

金属クラスターの電子状態への交換-相関効果

広大生物圏科, 広大総合科^A
園田幸治[†], 下條冬樹^A, 星野公三^A, 渡部三雄^A

研究目的

中性金属クラスターの電子状態への交換-相関効果のクラスターサイズ依存性および密度依存性について考察した. 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く種々の近似およびHartree-Fock(HF)近似により金属クラスターの電子状態を計算し, 上記の問題の解析を行う.

研究内容

§1 序

金属クラスターの電子状態は球形ジェリウムモデルの電子状態を局所密度近似(LDA)を用いたKohn-Sham(KS)方程式を解くことにより定量的に調べられてきた^{1),2)}. ここ数年, 金属クラスターの電子状態の研究に対するLDAの妥当性が議論されてきた³⁻⁶⁾. これらの研究によると, LDAの計算結果は, クラスターの全エネルギー, 電子密度分布等において, HF近似に電子相関をダイアグラムの手法により取り込んだ場合に得られる結果と比較的よく一致する. これは, LDAが, ジェリウムクラスター(ジェリウム球)の電子状態の計算において, 交換-相関効果を効果的に取り込んでいることを示している. しかし, LDAでは, 交換-相関エネルギーは単純に局所電子密度のみの関数で表され, これらの効果の非局所性は無視され, 結果的には自己相互作用に対する扱いも正確ではない. 一方, HF近似では, 交換相互作用は正確に扱われ自己相互作用は取り除かれているものの, 電子相関は取り入れられていない.

本研究の目的は, 金属クラスターの電子状態に対する交換-相関効果のクラスターサイズ依存性および密度依存性を調べることである. このため金属クラスターのモデルとして, ジェリウム球を採用し, LDAおよび自己相互作用補正(SIC)を考慮した局

[†]E-mail address : sonoda@mcluster.ias.hiroshima-u.ac.jp

所スピン密度近似(LSDA)を用いたKS方程式を解くことによりクラスターサイズおよび電子密度の関数としての電子状態を計算する。また、これに相当する計算をHartree方程式およびHF方程式を解くことにより行い、KS方程式を解くことにより得られた結果と比較する。さらに、これらの結果にもとづいて、ジェリウム球の電子状態に対するLDAの妥当性を議論する。最近、Naクラスターに対して我々の研究と同様な研究がMadjetらにより行われた⁷⁾。

ここでは、原子単位系を用いる($m=e=\hbar=1$)。なお、この報告に関するより詳しい結果については、文献8を参照されたい。

§2 方法

アルカリ金属クラスターの電子状態を研究するために、有益でかつよく知られている球型ジェリウムモデルを用いる。そのジェリウム球の半径 R は、

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

のように与えられる。ここで、 r_s は電子球半径、 N はクラスターを構成するイオン数である。 R は N および r_s の関数であることに注意したい。今回の報告では、我々は $N=8, 20, 40$ および 92 で $r_s=3.5\sim 5.5$ に対するジェリウムクラスターの結果について報告する。これらのイオン数は、実験で観測されている魔法数に相当し、そこでは価電子は閉殻構造をとり、それゆえ、電子分布は球対称になる。

ジェリウムクラスターに対する全エネルギーは、以下のように与えられる。

$$E_{\text{total}}(N, R) = E_k + E_{\text{es}} + E_{\text{xc}} \quad (2)$$

ここで、 E_k は運動エネルギー、 E_{es} は静電エネルギー、そして E_{xc} は交換-相関エネルギーである。 E_{xc} に対して、我々は以下の4つの近似法を用いて近似した。i) Hartree近似(HA), ii) HF近似(HFA)⁹⁾, iii) LDAを用いたKS方程式(LDA)^{10),11)}, iv) SICを考慮したLSDAを用いたKS方程式(SIC)。i)のHAにおいては、交換-相関効果は無視されている。また、静電エネルギー E_{es} では各軌道の自己相互作用は除かれている。ii)のHFAでは、交換相互作用は正確に取り扱われているが、電子相関は全く含まれていない。一方、iii)のLDAに関しては、交換-相関効果は以下のように局所近似として考慮されている。

$$E_{\text{xc}} = \int d^3r \{ \epsilon_x(n(r)) + \epsilon_c(n(r)) \} n(r) \quad (3)$$

ここで、 $n(r)$ は電子密度である。また ϵ_x および ϵ_c はそれぞれ1電子あたりの交換エネルギーおよび相関エネルギーであり、それはある位置 r での電子密度 $n(r)$ によってのみ決

まる. ここで, 相関エネルギー ϵ_c はCeperlyとAlder¹²⁾によって与えられた表式を, またiv)のSICの計算はPerdewとZunger¹³⁾の方法を用いた.

