

55 原子クラスターにおける Cubic-Symmetry と Icosahedral-Symmetry

—金属超微粒子の“形”に関連して—

三菱電気(株)中央研究所* 奈良重俊

(1985年10月22日受理)

§ 1. はじめに

Uyeda, Kimoto らの手により, ガス中蒸発法と呼ばれる方法によって超微粒子(サイズにして数十Å~数千Å)が, その美しい形と共に話題に供されてから久しい[1]。しかしその物理学的な研究は, 超微粒子の核生成(もしあるならば)とそれからの成長の動的過程の微視的な観点からのアプローチにおいて, 実験的にも理論的にも困難を極めている。予想される10Å程度のサイズの生成核から後の成長過程を動的に *in-situ* 観察することは現在の電子顕微鏡の構成から推測するに難しく, ガス中蒸発法で超微粒子を作ることについて言えば, 測定対象が高温で流れている希ガス中に存在することがその困難性の原因を与えている。しかしながらその希ガス流中に, 中空のノズルを差し入れて任意の場所から試料をピックアップして来て, それを直ちに電子顕微鏡にかけて観察することにより何らかの知見を得ようとする試みはいくつかの例が報告されている[2]。また最近 Iijima らによって開発された高性能電子顕微鏡により, シリコンあるいはカーボンの微粒子に更に小さな超微粒子(サイズ~20Å)状の金(Au)などを付着せしめられたものが時間的に連続観察され, 成功裡にビデオに収録されたものが発表されて話題を呼んでいる[3]など, 徐々にその知見は増えつつある。最近までは, 超微粒子の形及びその内部構造を知ることは, その成長過程を知ることに他ならないと考えられて来た。しかし Iijima らの仕事によると, 20Å程度の超微粒子は極めて激しい変形運動をしていることが観察されている。

ただし, 彼らが観測している試料は強い電子線の照射を受けていることを考慮に入れなくてはならない。だとしても, 上記の「形(構造を含めて)」を理解するためには成長の歴史を知らね

*) NARA, Shigetoshi.

この論文中のほとんどの計算は筆者が新技術開発事業団の「林超微粒子プロジェクト」に派遣(1983年4月~1985年3月)されていた期間中に行われたものである。

ばならない」との考えを揺らがせるものであると言える。なぜなら、一つの可能性として、ある程度の大きさに成長してから、その変形運動によって成長の歴史とは無関係な形（構造）に変わってしまい、われわれが現在観察しているものは別の理由によって形とか構造が決まっているかもしれないからである。こうした状況下で、筆者が少数個のクラスターの構造安定性を調べようとするのは、次に述べるような二つの意味を持つと考えるからである。その第一は従来どおり「成長の歴史を知る」立場に立つと、核生成の際の embryo（生成核）の形についての理論的知見を得ることにある〔4〕。たとえばセミマイクロなサイズの結晶において、embryo とそのごく付近の原子配置の対称性とそれ以外の部分（後になって成長した部分）の原子配置の対称性が異っており、それがまた多結晶粒としてその特徴のある“形”を帰結せしめている例がある。雪の結晶性についてそういった考察がある〔5〕が、超微粒子の場合にもそうした方向で形状を解釈できる場合もある（後述）。ただし今われわれが主題としている金属超微粒子の場合、雪の結晶性の考察でなされたような、界面張力に基く従来の核生成の議論は妥当でないと筆者は考えている〔6〕。従ってその embryo の微視的な立場からの形（構造）の知見を得るために構造安定性の議論を行うことは重要であると考えられる。第二に、超微粒子の形が、その成長の過程の記憶をいったん失った上で決まっていると考えれば、やはりその注目するサイズのトータルな意味での凝集エネルギーを評価しなければならない。そこに構造安定性を調べる必要性がある。しかしながら、どちらの立場に立つにしても、その考えるべき対称性の多様さ、とられる近似に含まれる曖昧さ、そのとられるべき系の大きさ（原子数）などから来る計算の困難さから言って、できるだけ信頼度の高いものをとの意図とは裏腹に、それらの犠牲の上に実行され得るものが浮上して来るといった状況が現実である。従って今報告では次のような限定したモデル及び計算法をとった（とらざるを得なかった）。

- ① 対称性については、過去の例〔7〕あるいは Iijima らの観察〔3〕において、正二十面体の対称性 (Icosahedral-symmetry) と立方稠密な対称性 (Cubic-symmetry) を持った形がきわめてしばしば現われていることに注目して、その二種の対称性に限ることにする。
それについては次節でも言及する。
- ② 原子数については、計算のしやすさと、対称性の考察から、55個の場合をとり上げる。
- ③ 近似法については LCAO-MO法を採用しかつ状態密度の計算には Recursion Method を用いて、局所状態密度及び全状態密度の計算を行う。
- ④ イオン間の反発力は Born-Meyer 型（後述）を採用する。

上述の近似で妥協し、計算時間をとるつもりならば数百個の原子数までの計算を行うのはそれほど難しいものではない。具体的及び細部にわたる議論は後節を参照して頂くこととして、こ

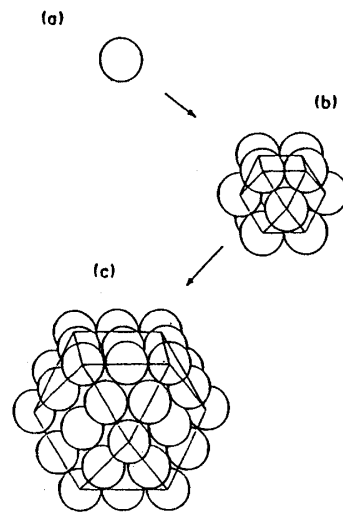
うした有限、少数個の原子クラスターについての研究はヨーロッパでは特に盛んであり、現在でも隆盛〔8〕であり、日本での研究も行われている〔9〕。

