

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*

園田 幸治**

広島大学大学院生物圏科学研究科

Theoretical Study of Electronic Shell Structure in Metal Clusters

Kohji SONODA

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University,
Higashi-Hiroshima 739, Japan

要 旨

I. 序 論

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 (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) である。マイクロクラスターは、固体等のマクロ系とは異なる振舞いを示す一方、原子・分子のミクロ系とも全く異なる性質を持ち、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至っている。このサイズの系では、表面の粒子数が内部の粒子数よりも多く、その物性に対する表面効果および量子サイズ効果が非常に大きい。

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、貴金属クラスターにおける表面効果および量子サイズ効果による特徴的な物性は、質量スペクトルの異常性、すなわち魔法数の存在である。現在までに、Na クラスターの魔法数は、原子数 $N \sim 5000$ 程度まで存在することが質量スペクトル等の観測により確かめられている。その観測された魔法数は、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、この殻構造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。サイズが800~1000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、殻構造が質的に変化することが指摘されている。2000個程度以上になると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、系統的な説明は成されていない。

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を解明することである。そのために、

広島大学総合科学部紀要Ⅳ理系編、第22巻 (1996)

* 広島大学審査学位論文

口頭発表日: 1996年2月14日、学位取得日 1996年3月26日

** 現在の所属: 広島大学ベンチャービジネスラボラトリー研究員

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現れる価電子の殻構造を定量的に調べる必要がある。具体的には

1. 金属クラスターの電子状態のサイズ依存性
2. 金属クラスターの遮蔽効果

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、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の考察を通して、金属クラスターの殻構造の解明を行う。

II. 方 法

本研究の目的を考察するために以下の方法を用いた。金属クラスターのモデルとして、バルク金属の物性を広範囲にわたり説明する上で有効なジェリウム（イオン芯の正電荷を均一に塗りつぶしたもの）を、ある半径の球内に満たしたジェリウム球を採用した。以後、金属クラスターとしてアルカリ金属クラスターを扱う。多電子効果を取り入れた電子状態を計算するために、第一原理計算としてよく用いられる密度汎関数理論（多電子系の基底状態を一電子密度で一義的に決める方法）の Kohn-Sham (KS) 方程式（多電子問題をある有効ポテンシャルのもとで電子が相互作用することなくそれぞれ独立に運動する一電子問題として記述する方程式）をセルフ・コンシステントに解いた。KS 方程式の有効ポテンシャルを決定する上で、電子が Fermi 粒子であることにより生じる交換エネルギーおよび電子間のクーロン力の反発によって生じる電子相関エネルギーに対して局所的な電子密度で決める近似（局所密度近似）を行った。

III. 結 果

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、電子密度分布および全エネルギーに関して重点的に調べ、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、振幅のピークの高さ、電子の平均位置、表面からの電子のしみだし等のサイズ依存性を、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幅・位相等に変化が生じることが明らかされた。 $N=800\sim 1000$ において、同様の殻構造の変化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变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布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電子の軌道は主として節を持たない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。

IV. 考 察

これらの結果を基にして、金属クラスターの価電子による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变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 $2n+1$ 的縮重、 $2n+1$ および $3n+1$ 的縮重、 $3n+1$ 的縮重、 $4n+1$ 的縮重へと変化していくことが明らかになった。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た。ii)の量子条件を用いて、金属クラスターの電子状態における仮想的なFermi準位および軌道の波数を見積もることにより、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。

V. 結 論

金属クラスターのモデルとしてジェリウム球を採用し、密度汎関数理論にもとづいて電子状態を系統的に調べることにより、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、 $2n+1$ 的縮重、 $2n+1$ および $3n+1$ 的縮重、 $3n+1$ 的縮重、 $4n+1$ 的縮重へと変化していくことが明らかになった。

その殻構造の質的变化を反映した $N=1\sim 2000$ 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離散している金属クラスターの状態密度から、サイズの増加と共にバルク金属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。

關係論文

- (1) K.Sonoda, F.Shimojo, K.Hoshino, M.Watabe, Size- and Density-Dependence of the Screening Effect in Metal Clusters, *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 329-334 (1996).
- (2) K.Sonoda, K.Hoshino, M.Watabe, Screening in Metal Clusters, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 540-548 (1995).
- (3) K.Sonoda, F.Shimojo, K.Hoshino, and M.Watabe, Surface Effects on Electronic States of Metal Clusters, in *Science and Technology of Atomically Engineered Materials*, edited by P. Jena, S. N. Khanna, and B. K. Rao (World Scientific, 1996), P. 305-310.