電子状態の交換効果を調べるために, 我々は $\epsilon_c(n(r))$ を除き $\epsilon_x(n(r))$ のみを考慮したLDAおよびSICでの電子状態を計算し, HFAの結果と比較を行った. 以下, それらの計算を, 各々LDA(nc)およびSIC(nc)と表す. (nc)は, 電子相関を含まないという意味で付けられている.

§3 結果と考察

A. 有効ポテンシャルと電子密度

図1に, $r_s=4.0$ および $N=40$ のジェリウムクラスターに対するLDAおよびLDA(nc)での電子密度 $n(r)$ および有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$, またHAでの $n(r)$ を示す. 有効ポテンシャルは電子相関を考慮すると下の方へシフトする. なぜなら各 r での $n(r)$ で決まる局所相関ポテンシャル $\mu_c(n(r)) = \partial[n(r)\epsilon_c(n(r))]/\partial n(r)$ は, ジェリウム球中での $n(r)$ がほぼ一定であることにより, ほとんどコンスタントであり, それに対応する負の値の分だけ有効ポテンシャルをシフトさせるのに寄与するからである. また, 交換効果によりHFAでの各軌道に対する有効ポテンシャルがHAでのそれと比べて下へシフトすることは, HansenとNishioka[5]により指摘されている. R 付近の $n(r)$ の振舞いからわかるように, 交換-相関効果はジェリウム球の表面から電子がしみ出すのを防ぐ働きをし, この点に関して, 相関効果は交換効果に比べて非常に小さいことが分かる.

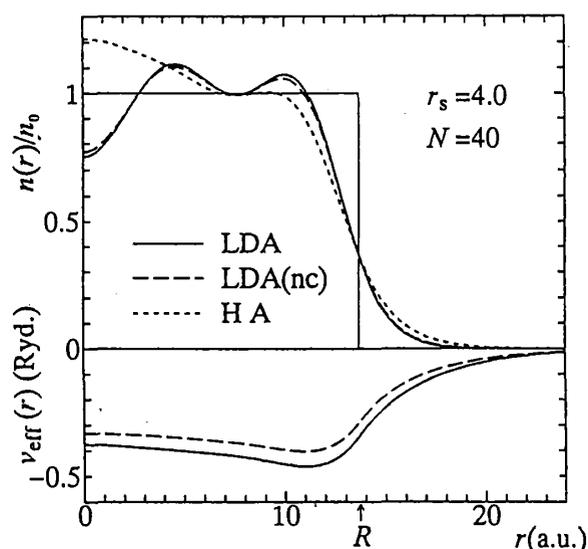


図1 LDA, LDA(nc)およびHAでの $r_s=4.0$ および $N=40$ のジェリウムクラスターに対する電子数密度 $n(r)$ と有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ (本文参照). $n(r)$ はバルク中の価電子密度 $n_0=(4\pi r_s^3/3)^{-1}$ によってスケールされている. R はクラスター半径.

B. 全エネルギーのサイズおよび密度依存性

我々は、1原子あたりの全エネルギーのサイズおよび密度依存性を調べた。比較のために、バルクジェリウム(電子ガス)に対する1電子あたりの全エネルギー ϵ_{kxc} を以下に示す。

$$\epsilon_{kxc} = \frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.4582}{r_s} + \epsilon_c \quad (4)$$

ここで、右辺第1項は運動エネルギー、第2項は交換エネルギーおよび第3項は相関エネルギーである。相関エネルギーはPerdewとZunger¹³⁾によってパラメーター化されたものを考える。