§ 2. Icosahedron と Cubooctahedron 及びその構造安定性

正二十面体はそれと dual な関係にある正十二面体と共に、三次元空間ではたった五個しかない正多面体（正四面体、正六面体、正八面体、正十二面体、正二十面体の五種であり、これしかないことはギリシャ時代に既に知られていたようである）に属している。その回転対称性の分類を言えば、正二十面体群（ I_h ）と呼ばれる点群に属しており、二回対称軸、三回対称軸、五回対称軸を持っている。特に五回対称軸の存在は、それと関連して話題となる黄金比、 $(1 + \sqrt{5})/2$ 、と共に生物圏においてもしばしば見い出されるので古来興味の対称とされて来た〔10〕。この五回対称軸を持った外形を示す超微粒子がいろいろと観察されているのである〔11〕。もう一つこれと、Cubooctahedron とを対照させて、形に興味を持っている人々にとって好奇心を喚起させられることがある。通常の固体は、原子論の立場に立って考えると、原子が規則正しく無限に並んだ、すなわち併進対称性を持ったもの（結晶）としてとらえられる（乱雑系は除く）。事実、たとえば金（Au）などは面心立方格子（F.C.C.）と呼ばれる結晶構造を持っており、どれか任意の原子の位置を原点に取れば、あとのすべての原子の位置は、三個の一次独立なベクトル $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ と任意の整数 n_1 , n_2 , n_3 を用いて、

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

と表わされる。これらの原子配置は、予想されることながら、ある回転に対しても不変な構造となっている。F.C.C. の場合は、その回転対称性は立方体（正六面体）と同じであることがわかっている。現在、併進対称性の存在のもとに、あり得るすべての回転対称性は数学的に調べつくされており、32 種類に分類されることがわかっている〔12〕。実際、F.C.C. の結晶からは、Cubic symmetry を持ついろいろなクラスターを切り出して来ることができるが、そのうちの一例に Cubooctahedron（図1を見よ）があげられる。この形が実際に観察されることは、Iijima によって示されているし、他に多くの例がある〔13〕。それに対して、F.C.C. の単結晶から、その面が結晶のある指数面であるような Icosahedron はどうやっても切り出すことは不可能なのである。これは言葉を変えて言えば、併進対称性の存在下では五回対称軸の存在は許されていないことを示し、またそれが数学的に証明されている〔14〕。しかし電子顕微鏡下で Icosahedron の外形を持つ超微粒子が観察されていると言うことはとりもなおさずその原子配置は少なくとも単結晶とは考えられないのである。更に立入った考察をすると、たと



第1図 (a) 1原子, (b) 13粒子, (c) 55粒子の Cubic symmetry
を持つクラスター (Cubooctahedron)

え多結晶であっても完全な F.C.C. 結晶から切り出した多面体を組み合わせて, Icosahedron を作ることはできないのである [15]。この事情は Icosahedron に限らず, 五回対称軸が存在するような外形を持つ他の超微粒子についても言えることである [16]。こうした五回対称に絡んだ結晶の問題は, アモルファスシリコンにおける五員環の話題 [17] や, 最近の Quasi Crystal (準結晶) の話題 [18] とも共通部分をもつものとして大変興味深いものである。

さて図1に示す Cubooctahedron のクラスターに含まれる全原子数は55個である。その内分
けは中心原子から見て,

- ① 中心原子 (図1(a)) 1個 第ゼロ殻: Γ_0
- ② 最近接原子 (図1(b)) 12個 第一殻: Γ_1
- ③ 第二近接原子 (図1(c)) 42個 第二殻: Γ_2

で計55個である。これに対し同じ55個から Icosahedron を作ることができて, それが図2に示されている。その中心原子から見た様子は Cubooctahedron に似ているが, 中心原子以外の原子の Local environment はかなり異っていることに注意されたい(後述)。

一般的に言って, 構造安定性の議論はふつう次のような手順に従って行われる。

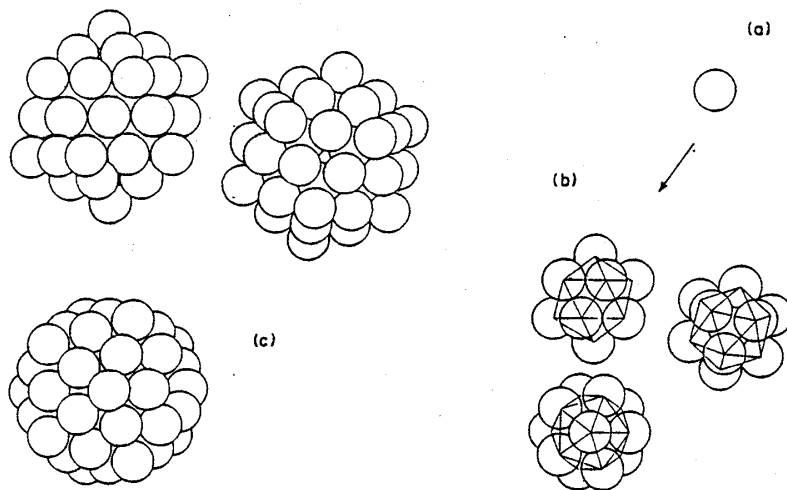
- ① 断熱近似を採用する。
- ② 対称性(原子配置)を決める。

- ③ 原子間隔を与える。
- ④ 原子団の電子エネルギーレベルを価電子について（内殻を含めての場合もある）ある近似のもとに計算する。
- ⑤ 所定の電子数の電子を配して電子系の全エネルギーを求める。
- ⑥ イオン間の反発力を計算し⑤に加えて凝集エネルギー（ $T = 0$ ）とする。
- ⑦ 原子の位置に所定の displacement を加える。
- ⑧ ④～⑥を繰り返して種々の変形に対して凝集エネルギーを計算してその極小点(複数)を同定する。

