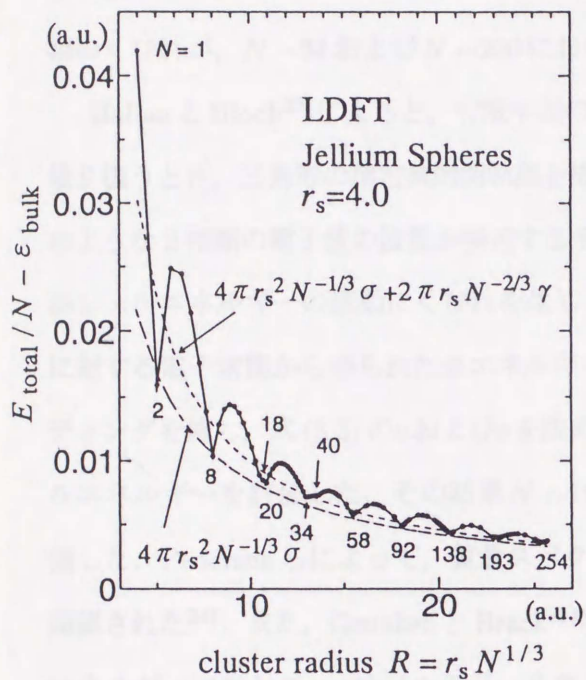
式(3.3)を用いて、以下の2点に関して調べる。

- シェルエネルギーのサイズ依存性
- 式(3.3)の第3項までの半古典的なエネルギーと全エネルギーの比較

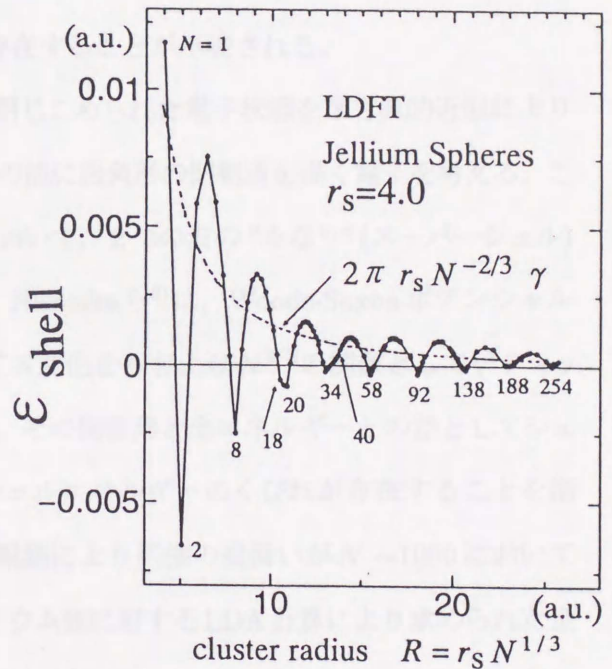
図3.5(a)に、 $N = 1 \sim 265$ の Na_N クラスターの1原子あたりの全エネルギーのサイズ依存を示す。ここでは、 $\epsilon_{\text{bulk}}(r_s=4.0) = -7.77 \times 10^{-2} \text{a.u.}$ が全エネルギーから引かれている。全エネルギーは、サイズの増加と共に、殻効果による振動を伴いながらバルクでの値 $\epsilon_{\text{bulk}}(r_s=4.0)$ に徐々に近づいていく。全エネルギーはクラスターサイズ $N_0=2, 8, 20, 34, 58, 92, 138, 193$ で極小となる。これら N_0 の値は、193を除いていずれも閉殻サイズに相当する。

図3.5(a)中の破線は、式(3.3)の $\epsilon(r_s=4.0, N)_{\text{surface}}$ を示す。 $N=N_0$ での全エネルギーの値はいずれも $\epsilon_{\text{surface}}$ の値に近く、 $\epsilon_{\text{curvature}} + \epsilon_{\text{shell}}$ の全エネルギーに対する寄与が開殻クラスターの場合に比べてかなり小さいことを示している。全エネルギーの同様の傾向が、 $r_s=3.0 \sim 5.0$ で見られた。よって、閉殻の場合、全エネルギーは体積エネルギーと表面エネルギーの和でほぼ表せ、曲率エネルギーとシェルエネルギーは打ち消し合っていることが明らかになった。図3.5(a)の点線は、 $\epsilon_{\text{surface}} + \epsilon_{\text{curvature}}$ のサイズ依存を示す。点線と破線との差が、全エネルギーに対する $\epsilon_{\text{curvature}}$ の寄与である。全エネルギーに対する曲率エネルギーの寄与は、サイズの増加と共に小さくなり、 $N \sim 100$ 程度ではその寄与は1%以下となる。この結果より、原子数 $N = 1 \sim 300$ 程度の小さな金属クラスターの全エネルギーの漸近的振舞いは、バルクの体積エネルギーおよび半無限平面における表面エネルギーと曲率エネルギーを用いた液滴模型を用いて説明が可能であることが明らかになった。

さらに図3.5(a)の曲線から $\epsilon_{\text{surface}} + \epsilon_{\text{curvature}}$ を差し引くことにより、式(3.3)で定義されたシェルエネルギー ϵ_{shell} が得られる。図3.5(a)の全エネルギーに含まれる ϵ_{shell} のサイズ依存性を図3.5(b)



(a)



(b)

図 3.5: 液滴模型による全エネルギー展開 : (a) Na_N クラスターの $N=1\sim 265$ における 1 原子あたりの全エネルギーの漸近的振舞い, (b) 全エネルギーに対するシェルエネルギーの寄与のサイズ依存性. 本文参照.

に示す。シェルエネルギーのサイズ変化は、殻構造を反映して振動している。図3.5(a)において、 $N \sim 200$ では、全エネルギーは $N=193$ で極小値を取ったが、シェルエネルギーは $N=188$ で極小となる。全エネルギー E_{total} に対するシェルエネルギーの寄与は、図中の点線で示されている曲率エネルギー $\varepsilon_{\text{surface}}$ と同程度である。シェルエネルギーも表面エネルギーおよび曲率エネルギーと同様に R の増加と共に減少するが、そのサイズ依存性は $N=34 \sim 40$ で質的に変化している。すなわち、クラスターサイズの増加に伴って、 $\varepsilon_{\text{shell}}$ の振動の振幅は $N < 34$ までは急速に減少し、 $N \sim 34$ では不連続的に減少し、 $34 < N < 138$ ではある程度一定になるが、 $N \sim 188$ で再び不連続的に減少している。また、 $n = 34 \sim 40$ および $N \sim 188$ で、その振動に位相のずれが生じている。このような観点から、 $N = 800 \sim 1000$ においてその存在が指摘されているシェルエネルギーの振動の振幅のくびれが、 $N \sim 34$ および $N \sim 200$ においても存在することが示唆される。

Balian と Bloch²³⁾によると、有限半径の球内に閉じこめられた電子状態を準古典的近似により取り扱うとき、三角形の準古典的閉軌道を描く電子の他に四角形の閉軌道を描く電子を考える。このような2種類の電子波の波数が接近するサイズにおいて、2つの波の“うなり”(スーパーシェル)がシェルエネルギーの振動にくびれを生じさせる。Nishiokaら⁸⁾は、Woods-Saxonポテンシャルに対する電子状態から得られた全エネルギーのサイズ変化を N および $N^{2/3}$ の関数として χ^2 フィッティングを施し、式(3.3)の α および σ を決め ($\gamma=0$)、その関数形と全エネルギーとの差としてシェルエネルギーを評価した。その結果 $N \sim 1000$ でシェルエネルギーのくびれが存在することを指摘した。Pedersenらによって、質量スペクトルの観測により同様の振舞いが $N \sim 1000$ において確認された²⁴⁾。また、Genzken と Brack²⁵⁾ はジェリウム球に対する LDA 計算により求められた全エネルギーに対して、 α はバルクジェリウムの単位体積あたりのエネルギーとし、シェルエネルギーが0を中心に振動するように σ および γ を決定してシェルエネルギーを見積もった結果、同様に $N \sim 1000$ においてシェルエネルギーのくびれの存在が指摘されている。しかし、これらの研究において $N = 34 \sim 40$ および $N \sim 200$ における同様の振舞いは指摘されていない。

$N = 34 \sim 40$ および $N \sim 200$ における殻構造の質的変化に関する考察は§5.1において行う。

4 金属クラスター中の遮蔽効果

前節において、金属クラスターの電子状態のサイズ依存性を調べた。その結果、電子密度分布および全エネルギーに現れる価電子の殻構造に関するいくつかの知見が得られた。本章の目的は、電子状態を反映する多電子効果である遮蔽効果に関して、金属クラスター中とバルク中のそれとの類似性および異質性を比較検討することにより、価電子の殻構造が遮蔽効果に与える影響について調べることである。

遮蔽効果はバルク金属中の多体効果の中で最も基本的かつ重要なもののひとつであり、電子状態を強く反映した多電子効果である。バルク金属の電子状態に関しては、エネルギー準位は連続的であり、Fermi面が存在する。金属中に余分な電荷が導入されたときの遮蔽効果について考えると、バルク金属中の場合には、余分な電荷のまわりに伝導電子が束縛され、その結果、導入電荷に対する遮蔽距離はFermi波数の逆数程度となり、短距離力ポテンシャルを生じさせる。また、そのFermi面の効果により、遠方での遮蔽電荷分布および遮蔽ポテンシャルにFriedel振動がみられることなどが知られている²⁶⁾。従来、この効果はジェリウム中に正の点電荷(陽子)もしくは水素原子を導入した場合に誘起される電荷分布を計算することによって系統的に研究されてきた²⁷⁻³⁰⁾。

一方、金属クラスターは有限サイズであることから、エネルギー準位は不均一に分布し、またFermi面は存在しない。従って、金属クラスターにおける電子状態と同様に、その電子状態を反映した遮蔽効果もバルク金属のそれと異なることが予想される。本節では、金属クラスター中の遮蔽効果とバルク中のそれとの類似性および異質性、また、サイズの増加と共にその遮蔽効果の振舞いがどのようにしてバルク金属のそれに近づいていくかについて調べる。

これまで、ジェリウム球の中心に水素原子等を入れた場合の電子分布の変化について論じたいくつかの研究がある。HintermannとManninen³¹⁾は、バルク金属中の水素原子(不純物)の電子状態を求めるためにはどれくらいの大きさのクラスターの電子状態を計算すればよいかという観点で調べた。また、Ekardt³²⁾は、水素原子およびヘリウム原子の導入前後の電子状態を計算し、電荷分布、イオン化エネルギー、静的および動的な分極率等の変化のサイズ依存性を議論している。Alonsoらは、Naクラスターに相当するジェリウム球の中心にNa原子1個を乗せたときの密度変化から内殻電子による寄与を取り除くことにより遮蔽電荷分布を評価し、Naクラスターの構造転

移と遮蔽効果との関係について論じている³³⁾。このように、それぞれ異なった観点から研究が成されている。

金属クラスター中の遮蔽効果を評価する際に生じる問題がある。クラスターの中心に余分な電荷を導入したとき、クラスターは正に帯電し、その余分な電荷は表面電荷となって現れる。半径が十分に大きければ、中心に生じた遮蔽電荷分布と表面に生じた表面電荷は分離される。しかし、クラスター半径が小さくなると両者は重なってしまう。従って、遮蔽電荷分布を評価するためには、点電荷をクラスター中に導入したときの電荷の変化分から、その表面電荷の寄与を差し引く必要がある。本論文にて提案する遮蔽電荷の求め方については、§4.1で述べる。§4.1の方法により求めた金属クラスター中の遮蔽電荷のサイズおよび密度依存性に関して得られた結果については、§4.3および§4.4で述べる。これらの結果を踏まえて、§4.6において金属クラスター中での遮蔽効果とバルク金属でのそれを比較検討し、遮蔽効果への殻構造の影響について議論する。

4.1 遮蔽電荷の導出法

金属クラスター中の遮蔽効果を調べるために、中性のジェリウム球の中心に正の単位点電荷を導入することによって誘起される電荷分布の変化について考察する。ジェリウム球中の遮蔽電荷分布を導出するために、以下の3つの場合の電子密度分布 $n_I(r)$ 、 $n_{II}(r)$ および $n_{III}(r)$ を計算する。

(I) 電子数 N かつ原子数 N によって決まる半径 R の正の一樣背景電荷分布をもつ中性ジェリウム球

(II) (I) から電子を1個抜いた電子数 $N - 1$ かつ原子数 N に相当する+1価のジェリウム球

(III) 中性ジェリウム球(I)の中心に正の単位点電荷を導入したもの

各場合の外場ポテンシャル $v_{\text{ext}}(r)$ は、式(2.5)の背景正電荷がつくる静電ポテンシャル $v_+(r)$ を用いて次のように与えられる。

$$v_{\text{ext}}(r) = \begin{cases} v_+(r) & \text{(I), (II) の場合} \\ v_+(r) + \frac{1}{r} & \text{(III) の場合} \end{cases} \quad (4.1)$$

(I)~(III)に対する電子数密度分布を用いて、以下の2つの電荷分布を定義する。

$$\Delta n(r) = n_{\text{III}}(r) - n_{\text{I}}(r) , \quad (4.2)$$

$$n_{\text{surface}}(r) = n_{\text{II}}(r) - n_{\text{I}}(r) . \quad (4.3)$$

$\Delta n(r)$ は点電荷を導入したことにより生じる電荷分布の変化であり、 $n_{\text{surface}}(r)$ は表面電荷とみなす。 $\Delta n(r)$ と $n_{\text{surface}}(r)$ を用いて、ジェリウム球における遮蔽電荷 $n_{\text{scr}}(r)$ を以下のように定義する。

$$n_{\text{scr}}(r) = \Delta n(r) - n_{\text{surface}}(r) = n_{\text{III}}(r) - n_{\text{II}}(r) \quad (4.4)$$

クラスターのサイズが十分に大きい場合には、遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$ と表面電荷分布 $n_{\text{surface}}(r)$ は重ならず、これらは明確に分離することができる。しかし、小さなクラスターの場合には両分布が重なり区別できない。この場合、遮蔽電荷分布と表面電荷分布は式(4.4)のように線形な関係にあるとする上記の方法は、遮蔽電荷分布を見積もるための自然でかつ有効な方法である。

4.2 遮蔽電荷分布

図4.1(a)-(c)において、 $N=20$ の場合に対する§4.1の(I), (II), (III)での $n(r)$ と有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ を示す。また、 $n(r)$ に寄与する各軌道の電子密度分布 $n_{nl}(r)$ は、これらの図中に示す。 $v_{\text{eff}}(r)$ の曲線上の水平な線は、エネルギー準位 ϵ_{nl} を表し、太線は s 軌道($l=0$)、細線は s 以外の軌道($l \geq 1$)のエネルギー準位である。図4.1(d)で、太線は $n_{\text{scr}}(r)$ を表す。これは、細線 $\Delta n(r)$ から、点線 $n_{\text{surface}}(r)$ を差し引いたものである。図4.2-図4.4は、 $N=40, 58, 92$ に対する図4.1(a)-4.1(d)と同様の結果である。以下、順を追って各 N に対する結果の特徴を述べる。

[$N=20$ の場合]

図4.1(a)および4.1(b)を比較すると、 $(\text{Na}_{20})^+$ の $v_{\text{eff}}(r)$ とすべてのエネルギー準位は、Ekardtが指摘したように、 Na_{20} の場合に比べて低エネルギー側へほぼ平行にシフトしている³⁴⁾。 Na_{20} と $(\text{Na}_{20})^+$ の電子配置の違いは、最高占有準位である $2s$ 準位に、 Na_{20} では2個、 $(\text{Na}_{20})^+$ では1個の電子が占有していることである。 $(\text{Na}_{20})^+$ では、 $2s$ 軌道の電子が1個抜けたことにより、 Na_{20} に比べて他の軌道が中心に引き寄せられ、結果的には表面付近の電荷が減少する。それらの軌道のシフトは、ジェリウム球の中心まで達する振動を $n_{\text{surface}}(r)$ に生じさせる。図4.1(c)は、中性である