図2(a)および図2(b)は、それぞれ $N=20, 92$ のジェリウムクラスターに対して、6つの近似での1原子あたりの全エネルギーの r_s 依存性を示したものである。各図中の点線で囲んだ部分は、右横に拡大されている。また、HAを除く各近似での全エネルギーの最小値を与える r_s の値(r_s^{\min})を図の右下の表に示す。

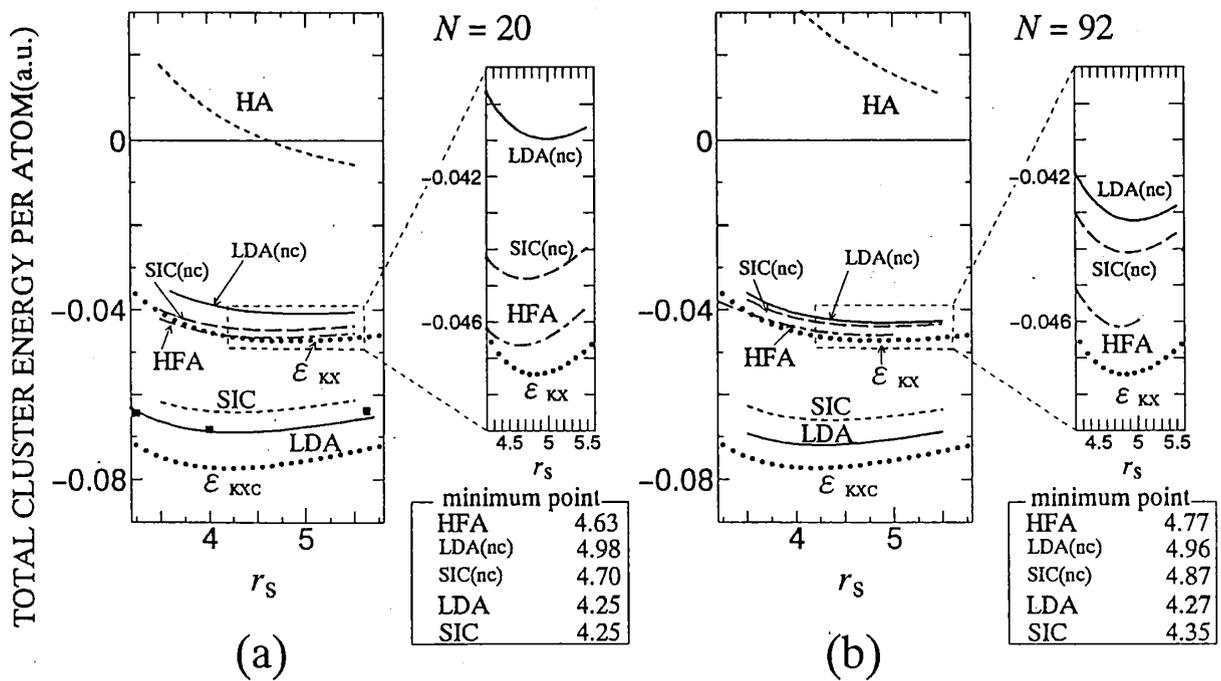


図2 6つの近似でのジェリウムクラスターに対する1原子あたりの全エネルギーの依存性：(a) $N=20$ ；(b) $N=92$ 。バルクジェリウムに対する1電子あたりの全エネルギー ϵ_{kxc} は(5)式により与えられる。1電子あたりのエネルギー $\epsilon_{kx} = \epsilon_{kxc} - \epsilon_c$ 。点線で囲まれた部分は、それぞれ右に拡大されている。HAを除く各近似での全エネルギーに極小を与える r_s の値(r_s^{\min})を右下の表に示す。図3(a)中の3つの正方形の印は、ジェリウムクラスターに対するBalloneらの量子モンテカルロ計算による結果を示したもの(文献15を参照)。