こうして求められた（準）安定な構造は $T = 0$ のものであって、 $T \neq 0$ では、格子振動や電子励起に伴うエントロピーその他いろいろな因子でその自由エネルギーの深淺関係が逆転する（安定構造が変わる）こともあり得るのである〔19〕。§1においても述べたように、④、⑤、⑥の手続きにおいては近似を避けられない、更にそれらの原子間隔依存性においてをやである。また⑦と⑧においては、変形をその phase space 中で可能性をすべて網羅することは到底不可能であるので限定された範囲のものにならざるを得ない。とまれ“ある近似（LCAO-MO、電子間相互作用を考えない）”、と“ある限定された形（Icosahedron と Cubooctahedron）”のわく内で、“ある少数個のクラスター（55個）”においてその構造安定性を調べようと言うのである。

§ 3. モデル及びその電子状態

§2で述べたような手続きを実行することにしよう。各原子を球で表わすのはあまり正確なものではないがイメージ的にはわかり易いので、便宜上、球 (hard core) で表わすことにして、Cubooctahedron と Icosahedron を眺めて見たのが図1と図2である。両図において、各球の直径は、F. C. C.（面心立方格子）の銀 (Ag) の格子定数〔20〕から求めた最近接原子間隔と考えられたい。従って、Cubooctahedron においては各球は hard core を接している。両図において (a), (b), (c) の順に中心原子からどのようにパッキングが行われるかを示すように並べてある。図2も同じ直径の値で描かれてあるが、Icosahedron の有する幾何学的な特性上最近接原子の配置のようすが少し異っているのがわかる。例えば、図2 (b) において、殻 Γ_1 の12個の原子はいずれも中心原子と hard core を接しているが、殻内の原子どうしは少し隙間のある配置をとっている。しかし Cubooctahedron は互いに踵を接する4個の最近接原子に囲まれている。Icosahedron は、接してはいないけれど5個の原子に囲まれていることに注意して頂きたい（今は殻 Γ_1 内の原子どうしに注目している、念のため）。こうした事情は、殻



第2図 (a) 1原子, (b) 13粒子, (c) 55粒子の Icosahedral symmetry
を持つクラスター (Icosahedron), (b), (c) はその回転対称性を
明らかにするため, 各対称軸から見た形を描いてある。

Γ_2 を比べても (図1 (c) と図2 (c)) 似たようなことになっている。13個の場合について,
殻 Γ_1 の12個の原子の中心を結んでできる多面体, Cubooctahedron と Icosahedron の体積を
求めてみると, 球の半径を r とすると, それぞれ,

$$V_{\text{cubo.}} = \frac{10}{3\sqrt{2}} r^3 \approx 2.3570 r^3 \quad (3.1)$$

$$V_{\text{ico.}} = \frac{10}{3} \sqrt{\frac{2(1+\sqrt{5})}{5\sqrt{5}}} r^3 \approx 2.5362 r^3 \quad (3.2)$$

であり, Cubooctahedron の方が小さい。しかしながら Wigner-Seitz cell 的な意味での充填率
(パッキングフラクション) は Ogawa [21] の計算によると, 中心原子に対して

$$\eta_{\text{cubo.}} = 0.740480 \quad (3.3)$$

$$\eta_{\text{ico.}} = 0.754697 \quad (3.4)$$

と, Icosahedron の方が大きい。後に55個の場合, Cubooctahedron よりも Icosahedron の方が
原子間隔の小さい所によりエネルギーの低い平衡位置を持っていることが示されるだろう。

さて, 対称性が決まったので, 両者の原子配置を適当な Normalization distance のもとで表
に示しておくことにする。表1は Cubooctahedron, であり, 表2は Icosahedron の55個の配置
である。両者共に中心原子 (No 55) の位置を原点 (0, 0, 0) にとり, 表1は a を単位としてあ

55 原子クラスターにおける Cubic-Symmetry と Icosahedral-Symmetry

第 1 表 Cubooctahedron

1~12 まで Ogasawara [21] による

番号	座標										
1	(0, 1, 1)	//	(-1, 0, -1)	21	(-2, 2, 0)	31	(2, -1, 1)	41	(-2, 0, 0)	51	(-1, 2, -1)
2	(1, 0, 1)	12	(0, -1, -1)	22	(-2, -2, 0)	32	(2, 0, 0)	42	(-2, -1, 1)	52	(-2, 1, 1)
3	(1, 1, 0)	13	(0, 2, 2)	23	(-2, 0, -2)	33	(2, 1, -1)	43	(-1, -2, 1)	53	(-1, -1, 2)
4	(1, -1, 0)	14	(2, 0, 2)	24	(0, -2, -2)	34	(1, 2, -1)	44	(0, -2, 0)	54	(1, -2, 1)
5	(0, 1, -1)	15	(2, 2, 0)	25	(1, 1, 2)	35	(0, 2, 0)	45	(1, -2, -1)	55	(0, 0, 0)
6	(-1, 0, 1)	16	(2, -2, 0)	26	(2, 1, 1)	36	(-1, 2, 1)	46	(1, -1, -2)		
7	(1, 0, -1)	17	(0, 2, -2)	27	(1, 2, 1)	37	(-1, 1, 2)	47	(0, 0, -2)		
8	(0, -1, 1)	18	(-2, 0, 2)	28	(-1, -1, -2)	38	(0, 0, 2)	48	(-1, 1, -2)		
9	(-1, 1, 0)	19	(2, 0, -2)	29	(-2, -1, -1)	39	(1, -1, 2)	49	(2, -1, -1)		
10	(-1, -1, 0)	20	(0, -2, 2)	30	(-1, -2, -1)	40	(-2, 1, -1)	50	(1, 1, -2)		