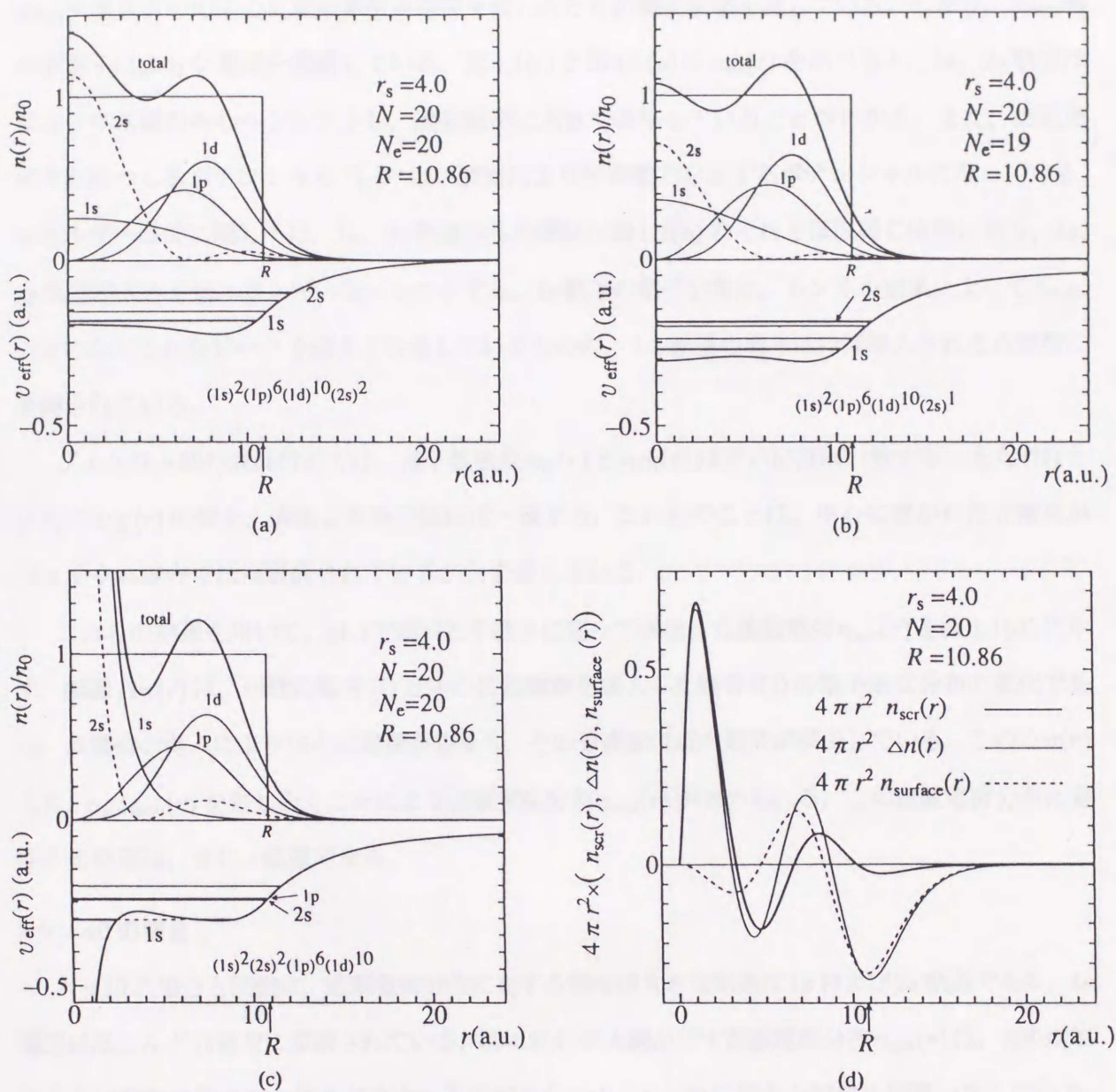


図 4.1: Na₂₀ クラスターの場合の遮蔽電荷分布の導出過程. (a) ジェリウム球を用いた場合の, Na₂₀ クラスター中の価電子密度分布 $n(r)$, その各軌道ごとの寄与 $n_{nl}(r)$, 有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ およびエネルギー準位. (b) (a) と同じ. ただし, (Na₂₀)⁺ の場合. (c) (a) と同じ. ただし, Na₂₀ の中心に余分な正の単位点電荷を置いた場合. (d) (a), (b), (c) の電子密度分布より得られた, Na₂₀ に相当するジェリウム球の場合の遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$, 表面電荷分布 $n_{\text{surface}}(r)$ および正の単位点電荷を入れたときの電子密度分布の変化量 $\Delta n(r)$.

Na₂₀クラスターの中心に正の単位点電荷を置いたときの電子状態を表している。つまり、Na₂₀内の価電子は余分な電荷を遮蔽している。図4.1(c)と図4.1(a)の $n_{nl}(r)$ を比べると、1s, 2s軌道はジェリウム球の中心へとシフトし、遮蔽電荷に大きく寄与していることがわかる。また、点電荷が中心につくるポテンシャル“1/r”は、遮蔽により短距離力を生ずるポテンシャルになっている。エネルギー準位に関しては、1s, 2s軌道以外の準位は図4.1(b)のそれとほぼ同じ位置にあり、1s, 2s軌道が大きく低エネルギー側へシフトする。1s軌道の電子分布は、トンネル効果によって4a.u.付近のなだらかなピークを越えて分布しているものの、1s軌道の電子はほぼ導入された点電荷に束縛されている。

ジェリウム球の表面付近では、電子数密度 $n_{II}(r)$ と $n_{III}(r)$ は互いにほぼ一致する。また(II)と(III)の $v_{\text{eff}}(r)$ の値も、表面より外ではほぼ一致する。これらのことは、中心に置かれた点電荷がジェリウム球内でほぼ遮蔽されていることを示している。

これらの結果を用いて、§4.1で述べた手続きに従って導出した遮蔽電荷 $n_{\text{scr}}(r)$ を図4.1(d)に示す。細線 $\Delta n(r)$ は、中性の場合(I)と中心に点電荷を導入した場合(II)の電子密度分布の変化である。点電荷の導入により中心に電荷が集まり、その分表面付近の電荷が減少している。この $\Delta n(r)$ より、 $n_{\text{surface}}(r)$ を差し引くことにより遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$ が求められる。この遮蔽電荷分布に寄与する軌道は、主にs軌道である。

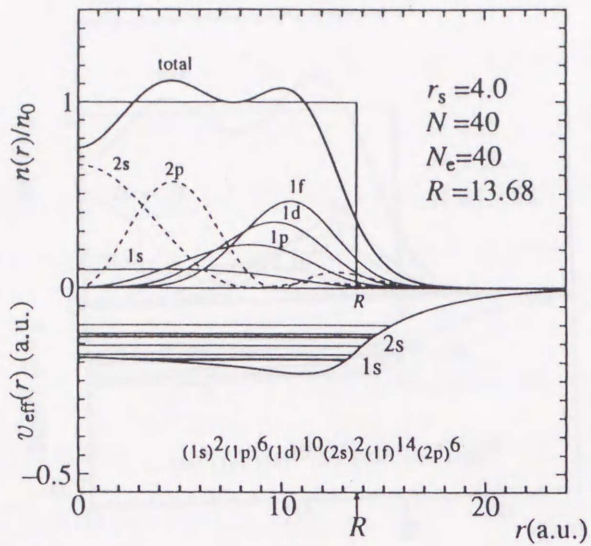
[N=40 の場合]

N=20の場合と同様に、遮蔽電荷分布に対する寄与が大きな軌道は1sおよび2s軌道であり、1s軌道はほとんど点電荷に束縛されている。図4.2(d)の太線が示す遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$ は、Rの増加とともに振動の裾の打ち切りが遠方へと広がるものの、N=20の場合と同様の振舞いをしている。

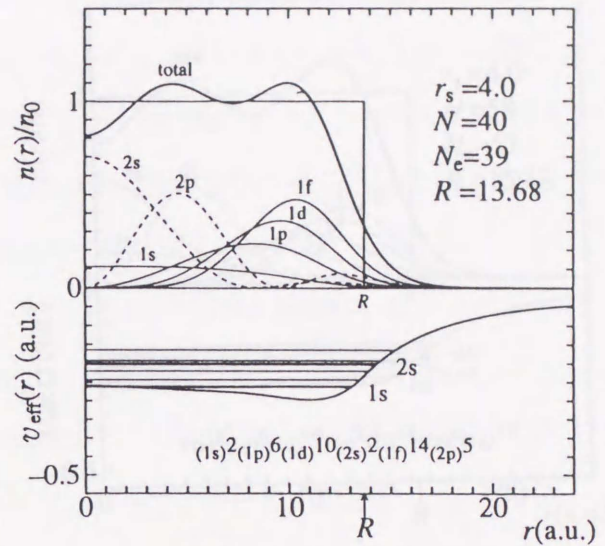
N=20の場合、 $n_{\text{surface}}(r)$ の振舞いは2s軌道の電子の減少と関係していたのと同様に、N=40の場合には、(Na₄₀)⁺の電子配置がNa₄₀のものに比べて2p軌道を占有する電子が1つだけ少ないことと $n_{\text{surface}}(r)$ の振舞いが関係づけられる。ジェリウム球の表面付近において、その表面電荷 $n_{\text{surface}}(r)$ の分布は、他のサイズと比べて $\Delta n(r)$ のそれに非常に近い。

[N=58 の場合]

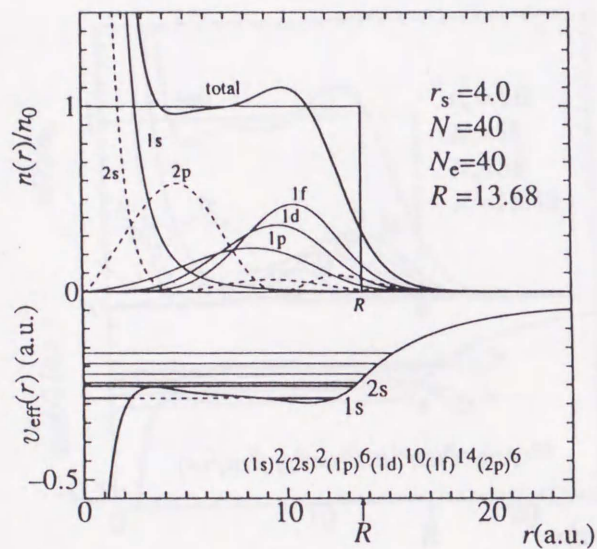
図4.3(c)中の $n_{nl}(r)$ に対する曲線と図4.3(a)のそれらとを比較すると、1s, 2sおよび3s軌道



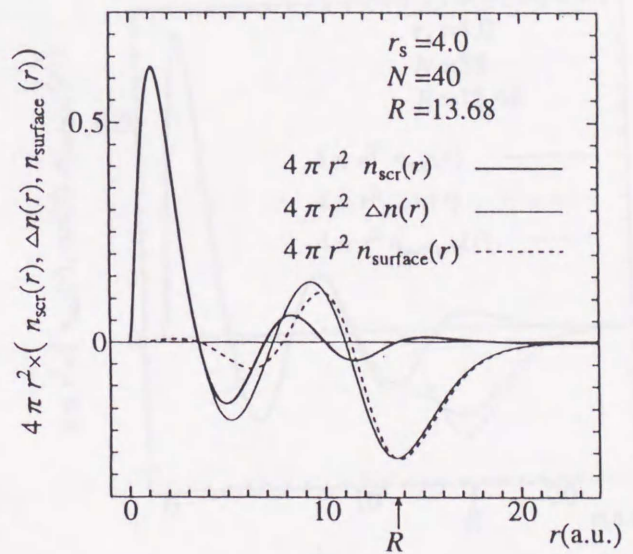
(a)



(b)



(c)



(d)

図 4.2: 図 4.1 と同じ. ただし, $N=40$.

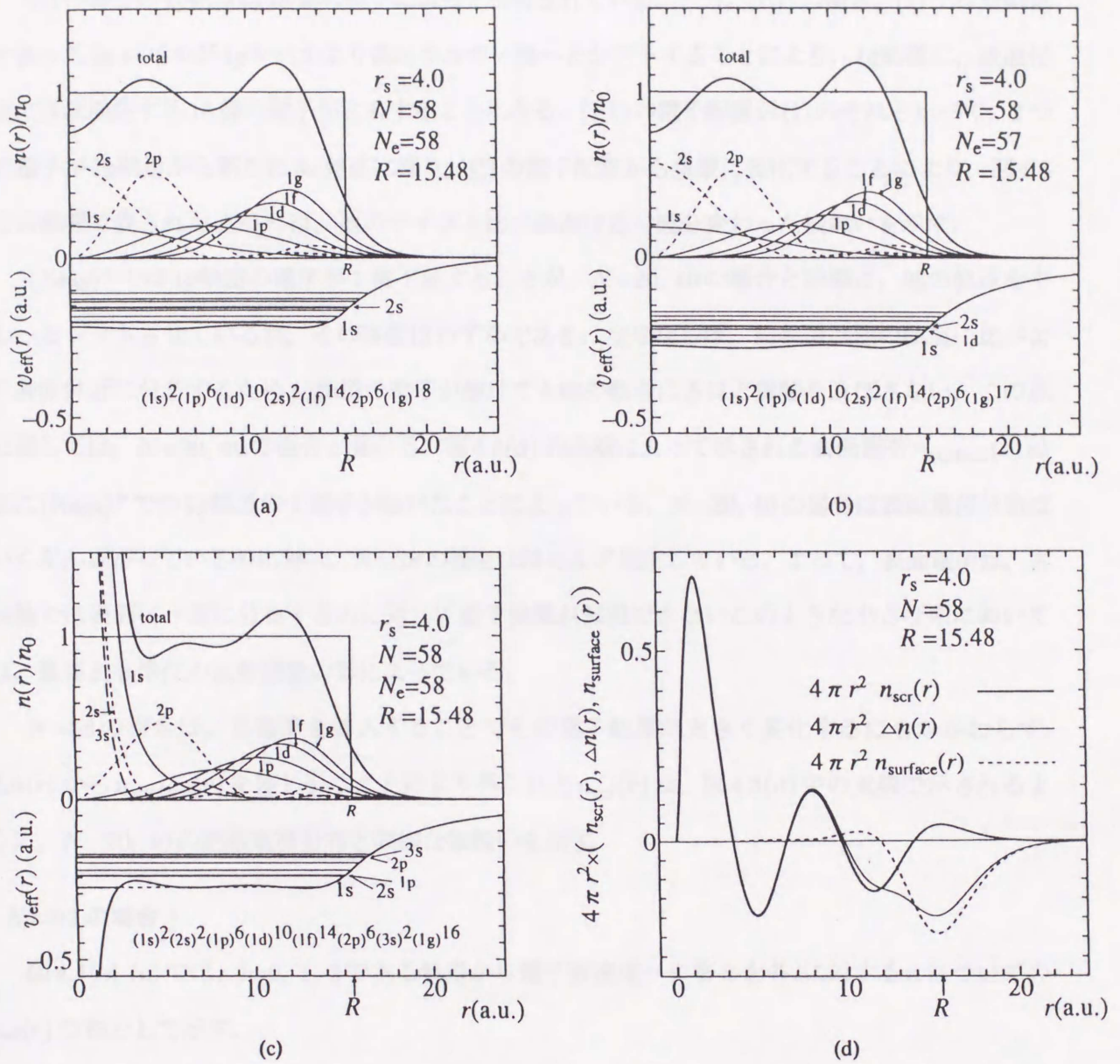


図 4.3: 図 4.1 と同じ. ただし, $N=58$.

