

金属クラスターの電子状態 ―殻模型をめぐる話題―

姫路工大・理学部

石井 靖

1. はじめに

金属クラスターは通常不対電子を持つために化学的に活性である。クラスターの大きさを変えると不対電子の数も変化するため、化学反応性（安定性）もクラスターサイズとともに変化する。こうしたことはクラスターの全価電子数が偶数か奇数かによってイオン化エネルギーなどが振動的に変化することに見出される。ところが、Knight らのNa クラスターの質量スペクトルにはもっと顕著な振る舞いが観測された [1]。すなわち、原子数（＝価電子数）が 2、8、20、34 といったとびとびの値（魔法数）のところで、クラスターが特に安定化されるというのである。そしてこの魔法数は球対称井戸の中の量子準位（ $2l+1$ 重に縮退）が閉殻となる（不対電子がなくなる）価電子数に一致する。このように金属クラスターの電子状態を（球対称）有効ポテンシャル中のそれで近似できれば、さらにクラスターの変形、励起などについても半定量的な議論が可能となる。これが金属クラスターに対する殻模型である。本稿では金属クラスターに対して殻模型を適用することの妥当性や適用範囲について議論した後、殻模型の適用がうまくいった例として光吸収スペクトルの解析と理論的研究の発展を紹介する。

2. 殻模型の妥当性

金属クラスターにおける球対称井戸の由来は球形ジェリウム模型に求めることができる。すなわち内殻イオンのつくるポテンシャルを一様な正電荷分布のポテンシャルで近似することである。このことから金属クラスターを“分子”ではなく、“巨大原子核を持つ原子”ととらえるという描像が生まれる。一方、量子化学的な計算により小さなクラスターでは基底状態のイオン配置、電子状態を決定できる。ここで重要なことは、決まったイオン配置をもった分子の描像と殻模型の記述は必ずしも相容れないものではないということである。1 軸変形を考慮した殻模型により得られたクラスターの変形と量子準位の特徴は量子化学計算の結果と完全に対応づけることができる [2]。したがって、ジェリウム模型の記述が正しいということが、直ちに「金属クラスターは rigid なイオン配置を持たない」ということを意味するわけではない。

内殻イオンの配置：ジェリウム模型で考慮されない効果として内殻イオンの配置の効果がある。個々の内殻イオンのポテンシャルを価電子に対する適当な擬ポテンシャルで与え、イオンの配置にしたがって擬ポテンシャルを重ね合わせて全内殻イオンのつくるポテンシャルを得ることができる。このポテンシャルは非球形成分をもち、量子準位の縮退を解く。

量子準位の分裂（結晶場分裂）の大きさと量子準位間の間隔を比べることにより、アルカリ金属の小さなクラスターでは内殻イオンの配置を考慮しても殻模型の描像はおおむね正しいことが示される [3]。言い換えると、アルカリ金属（1 価）では内殻イオンのポテンシャルは十分弱くそれが価電子によりスクリーンされるためにジェリウム模型が大変よい記述を与えている。

クラスターの大きさ：クラスターのサイズが大きくなると殻模型の量子準位の間隔はしだいに小さくなる。しかしながらその場合にも量子準位が束になって（bunching）、束と束の間には大きなギャップが開く。したがってある束のところまで電子が完全に詰まった配置を与える場合にはクラスターが安定化されることができると考えることができる。実際、Martin らは Na クラスターで原子数 1 5 0 0 程度まではこのような意味の魔法数が観測され、それより大きなクラスターでは別のシリーズの魔法数（原子を幾何学的に詰めていったときに原子層（殻）が飽和するサイズ）が観測されることを発見した [4]。“電子の殻から原子の殻へ” のクロスオーバーがどのくらいのサイズで起こるかを理論的に予測することは難しい。束と束の間隔と結晶場分裂の大きさの比較で原子数が 10^6 個まで電子の殻構造が質量スペクトル等に反映されるという見積もり [5] がある反面、強結合模型による一電子スペクトルには原子数が 10^3 個程度の時すでにフェルミ準位付近の準位分布はならされて殻構造は見られないという結果もある [6]。

貴金属、多価金属：アルカリ金属以外の系でも多くの実験がある。Katakuse らは貴金属でもアルカリ金属と同様の魔法数が存在することを見出した [7]。また Cd や Zn などの 2 価金属でも価電子の総数が球対称井戸の量子準位の閉殻構造に対応したところで質量スペクトルに顕著な構造が見出されている [8]。さらに、3 価金属では Al_{13}^- （価電子数が閉殻構造に対応した 4 0）は化学的に安定であることが知られている [9]、4 価金属の Pb でも殻構造との対応が指摘されている [10]。量子化学的な計算（あるいは密度汎関数法による計算）により求められた分子軌道と殻模型による軌道との 1 対 1 の対応付けができるかどうかは殻模型の妥当性の 1 つのチェックになる。実際、貴金属や 2 価金属の場合は近似的な対応が見られるが、多価金属やサイズの大きなクラスターではあまり対応関係は明確ではない。さらに内殻イオンの配置もクラスターの安定化に重要である [11]。半無限ジェリウム模型で金属表面の性質（表面エネルギーや仕事関数）を議論した Lang と Kohn の研究 [12] によれば、アルカリ金属以外の系についてはナイーブなジェリウム模型の記述には多くの欠点があることが知られている。