第 2 表 Icosahedron

1~12 まで Ogasawara [21] による

番号	座標										
1	(0, τ , 1)	//	(-1, 0, - τ)	21	(-2 τ , 2, 0)	31	(τ , - τ -1, 1)	41	(τ , - τ -1, -1)	51	(0, 0, -2 τ)
2	(1, 0, τ)	12	(0, - τ , -1)	22	(-2 τ , -2, 0)	32	(0, 0, 2 τ)	42	(τ -1, -1, - τ)	52	(- τ -1, 1, - τ)
3	(τ , 1, 0)	13	(0, 2 τ , 2)	23	(-2, 0, -2 τ)	33	(-1, - τ , τ +1)	43	(τ -1, 1, - τ)	53	(- τ -1, -1, - τ)
4	(τ , -1, 0)	14	(2, 0, 2 τ)	24	(0, -2 τ , -2)	34	(-1, τ , τ +1)	44	(τ , τ -1, -1)	54	(-1, - τ , - τ +1)
5	(0, τ , -1)	15	(2 τ , 2, 0)	25	(1, τ , τ +1)	35	(0, 2 τ , 0)	45	(1, τ , - τ -1)	55	(0, 0, 0)
6	(-1, 0, τ)	16	(2 τ , -2, 0)	26	(τ -1, 1, τ)	36	(- τ , τ -1, 1)	46	(- τ , τ +1, -1)		
7	(1, 0, - τ)	17	(0, 2 τ , -2)	27	(τ , τ -1, 1)	37	(- τ -1, 1, τ)	47	(-2 τ , 0, 0)		
8	(0, - τ , 1)	18	(-2, 0, 2 τ)	28	(τ -1, -1, τ)	38	(- τ -1, -1, τ)	48	(τ , - τ -1, -1)		
9	(- τ , 1, 0)	19	(2, 0, -2 τ)	29	(2 τ , 0, 0)	39	(- τ , - τ -1, 1)	49	(1, - τ , - τ +1)		
10	(- τ , -1, 0)	20	(0, -2 τ , 2)	30	(1, - τ , τ +1)	40	(0, -2 τ , 0)	50	(-1, τ , - τ +1)		

る。ここに a は F. C. C. 格子の格子定数の半分であり、差当っての値は常温でのバルクの銀の値 4.0862 Å を採用しておく [20]。

Icosahedron の方の座標は、

$$a \sqrt{\frac{2}{\tau+2}}, \quad \tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \quad (3.5)$$

を単位として表示してある。

次に電子のエネルギーレベルの計算に入る。ところでこれまでは形や対称性を議論するのみで、具体的な物質にはあまり言及しないで来た。現実 Icosahedron の外形あるいは五回対称軸を持つような外形が観察されている物質は、筆者の知る限りでは Ag, Au, Pd などがある

奈良重俊

〔7〕。ただし非晶質物質（たとえばアモルファスシリコン）中に短距離秩序として見られる Icosahedron〔17〕や最近話題の、 MnAl_6 などで見られる Directional order〔18〕（Quasi Crystal と呼ばれる）などは考察の対象に入れない。Ag, Au, Pd などはその価電子の性質が異っているにもかかわらず Icosahedron の外形を示す超微粒子があるというのは、正二十面体構造（もしくは多結晶粒としてのこの外形が、巨視的でない数の原子系での特有な性質である可能性を示唆するが、それがどの程度微視的な立場からアプローチできるかが問題である。

§1 で少し言及したが、55 個程度の原子団においてその価電子（あるいは望むならば内殻電子も含めて）の電子状態をできるだけ正確に求めようとすればいわゆる *ab-initio* 計算（無パラメータ計算）を行い、クラスター（巨大分子）としての電子のエネルギーレベルを求めるのが望ましい。最近の計算化学ではこの程度の *ab-initio* 計算はルーティン化しているとの話もある〔22〕。とまれ、今報告ではそこまでは踏み込まず、LCAO-MO 法の、より低位の近似をとることとし、モデルとして各原子に価電子が 1 個ありその電子に対し、Slater 型の原子軌道

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda^3}} e^{-r/\lambda} \quad (3.6)$$

の存在を仮定する。ここに λ はパラメータである。これに最も近い現実の物質としては銀 (Ag, 価電子は 5 s 電子) が考えられる。電子のエネルギーの原子間隔依存性の大きな部分は、各原子軌道の指数関数の部分が支配的であると思われるので、(3.6) の原子軌道を用いた計算結果を Ag に限らず、より一般的なものとして捉えたいが、近似の程度から言って無理かもしれない。分子軌道法による電子のエネルギーレベルは、一般的に言って、各分子軌道のエネルギーに電子間相互作用による補正を加えたもの（ハートリーフォック法、その他いろいろな方法がある）で表わされる〔23〕。ここでは s -電子であることも考えに入れ、最も粗い近似をとって、その電子間相互作用による補正を考えない。分子軌道は (3.6) の $\phi(r)$ を用いて、

$$\psi = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (3.7)$$

と表わされる。今一電子ハミルトニアンを $\mathcal{H}$ とすると Schrödinger 方程式は

$$\sum_{\beta} (\mathcal{H}_{\alpha\beta} - E S_{\alpha\beta}) C_{\beta} = 0 \quad (3.8)$$

となり、固有値 E_i は

$$\det |\mathcal{H} - E S| = 0 \quad (3.9)$$

で決まる。ここに,

$\mathcal{H} = [\mathcal{H}_{\alpha\beta}]$, $S = [S_{\alpha\beta}]$ はそれぞれハミルトニアン行列 (共鳴積分とか Transfer integral と呼ばれることもある), と重なり積分 (Overlap integral) の行列である。ハミルトニアンが運動エネルギー項 T と, 各サイトからのポテンシャル V_i とで

$$\mathcal{H} = T + \sum_i V_i \quad (3.10)$$

の形に書けているとすると, $\mathcal{H}_{\alpha\beta}$ は一般に多中心積分を含む。しかし (3.6) 及び (3.7) でとった $\phi(r)$ が十分局在している限り, 二中心積分までを残して, あとはすべて無視する近似をとることができる。従ってハミルトニアン行列は,

$$\mathcal{H}_{\alpha\alpha} = \varepsilon_0 \quad (3.11)$$

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | V_\beta | \phi_\beta \rangle \quad (\alpha \neq \beta)$$