の電子分布がジェリウム球の中心へシフトすることが遮蔽電荷分布を生じさせ、 $N=20, 40$ の場合以上に $1s$ 軌道は点電荷に束縛されていることが分かる。

(I)の場合の $1g$ 軌道は18個の電子によって占有されている。一方、(III)の場合、(I)では空軌道であった $3s$ レベルが $1g$ レベルより低エネルギー側へとシフトすることにより、 $1g$ 軌道に、表面付近にほぼ局在する16個の電子が占有することになる。(III)の電子配置が(I)のそれと比べて、2つの電子が $1g$ 軌道から新たに $3s$ 軌道に移り、(I)の電子配置から急激に変化することにより、図4.3での細線で表された $\Delta n(r)$ は、他のサイズと比べ表面付近で幾分変わった振舞いを示す。

$(\text{Na}_{58})^+$ では $1g$ 軌道の電子が1個不足することが、 $N=20, 40$ の場合と同様に、他の軌道を中心へとシフトさせているが、その移動はわずかである。なぜならば、 $1g$ 軌道は他の軌道に比べより表面付近に分布するため $1g$ 軌道の電子が抜けても他の軌道にさほど影響を及ぼさない。この点に関しては、 $N=20, 40$ の場合と異なる。図4.3(d)の点線によって示される表面電荷 $n_{\text{surface}}(r)$ は主に $(\text{Na}_{58})^+$ での $1g$ 軌道の1電子が抜けたことによる。 $N=20, 40$ の場合は表面電荷分布はいくぶん広がっているのに対し、 $N=58$ の場合はほとんど局在している。よって、表面電荷は、古典論では表面に一様に分布するのに対して量子効果が無視できないこのような小さな系においては、最高占有準位の波動関数の形によっている。

$N=58$ の場合は、点電荷を導入することでその電子配置が大きく変化するにもかかわらず、 $\Delta n(r)$ から $n_{\text{surface}}(r)$ を差し引くことにより得られた $n_{\text{scr}}(r)$ は、図4.3(d)中の太線で示されるように、 $N=20, 40$ の遮蔽電荷分布と同様な振舞いを示す。

[$N=92$ の場合]

図4.4(a)-(c)では、 $l=0, 1, 2$ である軌道から電子数密度への寄与を各 l に対する n についての $n_{nl}(r)$ の和として示す。

図4.4(b)に示された $(\text{Na}_{92})^+$ に対して、 $3s$ および $1h$ 軌道の占有数は各々1.434と21.566である。この電子配置は全エネルギーを最小にするものであり、 $3s$ および $1h$ 軌道への様々な非整数値の占有数に対する全エネルギーを計算することにより得られた配置である。

図4.4(c)に示すように、 $1s$ 軌道での2つの電子は $N=20, 40, 58$ の場合とは異なり、正の点電荷に完全に束縛されている。そのような束縛状態がバルクジェリウム中に導入された点電荷に対

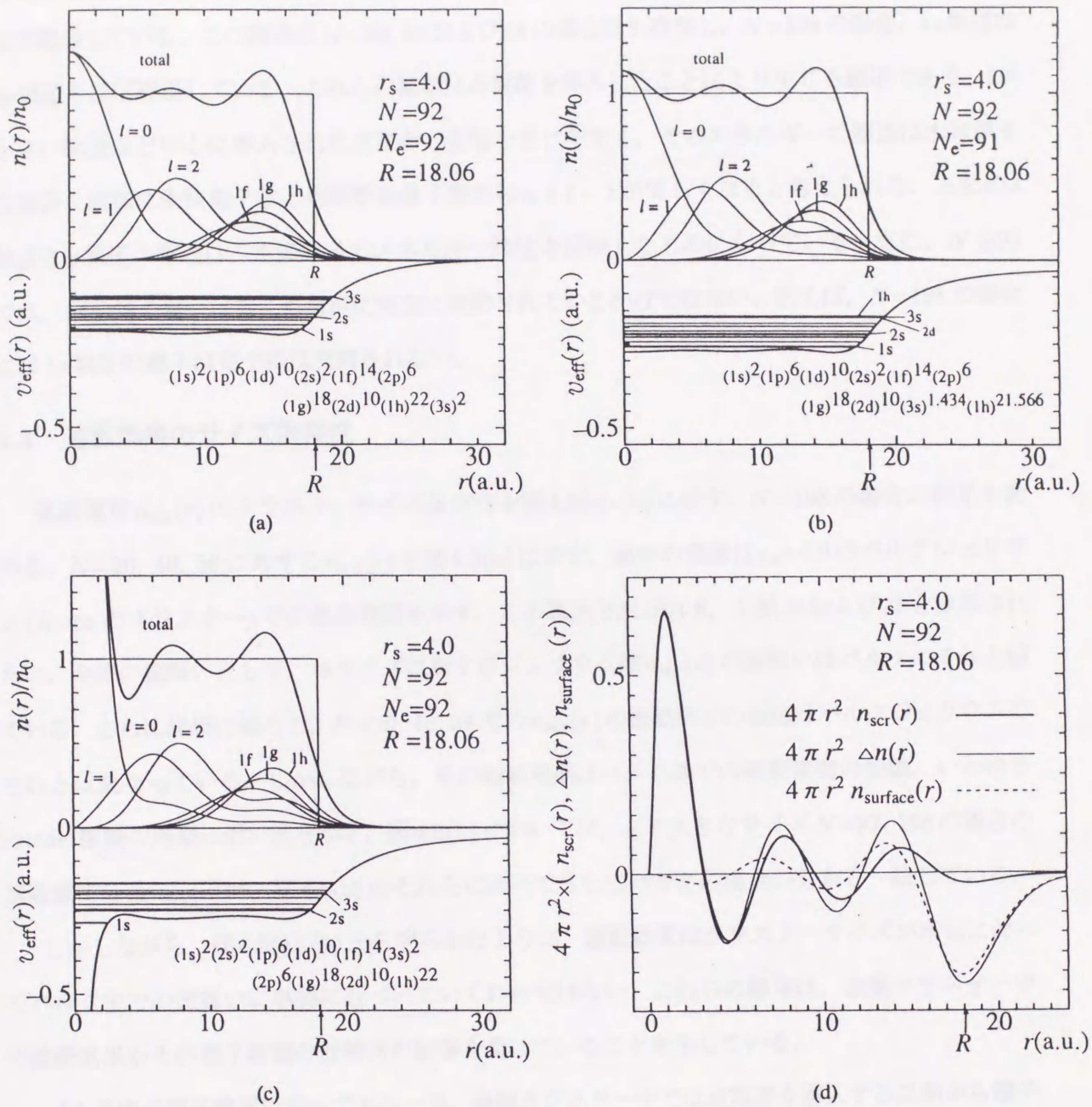


図 4.4: 図 4.1 と同じ. ただし, $N=92$.

して起こることが指摘されている²⁷⁻³⁰). $2s$ 軌道および $3s$ 軌道はそれぞれ $1p$ 軌道および $2p$ 軌道とほぼ縮退している. この縮退は $N=20, 40$ および 58 の場合にも存在し, $N=198$ の場合, $4s$ 軌道は $3p$ 軌道とほぼ縮退している. これらの縮退は点電荷を導入したことにより生じる縮退である. l が小さい軌道ほど中心に導入された点電荷の影響を受けやすく, そのエネルギーの縮退は水素原子の場合と同様に動径量子数と角運動量子数の和 $n+l-1$ が等しくなると考えられる. 上記の s 軌道と p 軌道の縮退は, 水素原子のエネルギー準位を反映したものになっている. また, $N \geq 92$ では, $1s$ 軌道の電子は常に点電荷に完全に束縛されているわけではない. 例えば, $N=198$ の場合には $1s$ 軌道の電子は完全には束縛されない.

4.3 遮蔽効果のサイズ依存性

遮蔽電荷 $n_{\text{scr}}(r)$ のクラスターサイズ依存性を図 4.5(a)-(b) に示す. $N=198$ の場合の結果も含める. $N=20, 40, 58$ に対する $n_{\text{scr}}(r)$ を図 4.5(a) に示す. 図中の実線は $r_s=4.0$ のバルクジェリウム ($R=\infty$ のクラスター) での遮蔽電荷を示す. この導出方法は §4.6, 文献 35 および 36 を参照されたい. 全体の振舞いとして, 各サイズに対するジェリウム球 $n_{\text{scr}}(r)$ の振舞いはバルクのそれと似ている. さらに詳細に観ると, $N=20, 40, 58$ での $n_{\text{scr}}(r)$ の振動部分の振幅はバルクジェリウムのそれとは異なっている. しかしながら, その振動周期はバルク系での遮蔽電荷の振動, いわゆる Friedel 振動の周期に近い値を示す. 図 4.5(b) においては, より大きなサイズ $N=92, 198$ の場合の遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$ は, 図 4.5(a) のそれらに比べてさらにバルクの場合の分布と一致している.

しかしながら, 図 4.5(a)-(b) から明らかなように, 遮蔽効果はクラスターサイズが増加に伴ってバルク中での振舞いに単調に近づいていくわけではない. これらの結果は, 金属クラスター中の遮蔽効果はその電子状態の殻構造の影響を受けていることを示している.

バルク中の電子密度は均一である一方, 金属クラスター中では点電荷を導入する以前から電子密度分布は振動し, また, クラスターの有限サイズによる電子のエネルギー準位は離散的であるにもかかわらず, この程度のクラスターサイズの場合でも, クラスター中での遮蔽電荷分布はバルク金属のそれに類似した振舞いを示すことは非常に興味深い結果である.

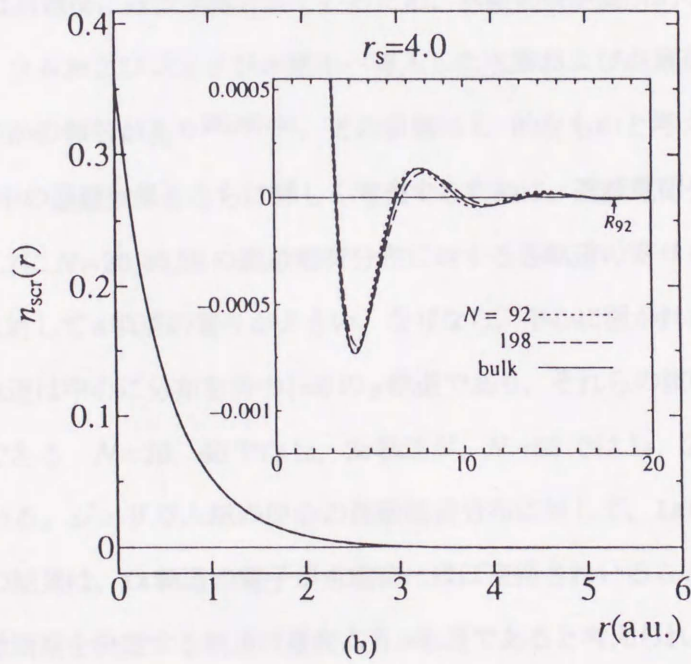
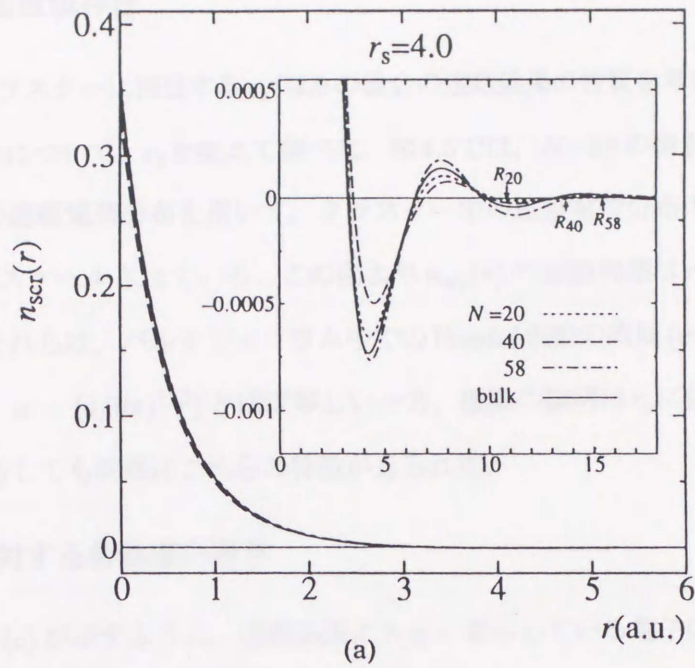


図 4.5: Na クラスターにおける遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$ のクラスターサイズ依存: (a) $N=20, 40, 58$; (b) $N=92, 198$. 挿入図は $n_{\text{scr}}(r)$ の振動部分を拡大したもの。

4.4 遮蔽効果の密度依存性

§4.3では, Na クラスタに相当する $r_s=4.0$ の場合の遮蔽効果の性質を考察した. このような性質の電子密度依存性について, r_s を変えて調べた. 図4.6では, $N=58$ の場合の $r_s = 3.0, 4.0, 5.0$ のジェリウム球での遮蔽電荷分布を用いて, クラスタ中の遮蔽電荷分布の r_s 依存性を示す. ここで, 横軸 r は r_s でスケールされている. この図より $n_{scr}(r)$ の振動周期は r_s でほぼスケールされることが分かる. それらは, バルクジェリウム中での Friedel 振動の周期 ($\pi/k_F = \pi\alpha r_s$, ここで, k_F はフェルミ波数, $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$) とほぼ等しい一方, 振動の振幅は r_s に依存する. 他のジェリウム球のサイズに対しても同様にこれらの特徴が見られた.

4.5 遮蔽効果に対する各軌道の寄与

図4.1(c)~図4.4(c) が示すように, 遮蔽効果に大きく寄与している電子は s 軌道の電子であり, 特に $1s$ 軌道の電子は点電荷にほぼ束縛されているため, 遮蔽効果が局所的な性質をもつと理解できる. バルクジェリウムおよびジェリウム球中へ導入した水素および点電荷による束縛状態の形成についてはいくつかの報告があり²⁸⁾³⁰⁾³²⁾, その状態は H^- 的なものと考えられている.

金属クラスタ中の遮蔽効果をさらに詳しく考察するために, 遮蔽電荷分布に対する各軌道の寄与を調べた. 図4.7に $N=20, 40, 58$ の遮蔽電荷分布に対する各軌道の寄与を示す. いずれのサイズとも, 遮蔽効果に対して s 軌道の寄与が大きい. なぜなら, 中心に置かれた点電荷による散乱の影響を直接受ける軌道は中心に分布を持つ $l=0$ の s 軌道であり, それらの波動関数の分布が中心へとシフトするからである. $N=20, 40$ では $1s, 2s$ 軌道が, $N=58$ では $1s, 2s, 3s$ 軌道が遮蔽効果に大きく寄与している. ジェリウム球の中心の遮蔽電荷分布に対して, $1s$ 軌道が他の軌道以上に寄与が大きい. この結果は, $1s$ 軌道の電子が点電荷にほぼ束縛されていることに因っている. 一方, 遮蔽電荷分布の振動周期を決定する軌道は最高占有 s 軌道であると考えられる. $N=20, 40$ では $2s$ 軌道, $N=58$ では $3s$ 軌道がこれに相当する. $l \geq 1$ の軌道は, 最高占有準位軌道を除いて, 遮蔽効果に対する寄与はわずかである. $N=20, 40, 58$ での最高占有準位軌道はそれぞれ $2s, 2p, 1g$ である.