3. 光吸収と巨大共鳴

金属クラスターにおける光吸収では原子核の E1 巨大共鳴に相当する表面プラズマ振動の共鳴吸収が観測される。古典的な Mie 理論によれば球形粒子では

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{3m}}, \quad (m, n, e \text{ はそれぞれ電子の質量、密度および電荷})$$

が共鳴周波数となる。 ω_{pl} の前の因子は粒子の反電場係数によるもので非球形粒子では共鳴線が分裂する。アルカリ金属クラスターについて、実験結果は2軸変形を仮定した殻模型により定性的におおむね理解される [13]。しかしながら、周波数領域を広げた実験によると球形と見られる魔法数のクラスターに対しても共鳴線の分裂が見られた。共鳴線の分裂はジェリウム模型に対する TDLDA (時間に依存した局所密度近似) の計算で再現されて、集団励起と個別励起の混成の結果と説明されている [14]。

ところがこの計算では、共鳴線の位置が実験に比べて高エネルギー側にシフトするという欠点がある。この原因について、プラズマ周波数の表式で (1) 電子の質量を有効質量にすること、(2) 内殻イオンの分極を考慮して電荷を有効電荷に置き換えること、(3) 電子密度をバルクのそれとは異なることを考慮するといったことが考えられる。内殻イオンの配置を考慮して擬ポテンシャルの重ね合わせでポテンシャルを表現することにより、共鳴線の位置まで実験とよく一致する結果を得ることができる [15]。

4. まとめ

金属クラスターの電子状態について殻模型をめぐる話題を紹介した。ここで紹介できなかった話題として、クラスター分裂への殻補正理論の適用 [16]、スーパーシェル [17] 等がある。

今回の研究会のテーマにある“クラスターと原子核の異質性”は何とんでも内殻イオンの存在であると思う。内殻イオンの存在が元素の違いやクラスターのサイズによる多様性を生み出すとともに、殻模型のような統一的描像を与えることを困難にしている。一方、分子の描像に基づいて量子化学的手法を駆使して扱える系には限りがあることも事実である。また実験で見ているクラスターは通常我々がバルクの系の物性を議論するときとは比べものにならないほど高い内部励起状態にある可能性がある。その意味では、「金属クラスターは rigid なイオン配置を持たない」可能性を単純に否定することはできないのかもしれない。いずれにしても従来の分子の描像にないものが金属クラスターの中に見出されたとき、新たな発展があるものと期待される。

文献

- [1] W.D.Knight, K.Clemenger, W.de Heer, W.Saunders, M.Chou, M.L.Cohen, Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).
- [2] W.A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611(1993).
- [3] Y.Ishii, S.Ohnishi and S.Sugano, Phys. Rev. B **33**, 5271 (1986).
- [4] T.P.Martin, T.Bergmann, H.Göhlich and T.Lange, Chem. Phys. Lett. **172**, 209 (1990).

- [5] M.Manninen and P.Jena, *Europhys. Lett.* **14**, 643 (1991).
- [6] J.Mansikka-aho, M.Manninen and E.Hammarén, *Z. Phys.* **D21**, 271 (1991).
- [7] I.Katakuse, T.Ichihara, Y.Fujita, T.Matsuo, T.Sakurai and H.Matsuda, *Int. J. of Mass Spec. and Ion Processes*, **67**, 229 (1985).
- [8] I.Katakuse, T.Ichihara, M.Morris, T.Matsuo, T.Sakurai and H.Matsuda, *Int. J. of Mass Spec. and Ion Processes*, **91**, 85 (1989).
- [9] R.E.Leuchtner, A.C.Harms and A.W.Castelmean, Jr., *J. Chem. Phys.* **91**, 2753 (1989).
- [10] I.Rabin, W.Schulze and B.Winter, *Phys. Rev.* **B40**, 10282 (1989).
- [11] Y.Ishii, N.Watari and S.Ohnishi, To be published in *Surf. Rev. Lett.*
- [12] N.D.Lang and W.Kohn, *Phys. Rev.* **B1**, 4555 (1970), *ibid* **B3**, 1215 (1971).
- [13] K.Selby, V.Kresin, J.Masui, M.Vollmer, W.A.de Heer, A.Scheidemann and W.D.Knight, *Phys. Rev.* **B43**, 4565 (1991).
- [14] C.Yannouleas, R.A.Brogia, M.Brack and P.F.Bortignon, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 255 (1989); C.Yannouleas, R.A.Brogia, *Phys. Rev.* **A44**, 5793 (1991).
- [15] W.-D.Schöne, W.Ekardt and J.M.Pacheco, *Phys. Rev.* **B50**, 11079 (1994).
- [16] M.Nakamura, Y.Ishii, A.Tamura and S.Sugano, *Phys. Rev.* **A42**, 2267 (1990) ; H.Koizumi, S.Sugano and Y.Ishii, *Z. Phys.* **D28**, 223 (1993).
- [17] H.Nishioka, K.Hansen and B.R.Mottelson, *Phys. Rev.* **B42**, 9377 (1990).