となる [24]。 ε_0 は (3.6) で与えた原子軌道のエネルギー準位である。 $\mathcal{H}_{\alpha\beta}$ はふつう, 現象論的なパラメータとされる場合が多い。今報告ではその原子間距離依存性を陽に計算したいので, V_β をクーロンポテンシャルとし, $\mathcal{H}_{\alpha\beta}$ を直接に計算したものを用いるとする。 ϕ_α を (3.6) のようにとると積分は初等的に実行できて,

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta} = - \left[\frac{e^2}{\lambda} \left(1 + \frac{R_{\alpha\beta}}{\lambda} \right) \right] e^{-R_{\alpha\beta}/\lambda} \quad (3.12)$$

$$R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta| \quad (3.13)$$

となる。他方, 重なり部分は $\langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle$ として容易に計算できて,

$$S_{\alpha\beta} = \left(\frac{R_{\alpha\beta}^2}{3\lambda^2} + \frac{R_{\alpha\beta}}{\lambda} + 1 \right) e^{-R_{\alpha\beta}/\lambda} \quad (3.14)$$

となる。 λ の値は, こういった計算のやり方では, その決め方が常に問題となるパラメータである。分子の計算をする時は, たとえば, ハートリーフォックの原子軌道の envelope を最もよく表わすように取ったり [25], 全エネルギーの極小点を与えるようにとったり [26] する。今報告では, 前者の値にとり, その値の近くで何通りかの場合について計算し, 結論の定性的変化の生じないことを確認してある。しかしすっきりしない点のあることは否めない。

55 個の原子の位置とそれに対する $\mathcal{H}_{\alpha\beta}$ と $S_{\alpha\beta}$ の与え方を決めることができたので, 次には

(3.9) を解く仕事が残っている。それに際して、今 55 個のクラスターについて、全体の構造はもとより、各位置の原子がどのような安定位置にあるかについての知見が得られればたいへん有用である。それと共に、将来 55 個のクラスターの表面に原子を積み上げて成長のシミュレーションを試みるとして、どのような位置に最もエネルギー的に有利な付着点があるかを知ることができればその有用性は一段と増す。なぜなら、§ 2 に述べたように、形の形成に対する解釈の一例として、Icosahedron の外形は、その embryo (生成核) が Icosahedron の形をしており、その正三角形をしている各外面 (図 2 c を見よ) は丁度三角格子を形成しており、これは F. C. C. 構造の $[111]$ 面の三角格子ときわめて近い、従ってあるサイズまでは Icosahedron として成長し、その後、各面から F. C. C. の $[111]$ 面のエピタキシャル成長が生ずると考えると、近似的に F. C. C. の内部構造 (中心のごく近傍を除いて) を持った正二十面体の外形を持つ多重双晶粒子としての超微粒子ができるとの解釈が可能であり、それに従うと、成長のシミュレーションとして Icosahedron から各外面に F. C. C. のエピタキシャル成長を行うのと、そのまま Icosahedron の成長を行うことのエネルギー的な有利、不利を調べるのが必要となって来るからである。こうした情報を得るためには、(3.9) を直接に求めるよりもよい方法があつて Recursion Method (再帰連分数法と訳されているようである) [27] と呼ばれる方法がある。くわしいやり方は冗長さを避けるための、付録や文献を参照してもらうとして、そのやり方の本質的な部分を示すと次のようになる。今、あるサイトの原子軌道を ϕ_α とするとその原子での局所状態密度は

$$n_\alpha(E) = -\frac{1}{\pi} \Im m G_{\alpha\alpha}(E) \quad (3.15)$$

$$G_{\alpha\alpha}(E) = \langle \phi_\alpha | \frac{1}{E + i\delta - \mathcal{M}} | \phi_\alpha \rangle \quad (3.16)$$

である。もし (3.9) を解いて得た固有値 E_i と固有関数 $|\psi_i\rangle$ を用いると、

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \frac{1}{E + i\delta - \mathcal{M}} | \phi_\alpha \rangle \\ = \sum_i \frac{1}{E + i\delta - E_i} |\langle \phi_\alpha | \psi_i \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.17)$$

となり、これを (3.15) に入れると

$$n_\alpha(E) = \sum_i |\langle \phi_\alpha | \psi_i \rangle|^2 \delta(E - E_i) \quad (3.18)$$

として局所状態密度が得られる。しかし

$|\langle \phi_\alpha | \psi_i \rangle|^2$ の計算は原子の数が増えると相当やっかいな仕事になる。そこで次のようにすると行列のより簡単な演算で局所状態密度を求められる〔27〕。すなわち、局所状態密度を得たいサイトの原子軌道 ϕ_α を $|u_0\rangle = |\phi_\alpha\rangle$ として新しい正規直交化された基底 $\{|u_n\rangle\} (n=0, 1, 2, \dots)$,

$$|u_n\rangle = \sum_{\beta} u_{n,\beta} \phi_{\beta} \quad (3.19)$$

$$\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{mn}$$

を

$$H |u_n\rangle = b_{n+1} |u_{n+1}\rangle + a_n |u_n\rangle + b_n |u_{n-1}\rangle \quad (3.20)$$