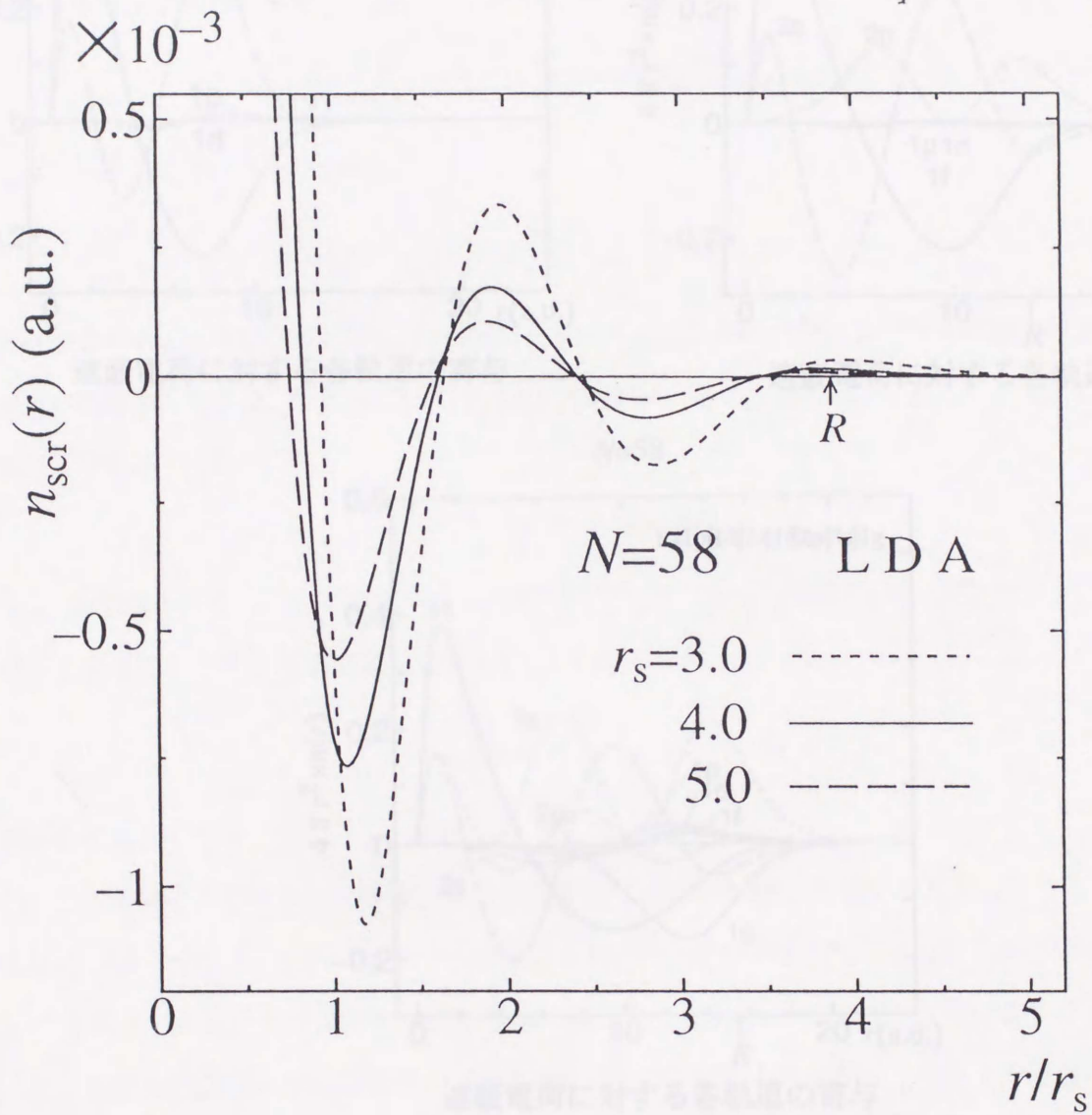
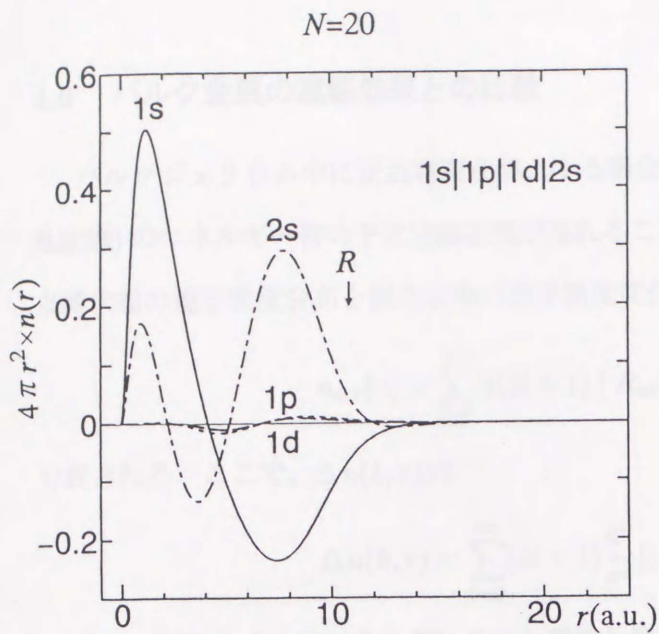
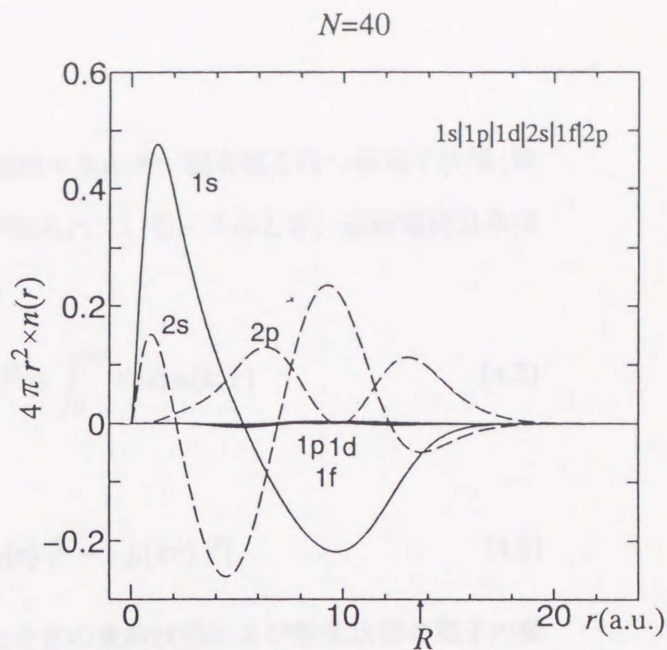


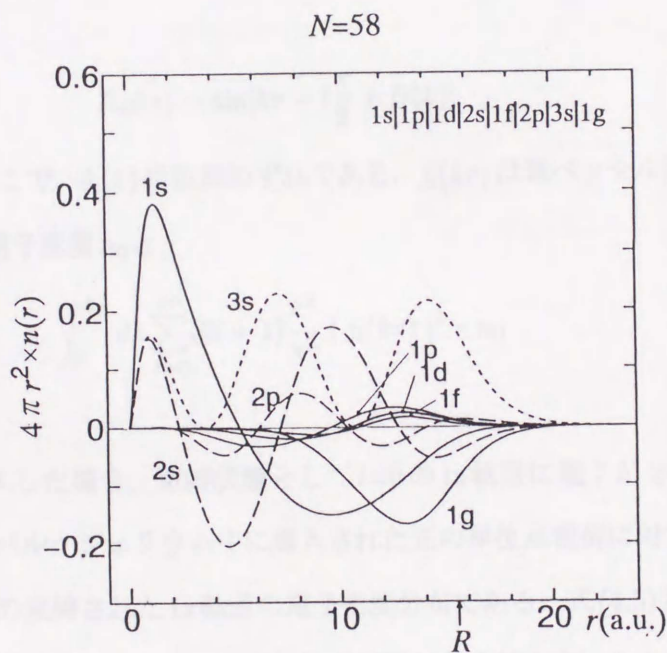
図 4.6: LDA による, $N = 58$ で $r_s = 3.0, 4.0, 5.0$ に対する遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$. r は r_s でスケールされている. スケールされたジェリウム球半径は $R = N^{1/3}$ である.



遮蔽電荷に対する各軌道の寄与



遮蔽電荷に対する各軌道の寄与



遮蔽電荷に対する各軌道の寄与

図 4.7: N=20, 40, 58 の場合の遮蔽電荷分布に対する各軌道の寄与

4.6 バルク金属の遮蔽効果との比較

バルクジェリウム中に正点電荷を導入する場合、連続エネルギー固有値を持つ価電子状態(散乱状態)のエネルギー帯の下に束縛状態が現れることが知られている。このとき、遮蔽電荷分布は束縛状態の電子密度分布と散乱状態の電子密度変化の

$$n_{\text{scr}}(r) = \sum_{nl}^{\text{occ}} 2(2l+1) |R_{nl}(r)|^2 + \int_0^{k_F} dk \Delta n(k, r) \quad (4.5)$$

で表される。ここで、 $\Delta n(k, r)$ は

$$\Delta n(k, r) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{k^2}{\pi^2} [|R_{kl}(r)|^2 - |j_l(kr)|^2] . \quad (4.6)$$

$R_{nl}(r)$ および $R_{kl}(r)$ は、それぞれ余分な電荷を置いたときの束縛状態および散乱状態の電子の動径方向の波動関数である。散乱状態に対するKS方程式は、与えられた k, l に対して、 $R_{kl}(r)$ がその漸近形である

$$R_{kl}(r) \sim \sin[kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l(k)] \quad (4.7)$$

になる r まで解かれる。ここで、 $\delta_l(k)$ は位相のずれである。 $j_l(kr)$ は球ベッセル関数であり、バルクジェリウム中の一様な電子密度 n_0 と

$$\int_0^{k_F} dk \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{k^2}{\pi^2} |j_l(kr)|^2 = n_0 \quad (4.8)$$

の関係にある。

正の単位点電荷を導入した場合、束縛状態として $l=0$ の1s軌道に電子が2個占有される²⁹⁾。図4.8(a)では、 $r_s=4.0$ のバルクジェリウム中に導入された正の単位点電荷に対する遮蔽電荷分布 $n_{\text{scr}}(r)$ を示す。点線がその束縛された1s軌道の電子密度分布である。式(4.5)第2項目の電子の散乱による密度変化を一点破線で示す。1s軌道の波動関数は節を持たないことにより単調に減少していく。それに対して、散乱による電子密度変化はFermi面での状態の打ち切りにより生じた振動を伴いながら減少していく。図4.8(b)はその振動部分の拡大図である。電子の散乱によって生じた密度の振動が $n_{\text{scr}}(r)$ の振動周期を決定していることが分かる。

遮蔽電荷分布の振動がFermi面での状態の打ち切りにより生じることをさらに明確にするために、散乱による電子の密度変化に対する波数依存性を調べた。図4.9では、 $k/k_F = 1/30, 1/3, 2/3, 1$

Screening Charge for Bulk

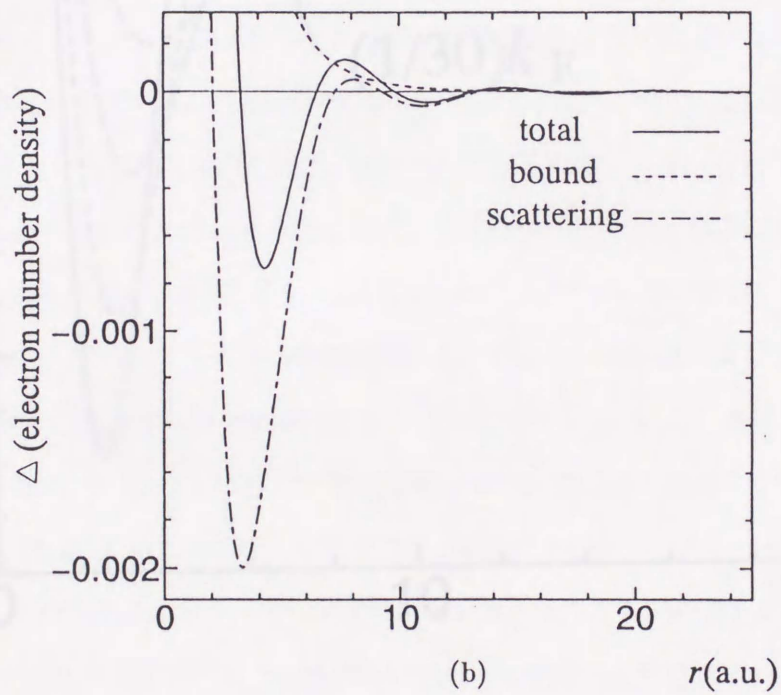
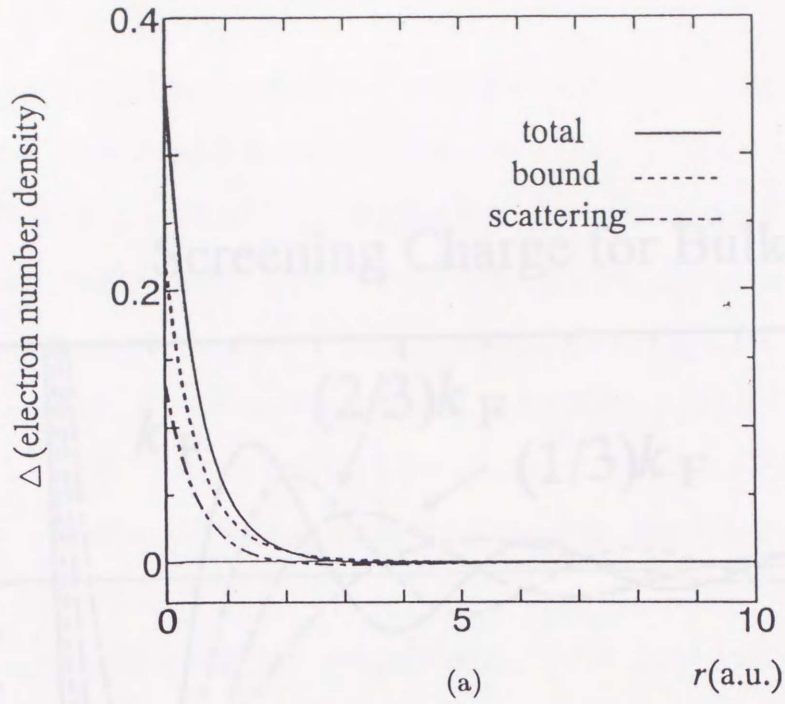


図 4.8: (a) $r_s=4.0$ のバルクジェリウム中に導入された正の単位点電荷に対する遮蔽電荷分布. 点線は束縛された電子からの寄与. 一点破線は電子の散乱による寄与. (b) それらの振動部分の拡大図.