図2 (a)-(b)に示すように、HAでの全エネルギーは、 r_s の増加に伴い、単調に減少し、極小を持たない。バルクジェリウムの場合、それに相当するエネルギーは、 $\epsilon_k=1.105/r_s^2$ だけである。しかしながら、ジェリウムクラスターの場合、全エネルギーの値はすべてのクラスターサイズおよびすべての r_s に対して、バルクの値より小さくなっていて、クラスターサイズの増加とともに全エネルギーは大きくなっていく。これは、静電エネルギーがジェリウムクラスターでは負になることから生じている。なぜなら、システムサイズが有限であることにより、その量子効果から、電子密度が均一でなくなるからである。HFA, LDA(nc)およびSIC(nc)によって交換効果が考慮されると、そのジェリウムクラスターの全エネルギーは、HAより小さくなる。そして各クラスターサイズで極小を持つようになる¹⁴⁾。この振舞いはバルクジェリウムの振舞いと同様である。各近似に対する r_s^{\min} は、図中に与えてある。LDA(nc)での全エネルギーは、HFAと比べて $N=20, 92$ の場合、ともに大きい。それは明らかに交換エネルギーを局所密度近似していることによる。ジェリウムクラスターの場合、交換エネルギーは、LDA(nc)では、少な目に見積もられていることが分かる。一方、SIC(nc)での全エネルギーは、LDA(nc)よりHFAでのそれに近くなっている。しかしながら、クラスターサイズの増加ともななって、SIC(nc)とHFAの全エネルギー間の差は変化していないのに対して、LDA(nc)の全エネルギーはHFAの結果に近づいていることが分かる。

LDAおよびSICによって、交換-相関効果が考慮されると、その全エネルギーはさらに下がる。これは、相関効果によりさらに凝集エネルギーが増加するためである。 r_s^{\min} の値は、相関効果を考慮することにより、交換効果のみのときに比べて、さらに小さくなり、この振舞いはバルクジェリウムの振舞いと同様である。SICでの全エネルギーは、LDAより大きくなっているが、これは、相関エネルギーに対する自己相互作用補正が正に働くためである。図2 (a)中の3つの正方形は、ジェリウムクラスターに対するBalloneらによる量子モンテカルロ(QMC)計算の結果¹⁵⁾を示す。 $N=20$ の場合、LDAの全エネルギーは、QMCの結果と非常によく合っていることがわかる。この場合、LDAでは、交換エネルギーは少な目に、そして相関エネルギーは多めに見積もられていることになる。これは、原子でのLDA計算と同様の結果となっている¹⁶⁾。

文献

- 1) M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* 65, 677 (1993).
- 2) K. Sonoda, K. Hoshino, and M. Watabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 540 (1995);
K. Sonoda, F. Shimojo, K. Hoshino, and M. Watabe, *Proc. 7th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters* (Kobe, 1994), (to be published).

- 3) P. -G. Reinhard, *Phys. Lett. A* **169**, 281 (1992).
- 4) C. Guet, and W. R. Johnson, *Phys. Rev. B* **45**, 11283 (1992) ;
C. Guet, W. R. Johnson, and M. Madjet, *Z. Phys. D* **26**, S1251 (1993).
- 5) M. S. Hansen, and H. Nishioka, *Z. Phys. D* **28**, 73 (1993).
- 6) E. Lipparini, Ll. Serra, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **49**, 16733 (1994).
- 7) M. Madjet, C. Guet, and W. R. Johnson, *Phys. Rev. A* **51**, 1327 (1995).
- 8) K. Sonoda, F. Shimojo, K. Hoshino, and M. Watabe, *Yamada Conference XLIII on Structures and Dynamics of Clusters* (Shimoda, 1995), (to be published).
- 9) 例えば, S. E. Koonin, and D. C. Meredith, *Computational Physics* (Addison-Wesley, 1990), Chap. 3.
- 10) P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- 11) W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- 12) D. M. Ceperley, and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566(1980).
- 13) J. P. Perdew, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048(1981).
- 14) V. A. Kharchenko, V. K. Ivanov, A. N. Ipatov, and M. L. Zhyzhin, *Phys. Rev. A* **50**, 1459 (1994).
- 15) P. Ballone, C. J. Umrigar, and P. Delaly, *Phys. Rev. B* **45**, 6293 (1992).
- 16) B.Y.Tong, and L.J.Sham, *Phys. Rev.* **144**, 1 (1966).