を満たすように、実数のパラメータ $\{a_n\}$, $\{b_n\}$ と共に逐次決めて行くとする。ただし、(3.20) の中に現われる H は、付録に述べるように、もとのハミルトニアン $\mathcal{H}$ と重なり積分 S から作られるある実効的なハミルトニアンである。こういう基底で表示された H は結果的に

$$\begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \dots\dots\dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots\dots\dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & b_3 & a_3 & \ddots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

と Tridiagonal な行列となり、 $G_{\alpha\alpha}(E)$ (3.16) は

$$G_{\alpha\alpha}(E) = ([E - H]^{-1})_{\text{左上隅}} \quad (3.22)$$

$$= \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \frac{b_3^2}{E - a_3 - \ddots}}}}$$

と連分数に展開できることがわかる〔27〕。(3.22)は有限のクラスターであれば有限で切れるし、結晶であれば無限に続くが適当な切断近似をするのがふつうである。パラメータ $\{a_n\}$, $\{b_n\}$ はもとのハミルトニアン行列 $[\mathcal{H}_{\alpha\beta}]$ と重なり積分 $[S_{\alpha\beta}]$ から簡単な行列演算で求められる。すべてのサイトについて $n_\alpha(E)$ (3.18) が求められれば、電子系のエネルギーは、

$$U = \sum_{\alpha} U_{\alpha} \quad (3.23)$$

$$U_{\alpha} = \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha}(E) dE$$

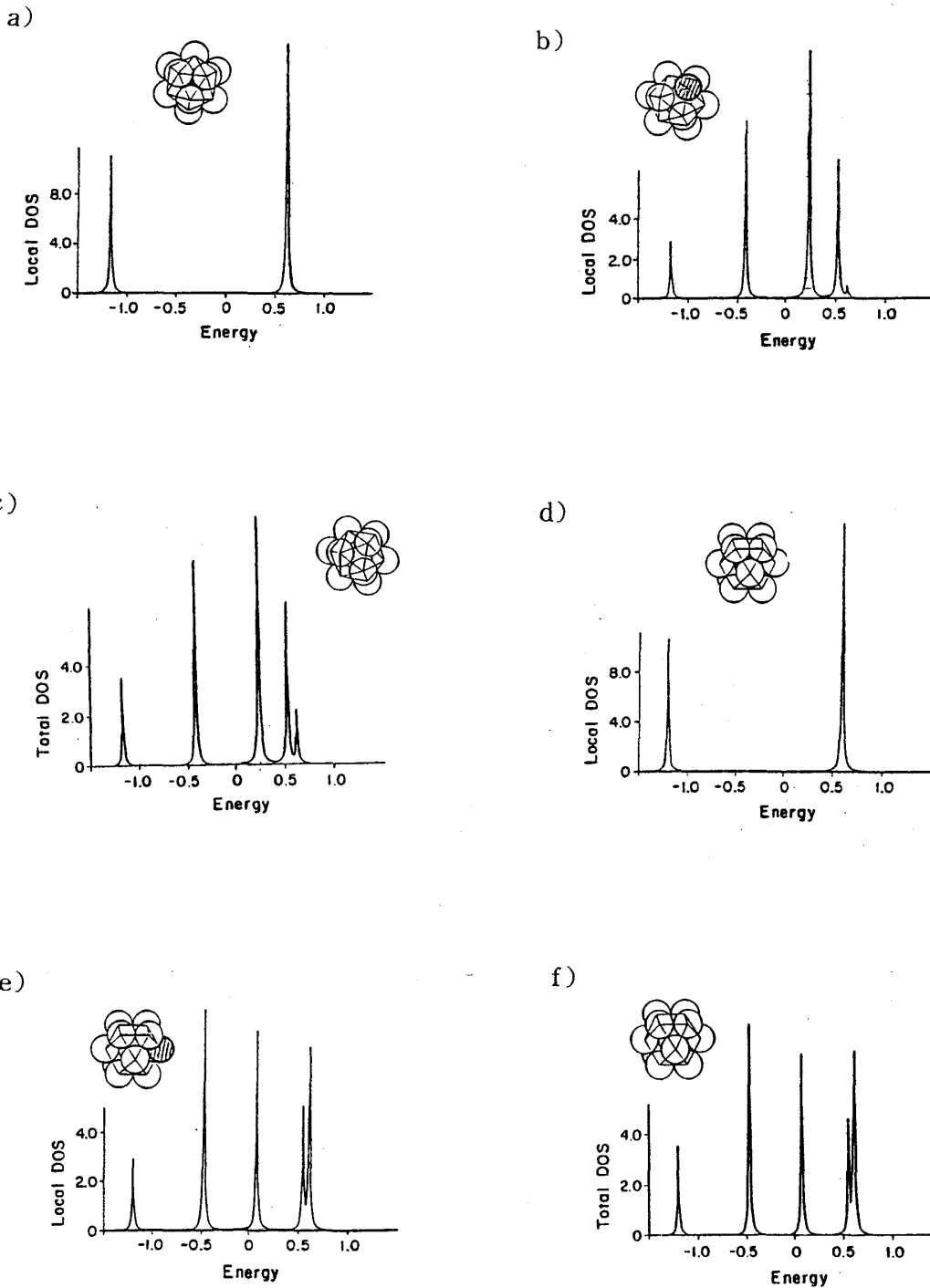
となり、フェルミレベル E_F は全電子数 N より、

$$N = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} n_{\alpha}(E) dE \quad (3.24)$$

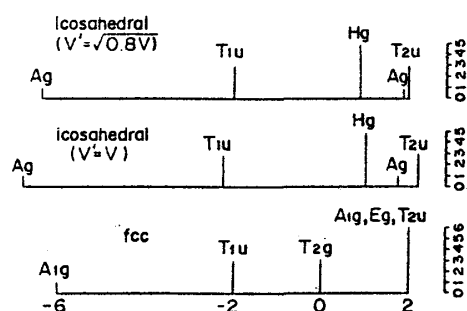
から決まる。この方法は、アモルファスや、表面や、本稿のような少数個のクラスターの場合には特に有力な方法である。