Screening Charge for Bulk

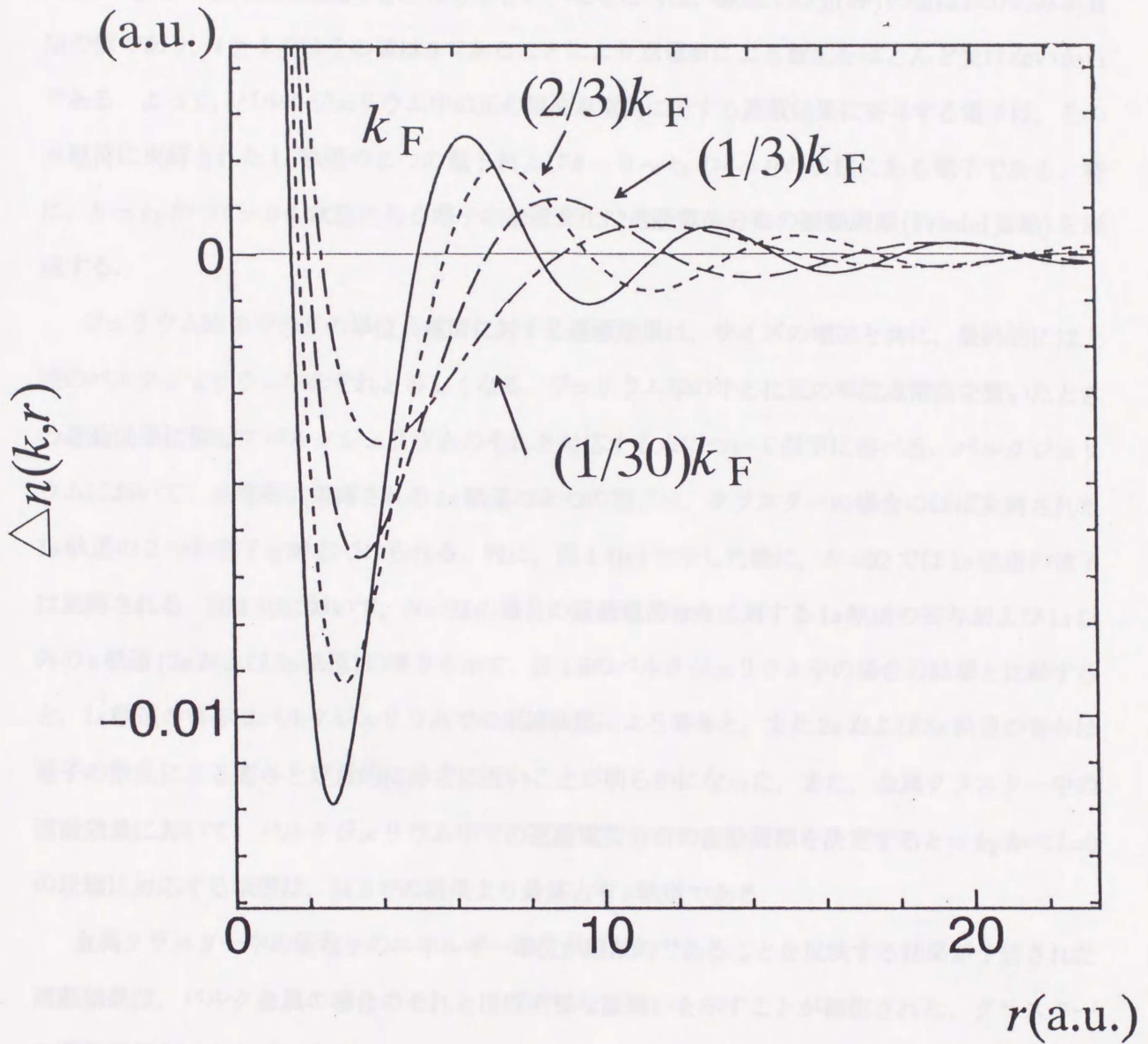


図 4.9: 散乱状態の電子密度変化に対する $k/k_F = 1/30, 1/3, 2/3, 1$ での寄与: $\Delta n(k, r)$.

の電子分布の変化 $\Delta n(k, r)$ を示す。 k が増加するにつれて各 k での密度変化の振動周期は短くなり、最終的に $k=k_F$ での密度変化の振動周期が最も短くなる。各 k の $\Delta n(k, r)$ は、 $l=0, 1, 2, \dots, \infty$ のそれぞれの状態の電子の密度変化の和からなる。点電荷の場合、 $l=0$ の電子の密度変化の寄与に比べると、 $l \geq 1$ のそれらは無視できるほど小さい。なぜならば、原点での $j_l(kr)$ の値は $l=0$ のみが有限の値であり、 $l \geq 1$ ではその値は0であることにより点電荷による散乱をほとんど受けないからである。よって、バルクジェリウム中の正の単位点電荷に対する遮蔽効果に寄与する電子は、その点電荷に束縛された $1s$ 軌道の2つの電子および $k = 0 \sim k_F$ の $l = 0$ の状態にある電子である。特に、 $k = k_F$ かつ $l = 0$ の状態にある電子の密度変化は遮蔽電荷分布の振動周期 (Friedel 振動) を形成する。

ジェリウム球中での正の単位点電荷に対する遮蔽効果は、サイズの増加と共に、最終的には上述のバルクジェリウム中のそれと等しくなる。ジェリウム球の中心に正の単位点電荷を置いたときの遮蔽効果に関してバルクジェリウムのそれと対応する点について以下に述べる。バルクジェリウムにおいて、点電荷に束縛される $1s$ 軌道の2つの電子は、クラスターの場合のほぼ束縛された $1s$ 軌道の2つの電子と対応づけられる。特に、図4.4(c)で示した様に、 $N=92$ では $1s$ 軌道の電子は束縛される。図4.10において、 $N=92$ の場合の遮蔽電荷分布に対する $1s$ 軌道の寄与および $1s$ 以外の s 軌道($2s$ および $3s$ 軌道)の寄与を示す。図4.8のバルクジェリウム中の場合の結果と比較すると、 $1s$ 軌道の寄与はバルクジェリウムでの束縛状態による寄与と、また $2s$ および $3s$ 軌道の寄与は電子の散乱による寄与と定量的に非常に近いことが明らかになった。また、金属クラスター中の遮蔽効果において、バルクジェリウム中での遮蔽電荷分布の振動周期を決定する $k = k_F$ かつ $l=0$ の状態に対応する軌道は、§4.5での結果より最高占有 s 軌道である。

金属クラスター中の価電子のエネルギー準位が離散的であることを反映する結果が予想された遮蔽効果は、バルク金属の場合のそれとほぼ同様な振舞いを示すことが確認された。クラスターの遮蔽効果とバルクジェリウムでの遮蔽効果を詳細に比較検討した結果、クラスターでの電子のエネルギー準位は離散的であるものの、両者の遮蔽効果の機構を対応づけることができた。

Screening Charge

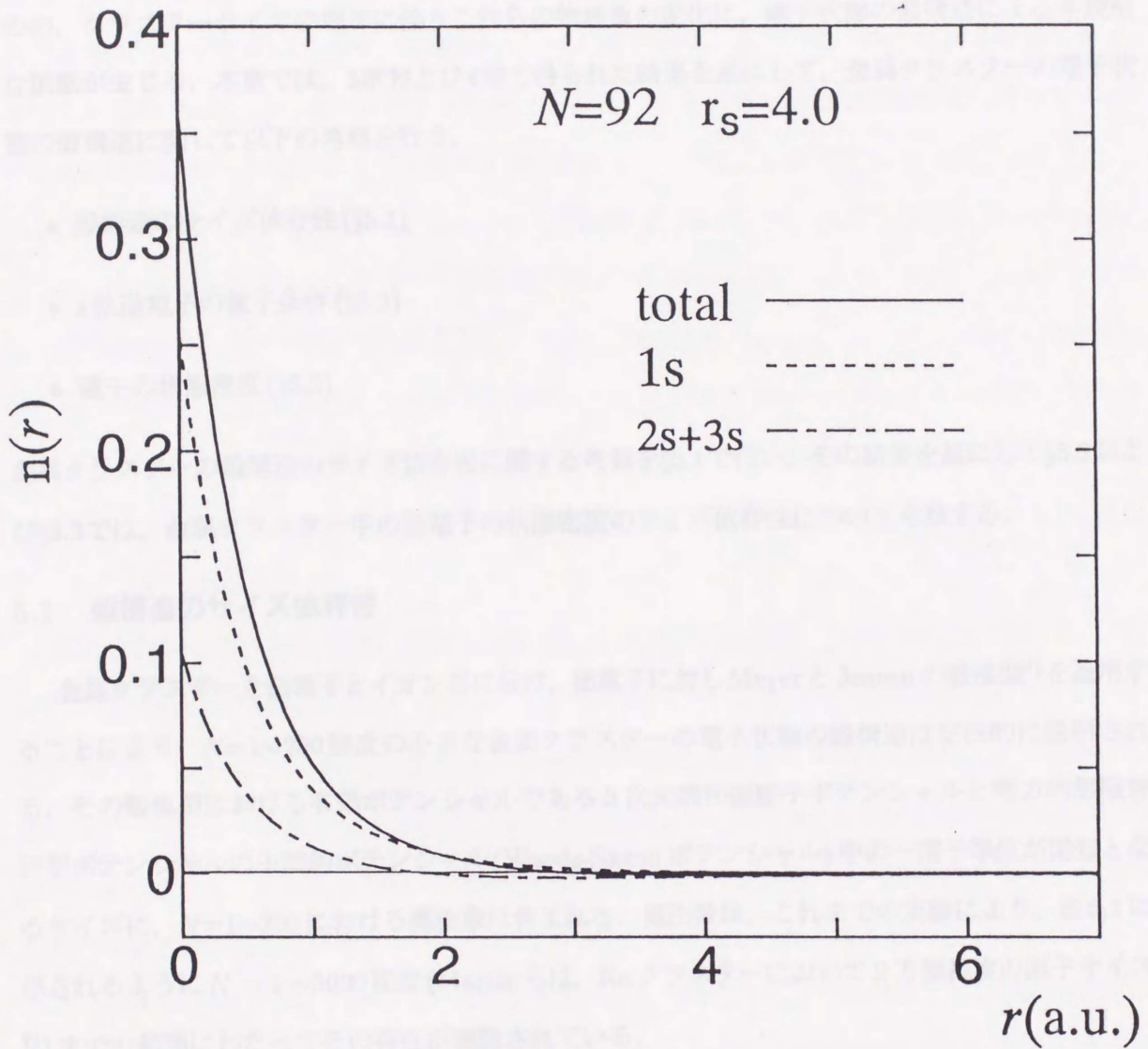


図 4.10: $r_s=4.0$ および $N=92$ の場合の遮蔽電荷分布(実線). それに対する $1s$ 軌道の寄与(点線)および $1s$ 以外の s 軌道 ($2s$ と $3s$ 軌道) の寄与(一点破線).

5 電子状態の殻構造に関する考察

電子状態および遮蔽効果に見られる殻構造に関して調べた結果、全エネルギー、電子密度分布、遮蔽電荷分布等の積分量はサイズの増加と共に漸近的にはバルク金属の振舞いに近づいていくものの、クラスターサイズの増加に伴うこれらの物理量の変化に、電子状態の殻構造による不規則な振動が生じる。本章では、3章および4章で得られた結果を基にして、金属クラスターの電子状態の殻構造に関して以下の考察を行う。

- 殻構造のサイズ依存性 (§5.1)
- s 軌道電子の量子条件 (§5.2)
- 電子の状態密度 (§5.3)

金属クラスターの殻構造のサイズ依存性に関する考察を §5.1 で行い、その結果を基にして §5.2 および §5.3 では、金属クラスター中の価電子の状態密度のサイズ依存性について考察する。

5.1 殻構造のサイズ依存性

金属クラスターを価電子とイオン芯に分け、価電子に対し Meyer と Jensen の殻模型⁴⁾を適用することにより、 $N=1\sim 200$ 程度の小さな金属クラスターの電子状態の殻構造は定性的に説明される。その殻模型における有効ポテンシャルである 3 次元調和振動子ポテンシャルと等方的無限井戸型ポテンシャルの中間的ポテンシャル (Woods-Saxon ポテンシャル) 中の一電子準位が閉殻となるサイズに、 $N=1\sim 200$ における魔法数は含まれる。魔法数は、これまでの実験により、表 5.1 に示されるように $N = 1 \sim 5000$ 程度 (Martin らは、Na クラスターにおいて 2 万個程度の原子サイズ⁷⁾ までの範囲にわたってその存在が確認されている。

広範囲のサイズに対する閉殻サイズは理論的に計算されている。Woods-Saxon ポテンシャル等の有効ポテンシャル中の一電子準位が閉殻となるサイズ^{8,37,38)} およびジェリウム球に対する LDA 計算²⁵⁾ に対して閉殻構造をとるサイズは、 $N < 2000$ において魔法数に近い値となる。金属クラスターの魔法数のサイズ依存性は、 $N < 2000$ においては、その電子状態の殻構造と密接に関係している。この電子状態の殻構造のサイズ依存性に関する系統的な解明はなされていない。本節では、

3章の結果を基にして、エネルギー準位の縮退に関する考察により電子状態の殻構造のサイズ依存性について議論し、 $N < 2000$ の魔法数を4つの数列を用いて説明する。

図5.1に、ジェリウム球に対する $2 \leq N \leq 338$ での閉殻構造をとり得るすべてのサイズにおける占有軌道のエネルギー準位のサイズ依存性($r_s=4.0$)を示す。 $n=1, 2, 3, 4$ の軌道のエネルギー準位の変化をそれぞれ実線、点線、破線および一点破線で表す。また、各準位の状態を右端に示す。かっこ内の数字は (n, l) である。サイズの増加と共に、エネルギー準位は次第に密になっていく。各軌道のエネルギー準位はサイズの増加と共に振動する。例えば、 $2s$ 軌道は $N=34, 132, 186$ では $1d$ 軌道の準位に近づき、 $N=40, 138$ では $1f$ 軌道に近づいている。このようにエネルギー準位どうしが近づき束になり、エネルギー準位が不均一に分布する振舞いが見られる。このような準位の近似的な縮退が以下のように見られる。 $(3s, 1h, 2d), (3p, 1i, 2f), (2g, 1j), (2h, 1k, 4s, 3d), (2i, 4p, 1l, 3f)$ 。これらの組み合わせにおいて、それらの軌道は $3n + l$ がそれぞれほぼ同じ値をとる。しかし、 $3s$ および $4s$ 軌道は $2n + l$ がほぼ同じ値となる軌道と縮退している等の例外もある。Martinらは、Naクラスターの質量スペクトルの観測により、エネルギー準位がほぼ $3n + l$ 縮重していることを指摘している⁷⁾。

図の上部に示された閉殻サイズは $(2, 8, 20, 40), (18, 34, 58, 92, 138), (132, 186, 254, 338)$ で、()内の数の立方根はほぼ等間隔に並んでいることが分かる。これらの()内の数列の存在をより明確にするために、図5.1(b)において、各軌道のエネルギー準位を上述のサイズの数列ごとに実線、点線および一点破線で区別した。例えば、 $1s$ 軌道のエネルギー準位はそれぞれの線で見れば単調に減少している。他の軌道にも同様の結果が見られる。これらの振舞いは、殻構造がサイズの増加と共に異なる殻構造へとクロスオーバーしていくことを示していると考えられる。

エネルギー準位のサイズ依存性を考察することにより得られた3つの閉殻サイズの数列および実際に観測された魔法数の数列について以下考察を行う。3次元調和振動子ポテンシャルのエネルギー準位において、 $2n + l$ が同じ値を持つ軌道は縮退する。その電子配置は以下のようになる。

$$1s(2)|1p(6)|1d(10), 2s(2)|1f(14), 2p(6)|1g(18), 2d(10), 3s(2)|1h(22), 2f(14), 3p(6)|$$

$$N=2 \quad 8 \quad 20 \quad 40 \quad 70 \quad 112$$

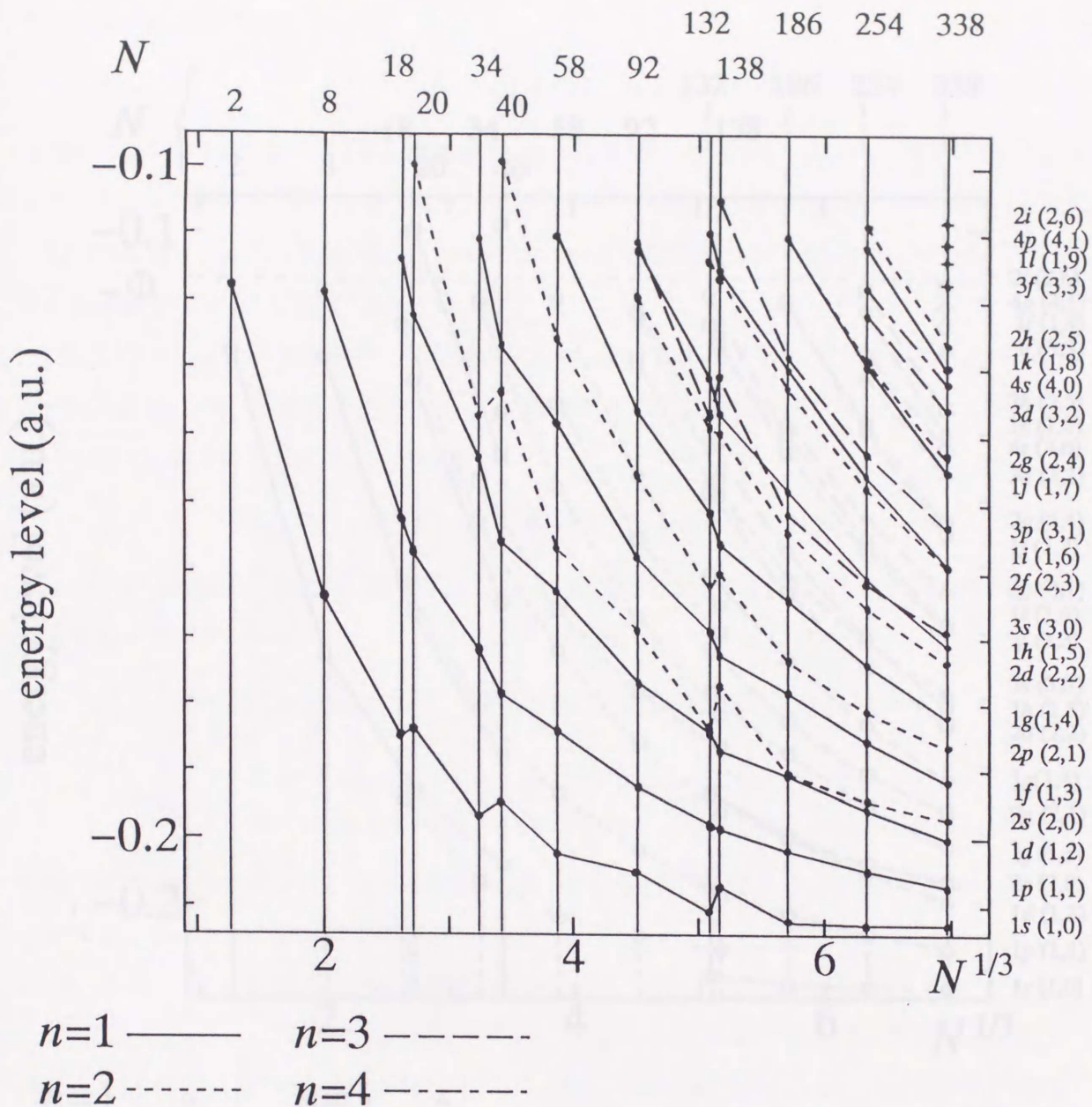


図 5.1: (a) ジェリウム球に対する $2 \leq N \leq 338$ での閉殻クラスターのエネルギー準位のサイズ変化 ($r_s=4.0$). エネルギー準位の状態を右に示す.

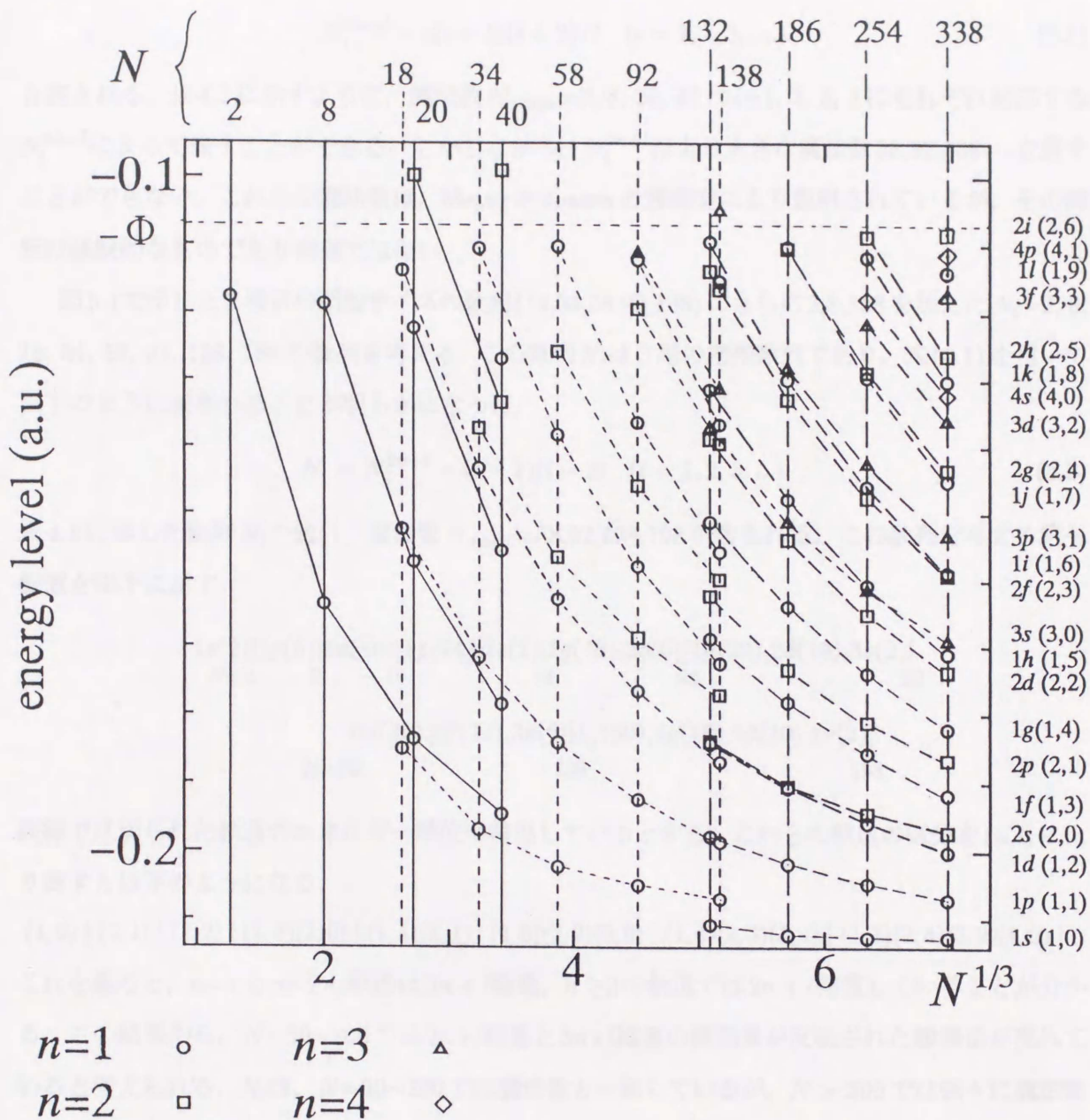


図 5.1: (b) (a)と同じ. ただし, サイズの増加に伴う殻構造の変化を明確に示した. 本文参照.

その閉殻サイズ N_i^{2n+l} は

$$N_i^{2n+l} = i(i+1)(i+2)/3 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (5.1)$$

と表される。表4.1に示すように、魔法数 $N_{\text{magic}} = 2, 8, 20, 40$ は $i = 1, 2, 3, 4$ にそれぞれ対応する N_i^{2n+l} によって表すことができる。しかしながら、 N_i^{2n+l} はより大きな魔法数 $58, 92, 138, \dots$ を表すことができない。これらの魔法数は、Meyer と Jensen の殻模型により説明されているが、その解釈は経験的なものであり明確ではない。

図5.1で示した2番目の閉殻サイズの数列 (18, 34, 58, 92, 138) にさらに 2, 8, 198 を加えた $N_i = 2, 8, 18, 34, 58, 92, 138, 198$ の数列を考える。この数列 N_i は3階の階差数列であり、式(5.1)を用いて以下のように表されることが明らかになった。

$$N_i = N_i^{2n+l} - (i-1)(i-2) \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (5.2)$$

表4.1に示した数列 N_i の値に、魔法数 $N_{\text{magic}} = 58, 92, 138, 198$ が含まれる。この数列を与える電子配置を以下に示す；

$$\begin{array}{cccccccc} 1s(2) & | & 1p(6) & | & 1d(10) & | & 1f(14), 2s(2) & | & 1g(18), 2p(6) & | & 1h(22), 2d(10), 3s(2) & | \\ N=2 & & 8 & & 18 & & 34 & & 58 & & 92 & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & | & 1i(26), 2f(14), 3p(6) & | & 1j(30), 2g(18), 3d(10), 4s(2) & | \\ N=92 & & & & & & & 138 & & & & 198 \end{array}$$

縦線で区切られた軌道のエネルギー準位は縮退しているとする。これらの軌道の区分を (n, l) により表すと以下のようなになる。

$$(1, 0) | (1, 1) | (1, 2) | (1, 3)(2, 0) | (1, 4)(2, 1) | (1, 5)(2, 2)(3, 0) | (1, 6)(2, 3)(3, 1) | (1, 7)(2, 4)(3, 2)(4, 0) |$$

これを観ると、 $n=1$ と $n=2$ の軌道は $3n+l$ 縮重、 $n \geq 2$ の軌道では $2n+l$ 縮重していることが分かる。この結果から、 $N=50 \sim 200$ では $2n+l$ 縮重と $3n+l$ 縮重の両効果が反映された殻構造が現れていると考えられる。 N_i は、 $N=50 \sim 200$ では魔法数と一致しているが、 $N > 200$ では徐々に魔法数からずれた値になる。また、図5.1の3番目の数列 (132, 186, 254, 338) の値とも異なる。

さらにサイズが増加するにつれて、占有軌道に対して $3n+l$ 縮重および $4n+l$ 縮重が支配的になってくると考えられる。なぜならば、サイズの増加に伴って、より大きな角運動量を持つ閉殻軌道が許されるようになるからである。 $3n+l$ が同じ値を持つ軌道が縮退することにより生ずる閉殻サイズは、以下の数列で表される。

$$N_i^{3n+l}[I, M] = N_{i=M}^{2n+l} + 6I^3 + 3(2M+3)I^2 + (2M^2 + 6M + 3)I \quad (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (5.3)$$

i	数列				実験値			理論値
	N_i^{2n+1}	N_i	N_i^{3n+1}	N_i^{4n+1}	Na ^a	Na ^b	Li ^c	LDA ^d
1	2	2	2	2	2	2	2	2
2	8	8	8	8	8	8	8	8
3	20	18	18	18	20	20	20	20
4	40	34	34	32	40	40	40	34
5	70	58	58	52	58	58	58/70	58
6	112	92	90	80	92	92	92	92
7	168	138	132	116	138	138	138	138
8	240	198	186	160	198	198	198	186
9	330	274	252	214	263	264	258	254
10	440	368	332	280	341	344	336	338
11	572	482	428	358	443	442	440	440
12	728	618	540	448	557	554	546	542/556
13	910	778	670	552	700	680	710	676
14	1120	964	820	672	840	800	750	758
15	1360	1178	990	808	1040		820	832
16	1632	1422	1182	960	1220	970	910	912
17	1938	1698	1398	1130	1430	1130	105(1160)	1074/1100
18	2280	2008	1638	1320	1980	1310	1270(1370)	1284
19	2660	2354	1904	1530	2820	1510	1510	1502
20	3080	2738	2198	1760	3800	1780	1735	1760
21	3542	3162	2520	2012	5070	2040	1980	2018
22	4048	3628	2872	2288	6550	2370		2328

表 4.1: 4つの数列の値と魔法数との比較. ^a文献 7, ^b文献 24, ^c文献 38, ^d文献 25.

ここで、 I と M はそれぞれFORTRAN関数である $I = \text{int}(i/3)$, $M = \text{mod}(i, 3)$ によって定義される。‘ $\text{int}(x)$ ’は x の整数化, ‘ $\text{mod}(i, j)$ ’は i の j に対する剰余である。この数列の $i=7\sim 10$ の値は132, 186, 252, 332となり, 数列(132,186,254,338)と比較すると, 132および186は一致し, 残りの2つの数もかなり近い値となっている。

$3n + l$ 縮重の場合と同様にして, $4n + l$ 縮重の場合の数列は,

$$N_i^{4n+l}[I, M] = N_{i=M-1}^{2n+l} + [32I^3 + 24(M+1)I^2 + 2(3M^2 + 6M - 1)I]/3 (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (5.4)$$

のように表される。ここで, $I = \text{int}[i + 1/4]$, $M = \text{mod}(i + 1, 4)$ 。

図5.2において式(5.1)~式(5.4)で与えられた4つの数列をMartin *et al.*⁷⁾, Pedersen *et al.*²⁴⁾およびBréchnac *et al.*³⁹⁾によって観測された魔法数と比較した結果を示す。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, $N_{\text{magic}} = 250 \sim 800$ では, 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クラスターに対する魔法数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。原子の i 番目のシェルが完成するときの魔法数は

$$N_i^{\text{ion}} = (10i^3 - 15i^2 + 11i - 3)/3 \quad (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (5.5)$$

で与えられることが知られている。図中のデータとこの数列の値は非常によく一致している。Martinらの結果に対して, Pedersenらによって観測されたNaクラスターの $N = 800 \sim 2000$ での魔法数およびBréchnacらによるLiクラスターの魔法数は 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} とも異なる結果を示した。

これらの結果は以下のスーパーシェル⁸⁾の特徴とコンシステントな結果である: $3n + l$ 縮重をおこす3角形の準古典的閉軌道と $4n + l$ 縮重をおこす4角形の閉軌道の干渉²³⁾により, $N=800\sim 1000$ でシェルエネルギーの振幅が最小になる(くびれが生じる)^{8, 24, 25)}; $N < 2000$ では電子の殻構造, $N > 2000$ では原子の殻構造による魔法数が観測される⁷⁾。

式(5.1)~式(5.4)の4つの数列は $N = 1 \sim 2000$ までの魔法数のサイズ依存を説明できることから, 金属クラスターの電子の殻構造のサイズ依存性も同様に説明していると考えられる。金属クラスター中の電子の殻構造は, サイズの増加に伴って系統的に変化する。その機構は, エネルギー準位が $2n + l$ 的縮重, $2n + l$ と $3n + l$ の中間的縮重, $3n + l$ 的縮重および $4n + l$ 的縮重の4つ

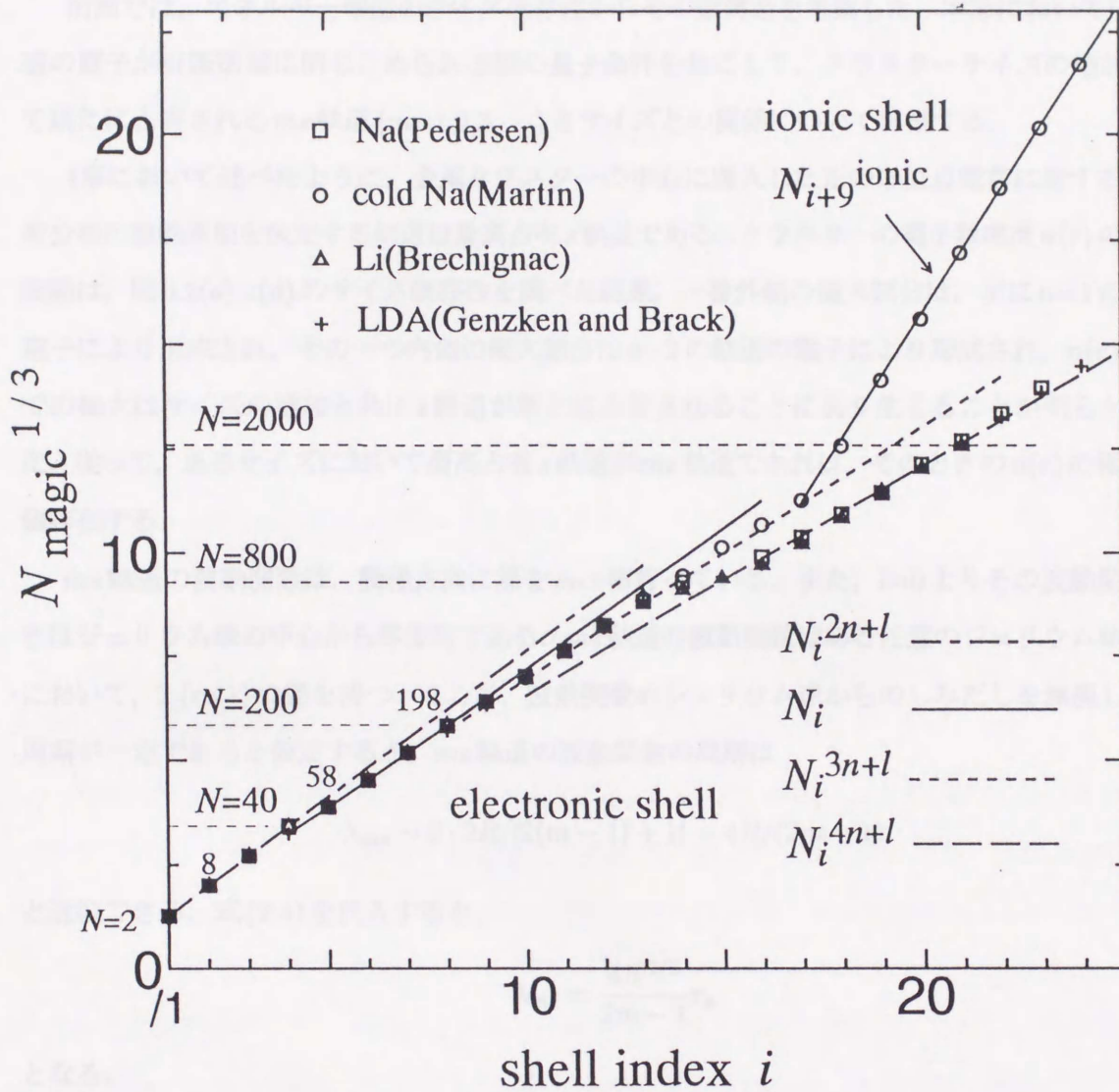


図 5.2: 4つの数列と観測された魔法数との比較.