§ 4. 全エネルギーの見積り

前節までにモデルとその電子状態の近似計算の概略を述べたので、その結果を概観してみる。図3(a)～(f)は13粒子の場合の Cubooctahedron と Icosahedron について中心原子、表面原子の局所状態密度及び全状態密度をそれぞれ示したものである。状態密度は少数個の原子から成るクラスターの場合、本来はデルタ関数の並びから成るのであるが、計算の便宜上わずかな幅を与えて Lorentz 型のスペクトルにして表示してある。電子を配した時のエネルギーはその幅にはあまり敏感でなく、結論を変えないことは確認してある。参考のために、Ogawa によって計算されたレベルスキームを図4に示す〔21〕。Ogawa の計算において共鳴積分を最近接原子のみに限ったものが示されており、また Icosahedron については、中心原子と表面原子の



第3図 (a) Icosahedron (13 粒子) の中心原子の局所状態密度
 (b) Icosahedron (13 粒子) の周辺原子の局所状態密度
 (c) Icosahedron (13 粒子) の全状態密度
 (d) Cubooctahedron (13 粒子) の中心原子の局所状態密度
 (e) Cubooctahedron (13 粒子) の周辺原子の局所状態密度
 (f) Cubooctahedron (13 粒子) の全状態密度
 本図, 5 図, 6 図のエネルギーは atomic unit である。



第4図 T. Ogawa (文献〔21〕)によるレベルスキーム。

nearest neighbor の原子間の共鳴部分を V とした時のエネルギーレベルを示す。Icosahedron では、中心原子と周辺原子の距離に対し、周辺原子間の距離がわずかに大きいことを考え、前者を V 、後者を V' と、共鳴積分の値を等しくとった時 ($V=V'$) と少し違った場合 ($V'=\sqrt{0.8}V$) についてそのレベルスキームを求めている。たて軸はレベルの縮重度である。

共鳴積分と、周辺原子どうしのそれとを同じとした時の計算と、異ったものにとった時の二通りの場合について求められたものが示されている。Cubooctahedron の場合、最近接共鳴積分のみを考慮した結果では (偶然) 縮重していた A_{1g} , E_g , T_{2u} の三つのレベルがその縮重を解いていること、及び Icosahedron において、 A_g と T_{2u} のレベルの逆転がおきていることが、本計算と Ogawa の得た結果との違いである。中心原子の局所状態密度のグラフより、中心原子の電子は全対称なレベルにのみその振幅を持っているのに対し、表面原子は主にその振幅を全対称以外のレベルの所に持っている。55粒子の場合の特徴を見てみよう。上に少し述べたように、点群の表現論によって、分子軌道がどんな対称性を持ち、あるいはどんな縮重度のエネルギーレベルが生ずるかを知らることができる〔28〕。各原子の原子軌道は S-型であることに注意すると、各殻 (Γ_0 , Γ_1 , Γ_2) 毎に波動関数を分類することができて、

$$\text{Cubooctahedron} \begin{cases} \Gamma_0 : A_{1g} \\ \Gamma_1 : A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u} \\ \Gamma_2 : 3A_{1g} + 3E_g + T_{1g} + 3E_g + A_{2u} + E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u} \end{cases} \quad (4.1)$$

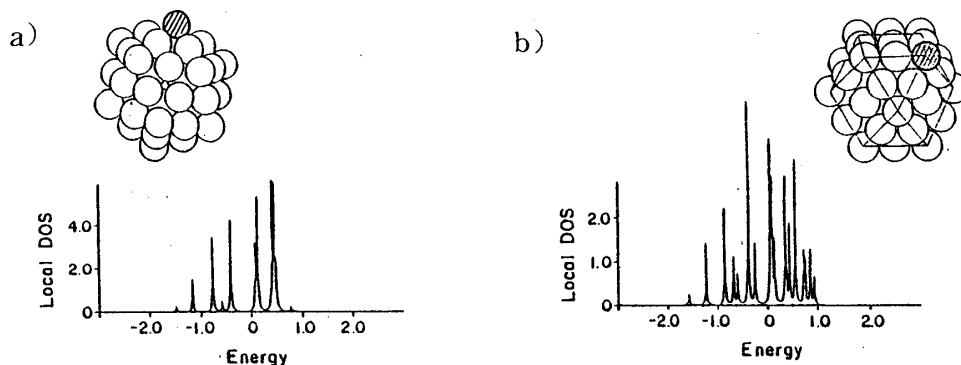
であり、Icosahedron は、

$$\text{Icosahedron} \begin{cases} \Gamma_0 : A_g \\ \Gamma_1 : A_g + H_g + T_{1u} + T_{2u} \\ \Gamma_2 : 2A_g + G_g + 3H_g + 2T_{1u} + 2T_{2u} + G_u + H_u \end{cases} \quad (4.2)$$

55 原子クラスターにおける Cubic-Symmetry と Icosahedral-Symmetry となる。ここに、 A の文字は一重、 E の文字は二重、 T の文字は三重、 G の文字は四重、 H の文字は五重に縮重した状態であることを示す。上の分類によると Icosahedron はその対称性の高さから四重縮合 ($G_{g,u}$) あるいは五重縮合 ($H_{g,u}$) のレベルが多く存在しており、対立対称 (Cubooctahedron) よりも、独立なレベルの数が少ない。すなわちこれは Icosahedron の状態密度が Cubooctahedron のそれに比べて、レベルの分布が“まばら”であることを示し、ひいてはサイズが増した時の凝集エネルギーにおいてエネルギー的に不利な結果を生むと考えられる。それは状態密度の分布が、より dense である方がその一体のエネルギー