の殻構造をサイズの増加に伴って $N=34\sim 40$, ~ 200 , $800\sim 1000$ でクロスオーバーしていくことが明らかになった。

5.2 s 軌道電子の量子条件

前節では、エネルギー準位のサイズ依存性からその殻構造を考察した。本節においては、 s 軌道の電子が有限領域に閉じこめられる際の量子条件を基にして、クラスターサイズの増加に伴って新たに占有される ms 軌道 ($m=1,2,3,\dots$) とサイズとの関係について考察する。

4章において述べたように、金属クラスターの中心に導入した正の単位点電荷に対する遮蔽電荷分布の振動周期を決定する軌道は最高占有 s 軌道である。クラスターの電子数密度 $n(r)$ の振幅の振動は、図 3.1(a)~(d) のサイズ依存性を調べた結果、一番外側の極大部分は、主に $n=1$ の軌道の電子により形成され、その一つ内側の極大部分は $n=2$ の軌道の電子により形成され、 $n(r)$ の $r=0$ での極大はサイズの増加と共に s 軌道が新たに占有されることにより生じることが明らかになった。従って、あるサイズにおいて最高占有 s 軌道が ms 軌道であれば、そのときの $n(r)$ の極大は m 個存在する。

ms 軌道の波動関数は、動径方向に節を $m-1$ 個持っている。また、 $l=0$ よりその波動関数の分布はジェリウム球の中心から等方的である。 ms 軌道の波動関数はある任意のジェリウム球直径上において、 $2\cdot(m-1)$ の節を持つ。ここで、波動関数のジェリウム球からのしみだしを無視し、振動周期が一定であると仮定すると、 ms 軌道の波動関数の周期は

$$\lambda_{ms} \sim 2 \cdot 2R / [2(m-1) + 1] = 4R / (2m-1) \quad (5.5)$$

と近似できる。式(2.4)を代入すると、

$$\lambda_{ms} = \frac{4N^{1/3}}{2m-1} r_s \quad (5.6)$$

となる。

この量子条件を用いて、クラスター中の遮蔽電荷分布の振動周期に関して考察する。遮蔽電荷分布の振動周期は Friedel 振動周期に近く、それは最高占有 s 軌道の振動によってほぼ決定されることが §4.5 において示唆された。よって、 $\lambda_{ms} = \lambda_F = 2\pi/k_F = 2\pi\alpha r_s$ ($\alpha = (4\pi/9)^{1/3} = 0.521$) とすると、以下の条件式が導出される。

$$N_{ms}^{1/3} = \pi\alpha(m - \frac{1}{2}) = 1.637(m - \frac{1}{2}) \quad (5.7)$$

この条件により、求められた N_{ms} を以下に示す。

m	N_{ms}	N_{LDFT}
1	0.6	1
2	14	18
3	69	58
4	188	198

N_{LDFT} の値は中心に点電荷を置いたジェリウム球に対して ms 軌道が新たに占有されるサイズを表す。これを観ると、 s 軌道の電子に対して非常に粗い量子条件を課したにもかかわらず、点電荷を導入した場合の N_{LDFT} の値は条件式 (5.7) の条件をほぼ満たしていることが明らかになった。

ある r_s およびクラスターサイズ N のジェリウムクラスターにおいて、その最高占有 s 軌道の λ_{ms} を求めるためには m の値自身が必要である。なぜなら、各サイズ N において、エネルギー準位の縮退は前節で述べたようにそのサイズによって変化していくことにより、各サイズに対する最高占有 s 軌道の m の値は明らかではないからである。

次節では、前節で考察したエネルギー準位の縮退のサイズ依存性を利用して、 m と N_{ms} の関係を求め、クラスター中の電子の状態密度のサイズ依存性について考察する。

5.3 電子の状態密度

バルクジェリウムにおいて、Fermi エネルギー $\varepsilon_F = k_F^2/2$ であり、 $r_s=4.0$ の場合、 $\varepsilon_F=0.1151\text{a.u.}$ である。図 5.1 のエネルギー準位を観ると、どのクラスターサイズにおいても、ほぼ $-0.215\text{a.u.} \sim 0.1\text{a.u.}$ のエネルギーの範囲に、エネルギー準位は分布していることが分かる。図 5.1 において、サイズをさらに増やして計算を行えば、やがて $1s$ 軌道のエネルギー準位はある一定の値 ε_0 に、また最高占有軌道のエネルギー準位は $\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \varepsilon_F$ のエネルギー値に収束する。しかし、系が有限であることから、 ε_0 もしくは ε_t の値がどこに位置するかは定かではない。本節では、前節の s 軌道の量子条件 (式 (5.5)) を用いて、 ε_0 を見積もり、それを基にしてクラスター中の電子の状態密度がどのようにバルク金属のそれに近づいていくかについて考察する。

N 個の原子が原子間距離 a で一次元に並べられたとき (全長 $L = aN$) の電子の波数 k は、 $k_n = n\pi/2aN$ ($n = 1, 2, \dots, N$) である。このとき、最小の波数は $k_1 = \pi/2aN = \pi/2L$ となる。 $L = \infty$ の場合は、 $k_1=0$ となるが、 L が有限の値ならば $k_1 \neq 0$ である。また、最大の波数は $k_N = \pi/2a$ と

格子間隔の逆数程度の値になる。3次元の場合、 $k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3} = 1/\alpha r_s$ となる。クラスターの場合、 $l=0$ である s 軌道電子の量子条件を前節で考察した結果、 s 軌道に対して式(5.5)の波長が得られた。 ms 軌道に対する波数を k_{ms} とすると、

$$k_{ms} = \frac{2\pi}{\lambda_{ms}} = \frac{\pi}{2R} \cdot (2m - 1) \quad (5.6')$$

と見積もられる。

この k_{ms} を用いて、 ε_0 を決定する。例えば、 k_{1s} と k_{2s} の比は式(5.6')によると $1/3$ であることから、 $1s$ 軌道および $2s$ 軌道のエネルギー準位をそれぞれ ε_{1s} 、 ε_{2s} とすると、 $\varepsilon_{1s} - \varepsilon_0$ と $\varepsilon_{2s} - \varepsilon_0$ の比を $1/3^2$ とみなす。これにより、 ε_0 は

$$\varepsilon_0 = \frac{3^2 \varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2s}}{3^2 - 1}$$

のように求められる。図5.1に示した各閉殻サイズでの ε_0 および ε_t を以下に示す。

N	ε_0	ε_t
20	-0.194	-0.079
34	-0.204	-0.089
40	-0.202	-0.087
58	-0.208	-0.093
92	-0.209	-0.094
132	-0.214	-0.099
138	-0.211	-0.096
186	-0.215	-0.100
254	-0.215	-0.100
338	-0.215	-0.100

ε_t の値は、サイズの増加とともに減少していく。クラスターサイズ $N \geq 100$ になると、 ε_t の値はほぼ 0.1 a.u. になる。サイズの増加と共に、 ε_t の値は半無限ジェリウム平面表面での仕事関数 $\Phi = 0.107 \text{ a.u.}$ (図5.1中の水平線) に収束すると考えられる。

$N=338$ の場合に対して求められた ε_0 を基準にして各軌道のエネルギー準位とその占有数を図5.5(a)に示す。図中の曲線はバルクジェリウムの場合の状態密度のエネルギー依存性を示したもので

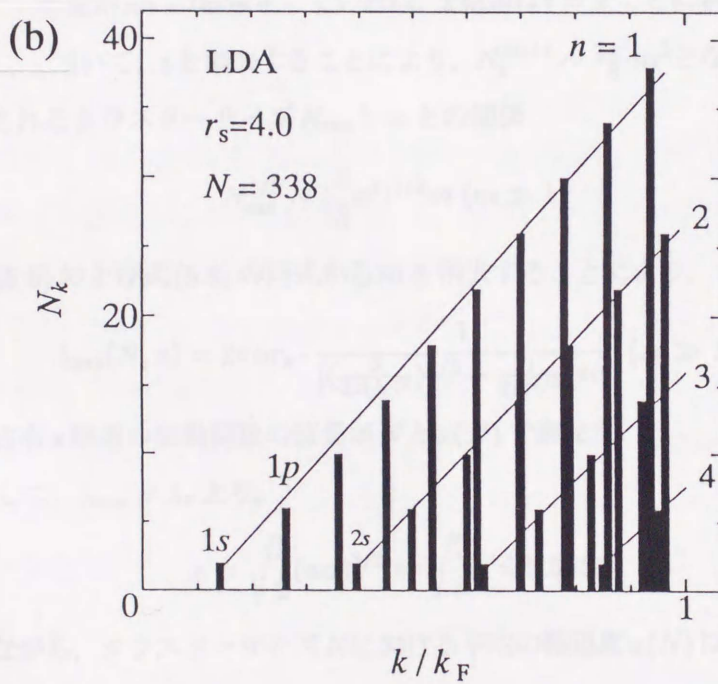
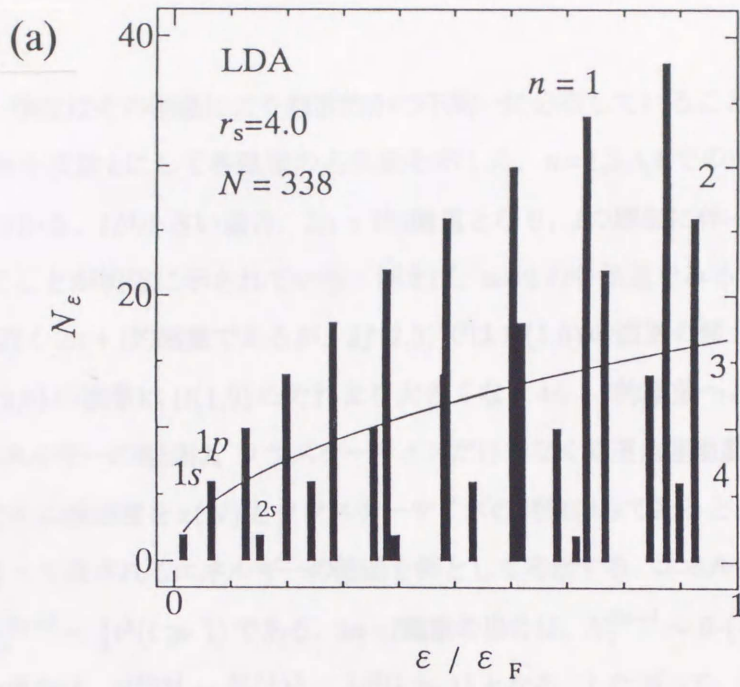


図 5.5: (a) $N=338$, $r_s=4.0$ に対する各軌道のエネルギー準位とその占有数. エネルギーの基準は ϵ_0 . 実線はバルクジェリウムの場合の状態密度を規格化したもの. (b) (a) と同じ. ただし, 横軸は波数.

ある。エネルギー準位はその縮退により離散的かつ不均一に分布していることが分かる。図5.5(b)においては、横軸を波数 k にして各軌道の占有数を示した。 $n=1,2,3,4$ での各 l 軌道は、ほぼ等間隔であることが分かる。 l が小さい場合、 $2n+l$ 的縮重となり、 l の増加に伴って $3n+l$, $4n+l$ 的縮重になっていくことが明確に示されている。例えば、 $n=2$ の各軌道を見ると、 $2s(2,0)$ の波数は $1d(1,2)$ のそれに近く $2n+l$ 的縮重であるが、 $2f(2,3)$ では $1i(1,6)$ の波数の値と重なり $3n+l$ 的縮重なる。さらに $2i(2,6)$ の波数は $1l(1,9)$ のそれより大きくなり $4n+l$ 的縮重へと移行し始めている。

このようにエネルギーの縮退は、クラスターサイズだけでなく軌道角運動量 l の値によっても異なるが、簡単化のために縮退度を $x(N)$ とクラスターサイズの関数のみであると近似する。 §5.1 で述べた4つの数列によって表されるエネルギーの縮退を例として考察する。エネルギー準位が $2n+l$ 縮重をしていれば、 $N_i^{2n+l} \sim \frac{1}{3}i^3 (i \gg 1)$ である。 $3n+l$ 縮重の場合は、 $N_i^{3n+l} \sim 6 \cdot (\frac{i}{3})^3 = \frac{2}{9}i^3 (i \gg 1)$, 同様に $4n+l$ 縮重の場合は、 $N_i^{4n+l} \sim \frac{32}{3}(\frac{i}{4})^3 = \frac{1}{6}i^3 (i \gg 1)$ となる。したがって、 $N_i^{xn+l} \sim \frac{2}{3x}i^3 (i \gg 1)$ となる。エネルギー準位が $xn+l$ 縮重をしていれば、 s 軌道は $i = x$ ごとに新たに占有される。よって、 $i = xm$ の関係を用いて、 i を消去することにより、 $N_i^{xn+l} \sim \frac{2x^2}{3}m^3$ となる。これにより ms 軌道が新たに占有されるクラスターサイズ N_{ms} と m との関係

$$N_{ms}^{1/3} \sim \left(\frac{2}{3}x^2\right)^{1/3}m \quad (m \gg 1) \quad (5.8)$$

が得られた。式(5.6)および式(5.8)の両式から m を消去することにより、

$$\lambda_{ms}(N, x) = 2\pi\alpha r_s \cdot \frac{1}{\left[\left(\frac{3}{2x(N)^2}\right)^{1/3} - \frac{1}{2N^{1/3}}\right]\pi\alpha} \quad (N \gg 1) \quad (5.9)$$

が得られ、最高占有 s 軌道の波動関数の波長が N と $x(N)$ で表せた。

$N = \infty$ に対して、 $\lambda_{ms} = \lambda_F$ より、

$$x = \sqrt{\frac{3}{2}}(\pi\alpha)^{3/2} = \sqrt{\frac{2}{3}}\pi = 2.5651 \quad (5.10)$$

となる。しかしながら、クラスターサイズ N における平均の縮退度 $x(N)$ は求められていない。以下の手順により、 $x(N)$ を求める。

1. クラスターサイズ N および r_s を与える。
2. 式(5.7)の k_{ms} に対して、 $k_{ms} \leq k_F$ として m の最大値(最高占有 s 軌道の値 m) を求める。
3. 各 n 軌道において、 $l=0,1,2,\dots$ の間隔は等しいと仮定し、その間隔を縮退度 $x(N)$ を用いて $(k_{ms} - k_{(m-1)s})/x = \pi/xR = \pi/N^{1/3}r_s x$ とする。

4. Fermi 準位までの各 (n, l) に, $2(2l+1)$ 個の電子を詰めていく.
5. このときの占有される電子数 N' が与えられた N に等しくなるような x を求める.

上述の方法によって求められたサイズ N における縮退度 $x(N)$ を以下に示す.

N	$x(N)$
40	2.0
92	2.3
338	2.4
1000	2.49
10^4	2.521
10^6	2.553
10^8	2.5621

§5.1の考察によると, $N < 40$ 程度ではそのエネルギー準位は $2n+l$ 的縮重を示すが, サイズの増大と共に $3n+l$, $4n+l$ 的縮重を示す軌道も現れてくる. よって, サイズの増大と共に平均化した縮退度は徐々に増加し, 最終的に $N = \infty$ においては式(5.10)の $x(N = \infty) \sim 2.5651$ になると考えられる. 縮退度が決まると同時に, 電子の状態密度も求まる. 図5.3に $N = 338, 1000, 10000, 10^6, 10^8$ に対する状態密度を示す. 図中の実線は, バルクの状態密度を規格化して示したものである. $N=338, 1000$ 程度では, エネルギー準位が不均一に分布している. つまり, 殻構造を反映した状態密度である. $N = 10000$ 程度ではそのような不均一性はなく, どのエネルギーにも状態が存在し, もはや殻構造の影響は無視できる. $N = 10^6$ になるとその状態密度は, ほぼバルクのそれと等しくなる. $N = 10^8$ においては, バルクと全く変わらない状態密度を示す. §5.2の量子条件をもとにして算定された金属クラスターの状態密度は, サイズの増大と共に最終的にはバルクの状態密度になることが確かめられた.

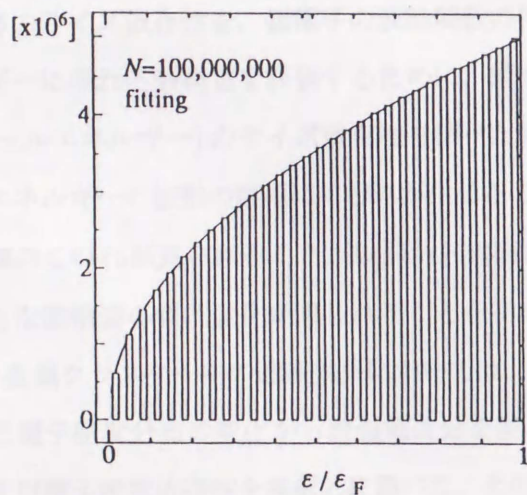
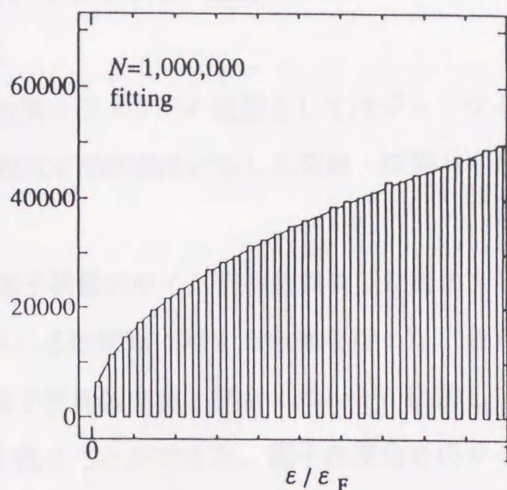
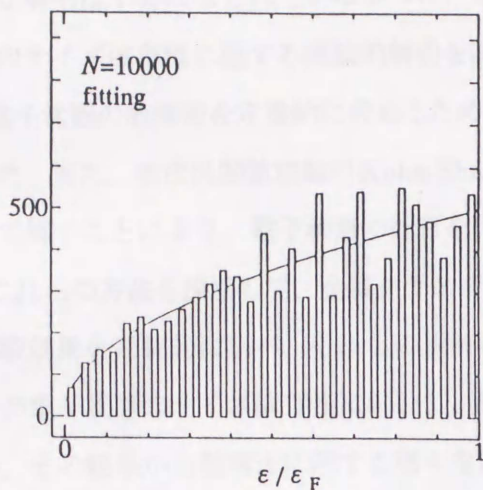
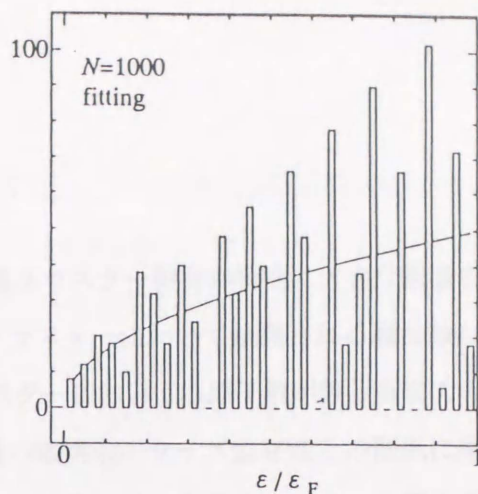
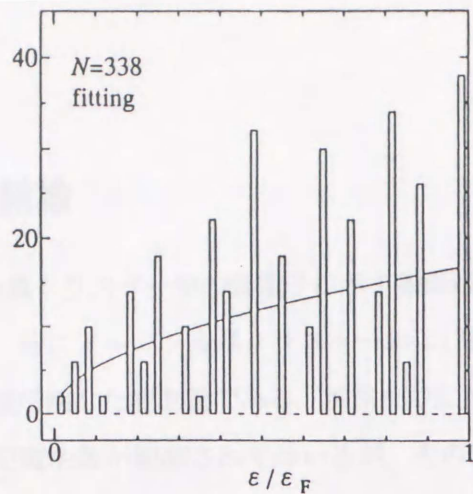


図 5.6: s 軌道の量子条件と縮重度 $x(N)$ により求められた $N=338, 1000, 10000, 10^6, 10^8$ に対する状態密度。

6 結論

金属クラスター中の価電子が示す殻構造は、金属クラスター特有の物性に大きな影響を与えている。特にアルカリ金属クラスターおよび貴金属クラスターにおいて観測される魔法数は殻構造を直接反映した観測量である。現在までにNaクラスターにおいては原子数が数万個までのクラスターで魔法数が観測されてはいるが、その電子状態の殻構造のサイズ依存性との関係に関する定量的な解明は十分になされていなかった。よって、本研究では、金属クラスターの電子状態の殻構造のサイズ依存性に関する理論的解明を試みた。

電子状態の殻構造を定量的に求めるために、金属クラスターのモデルとしてはジェリウム球を採用した。また、密度汎関数理論のKohn-Sham方程式を局所密度近似した交換・相関エネルギーを用いて解くことにより、電子状態の計算を行った。

これらの方法を採用して、金属クラスターの電子状態のサイズ依存性および金属クラスター中の遮蔽効果を系統的に調べ、それらの振舞いに現れる殻構造に対する考察を行った。金属クラスターの電子状態のサイズ依存性において、特に電子密度分布および全エネルギーに関して詳細に調べ、その結果から殻構造に関する様々な知見を得ることができた。電子密度分布のサイズ依存性を系統的に調べた結果、電子分布のピークの高さ、電子分布の広がり、表面からの電子のしみだし等のサイズ依存性を、価電子の波動関数の性質を用いて説明することができた。一方、全エネルギーに現れる殻構造を評価するために、液滴模型を利用して導出した殻効果によるエネルギー(シェルエネルギー)のサイズ依存性を調べた結果、 $N = 34 \sim 40$ および $N \sim 200$ において、シェルエネルギーの振動の振幅にくびれが生じることが明らかになった。 $N=800 \sim 1000$ 付近において、同様のくびれが見られることが以前から指摘されていたが、さらに小さなサイズにおいてもこのような殻構造の質的変化が見られることを初めて指摘した。

金属クラスター中の遮蔽効果においては、ジェリウム球の中心に点電荷を置き、そのときに生じる電子密度分布の変化から表面電荷分を差し引くことにより導出された遮蔽電荷分布のサイズおよび電子密度依存性を系統的に調べた。その結果、金属クラスター中の遮蔽電荷分布は、 $N=20, 40, 58$ という小さなクラスターサイズの場合でも、バルク系での場合と定性的には同様に振舞い、分布の裾の振動周期はFriedel振動の値に近く、さらに $N=92, 198$ 程度のサイズになると、その分布はバルク系の場合とほとんど一致することが明らかになった。また、様々な電子密度の金属クラスターに対する遮蔽電荷分布の振動周期は、その電子密度に対応するFriedel振動の周期にほぼ

等しく、 r_s でほぼスケールすることができることを示した。中心部分の遮蔽電荷分布に寄与する軌道は主として1s軌道であり、また振動周期を形成する軌道は最高占有s軌道であることが判明した。これらの遮蔽効果の機構はバルクジェリウムでの遮蔽効果との対応付けができ、エネルギー準位の離散性は遮蔽効果に定性的にも定量的にも大きな影響を与えないことが明らかになった。

これらの結果を基にして、金属クラスターの電子状態の殻構造の考察を以下の3つの点に関して行った。i) 殻構造のサイズ依存性、ii) s軌道電子の量子条件、iii) 電子の状態密度。i) においては、 $N = 34 \sim 40$ および $N \sim 200$ における殻構造の質的変化とエネルギー準位の縮退のサイズ依存性に関する考察を行うことにより、 $N = 1 \sim 2000$ の範囲で観測されている魔法数の振舞いを表す4つの数列を導出することに成功した。この考察により、エネルギー準位がサイズの増加と共に $2n + l$ 的縮重、 $2n + l$ および $3n + l$ 的縮重、 $3n + l$ 的縮重、 $4n + l$ 的縮重へと変化していくことが明らかになった(ここで、 n は動径量子数に1加えたもの、 l は軌道角運動量量子数)。それらの変化が生ずるサイズが $N = 34 \sim 40$ 、 ~ 200 および $800 \sim 1000$ である。ii) においては、s軌道の電子が直径 $2R$ の球中に閉じこめられているとして、その電子の量子条件を提案した。iii) においては、ii) の量子条件を基にして、金属クラスターのエネルギー準位とその状態密度との関係を考察し、金属クラスター中の電子のエネルギー準位の縮退に関する多くの知見が得られた。それらをもとにして、有限サイズでの状態密度を評価する方法を提案し、任意のサイズでの状態密度を半定量的に示すことに成功した。

以上のように、金属クラスターの電子状態の殻構造に関する理論的研究を行った結果、以下の知見が得られた。(1) 金属クラスターの電子密度分布のサイズ依存性を、その分布を構成する各軌道の波動関数の性質により説明することができた。(2) 液滴模型を用いることにより、金属クラスターの全エネルギーに現れる殻構造を調べた結果、金属クラスターの電子状態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、 $N = 34 \sim 40$ 、 $N \sim 200$ および $N = 800 \sim 1000$ である。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 $3n + l$ 的縮重、 $3n + l$ 的縮重、 $4n + l$ 的縮重へと変化していくことが明らかになった。その殻構造の質的変化を反映した $N = 1 \sim 2000$ での魔法数の振舞いを4つの数列で表すことに成功した。(3) s軌道の電子に対する量子条件を用いて、金属クラスター中の価電子の波数を見積もることができた。その結果、金属クラスター中の価電子の状態密度をバルク金属のそれと比較することに成功し、エネルギー準位が不均一に分布している金属クラスターでの状態密度から、サイ

ズの増加と共にバルクでの連続準位の状態密度へと変化していく過程を示すことができた。(4) 金属クラスターにおける遮蔽効果のサイズ依存性を調べた結果、数十個からなる系においてもその遮蔽効果はバルク金属の場合とほぼ同様に振舞うことを示し、その理由を波動関数の性質により説明することができた。

謝 辞

本論文は私が広島大学大学院生物圏科学研究科博士課程後期在籍中に行った研究をまとめたものであります。本論文作成にあたりご指導、有益な助言をして頂いた渡部三雄教授ならびに星野公三教授に心より御礼申し上げます。

また、永井克彦教授には理論的な側面から、田村剛三郎教授には実験的な側面から有意義な議論、貴重な助言を頂き、深く感謝いたします。

共同研究において多数の有益な議論およびコンピュータに関する有益な助言をして頂いた下條冬樹博士に御礼申し上げます。

最後に、渡部・星野研究室の皆様には、セミナーを通じて多くの議論をしていただいたことに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) W.D.Knight, K.Clemenger, W.A.de Heer, W.A.Saunders, M.Y.Chou and M.L.Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2141.
- 2) W.A.de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 611.
- 3) W.A.de Heer, W.D.Knight, M.Y.Chou, and M.L.Cohen, *Solid State Phys.* **40** (1987) 93.
- 4) M.G.Meyer and J.H.Jensen, *Elementary Theory of Nuclear Shell Structure*, (John Wiley, 1955).
- 5) M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 677.
- 6) S.Sugano, *Microcluster Physics* (Springer-Verlag, 1991).
- 7) T.P.Martin, T.Bergmann, H.Göhlich and T.Lange, *Chem. Phys. Lett.* **172** (1990) 209.
- 8) H.Nishioka, K.Hansen and B.R.Mottelson, *Phys. Rev.* **B42** (1990) 9377.
- 9) P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- 10) W.Kohn and L.J.Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- 11) 例えば, L.I.Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGRAW-HILL, 1968), p.92.
- 12) C.Kittel, *Quantum Theory of Solids*, (John Willey and Sons, 1963), Chap.5,6.
- 13) D.M.Ceperley and B.J.Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566.
- 14) J.P.Perdew and A.Zunger, *Phys. Rev.* **B23** (1981) 5048.
- 15) N.D.Lang and W.Kohn, *Phys. Rev.* **B1** (1970) 4555.
- 16) N.D.Lang and W.Kohn, *Phys. Rev.* **B3** (1971) 1215.
- 17) N.D.Lang, *Solid State Phys.* **28** (1973) 225.

- 18) C.A.Utreras-Díaz and H.B.Shore, *Phys. Rev.* **B40** (1989) 10345.
- 19) E.Engel and J.P.Perdew, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 1331.
- 20) C.Yannouleas and U.Landman, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 1902.
- 21) J.P.Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 12228.
- 22) C.Fiolhais and J.P.Perdew, *Phys. Rev.* **B45** (1992) 6207.
- 23) R.Balian and C.Bloch, *Ann. Phys.* **69** (1972) 76.
- 24) J.Pedersen, S.Bjørnholm, J.Borggrenn, K.Hansen, T.P.Martin and H.D.Rasmussen, *Nature* **353** (1991) 733.
- 25) O.Genzken and M.Brack, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3286.
- 26) 例えば, N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976), Chap.17.
- 27) Z.D.Popovic and M.J.Stott, *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 1164.
- 28) C.O.Almbladh, U.von Barth, Z.D.Popovic and M.J.Stott, *Phys. Rev.* **B14** (1976) 2250.
- 29) M.Manninen, P.Hautojärvi and R.Nieminen, *Solid State Commun.* **23** (1977) 795.
- 30) P.Jena and K.S.Singwi, *Phys. Rev.* **B17** (1978) 3518.
- 31) A.Hintermann and M.Manninen, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 7762.
- 32) W.Ekardt, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 9993.
- 33) J.A.Alonso, L.E.González and M.P.Iñiguez, *Phys. Chem. Liq.* **29** (1995) 23.
- 34) W.Ekardt, *Phys. Rev.* **B29** (1984) 1558.
- 35) M.Manninen, R.Nieminen, P.Hautojärvi and J.Arponen, *Phys. Rev.* **B12** (1975) 4012.
- 36) M.J.Puska, R.M.Nieminen and M.Manninen, *Phys. Rev.* **B24** (1981) 3037.

- 37) J.Mansikka-aho, M.Manninen and H.Nishioka, *Phys. Rev.* **B48** (1993) 1837.
- 38) K.Clemenger, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 12991.
- 39) C.Br chignac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, M.de Frutos and J.Ph.Roux, *Phys. Rev.* **B47** (1993) 2271.