$$\int_{-\infty}^{E_F} E N(E) dE \quad (4.3)$$

は下がるチャンスが大きいためである。55 個の場合について、原子間隔をバルクと同じ値とした時に、両対称性のクラスターの頂点 (Corner) の位置の原子の局所状態密度を示したものが図 5 である。上に述べたレベル分布の“まばらさ”が Icosahedron の方が大きいことがわかる。これに対し、Icosahedron にはその対称性に起因する、エネルギー的に有利な状況を生ぜしめる点がある。それは、既に何度か述べて来たように、“近接原子数の多さ”である。それは表面原子に顕著に現われるが、内部の原子についても中心原子を除けば同じような事情になっていることが、各原子の周囲の原子との間隔の分布を調べることによって示すことができる。こうした、近接原子数の多さを持ったことによって支払わなければならない代償は近接原子との原子間隔が、Cubooctahedron においては同じものから成るのに対し、Icosahedron においては、より離れたものが含まれていることにある。従って、もし Icosahedron が Cubooctahedron に比べて、一様に収縮した状態にあればそのエネルギーは引力項についてのみ言えば Cubooctahedron よりも下がることもあり得る。55 個の場合、今報告での評価のし方を踏襲する限り

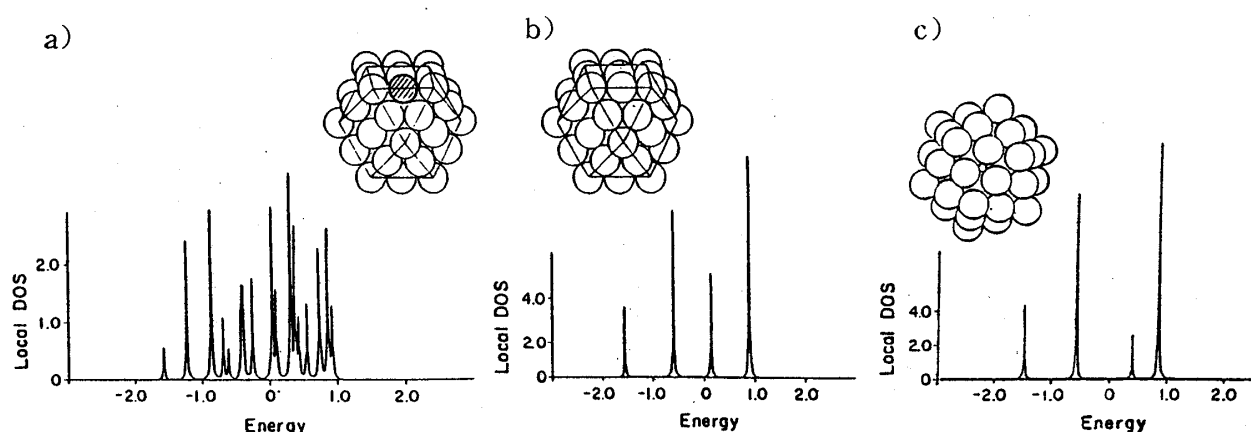


第 5 図 (a) 55 粒子の Icosahedron の場合につき、頂点 (corner) の原子の局所状態密度を求めたもの。
(b) Cubooctahedron について (a) と同じものを求めたもの。

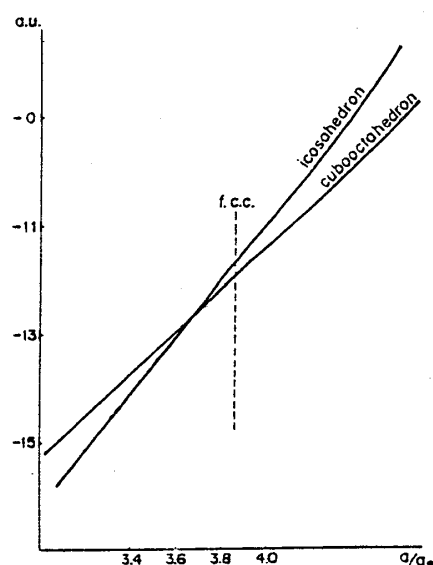
奈良重俊

そのようになっていることが示される。それを行う前に、中心原子、辺の中点の原子などの各原子における局所状態密度を 55 個の場合について一部示しておくことにする。そのレベルスキームについては述べるべきこともいろいろあるがここでは省かせてもらうとする(図 6)。

さて § 3 で述べたようなやり方に従って電子系のエネルギーを求める手続を行う。それを原子間隔を変えながら行って (3.23) の $U(a)$ を示したのが図 7 である。図から容易に認められるように、バルクの F.C.C. の原子間隔の所では明らかに Cubooctahedron の方がエネルギー



第 6 図 (a) 55 粒子の Cubooctahedron について中心原子の局所状態密度を求めたもの。
(b) 同上について、辺の中点の原子の局所状態密度。
(c) 55 粒子の Icosahedron の中心原子の局所状態密度。



第 7 図 (3.23) 式の形で全電子エネルギーを原子間隔の関数として求めたもの。f. c. c. はバルクの銀結晶の原子間隔の所を示す。 a_0 はボーア半径、たて軸は atomic unit である。

55 原子クラスターにおける Cubic-Symmetry と Icosahedral-Symmetry 的に低い。しかしその原子間隔依存性は Icosahedron の方が傾きが大きい。これは先に述べたように、Icosahedron の方が近接原子数が多いことに起因している。すなわち、 $-\partial U(a)/\partial a$ が原子間に働く引力を表わすことに注意すると、Icosahedron の方がその絶対値が大きいから、もしクラスターが収縮可能ならば縮んで行って最終的に Cubooctahedron よりもエネルギーが低くなることが可能となる。実際にはイオン間には価電子を除くと反発力が働いているので無制限に縮むことはできず、ある所で安定平衡位置が決まる。そこでその目安を知るために、イオン間に、Born-Meyer 型と呼ばれる斥力のポテンシャル [29]

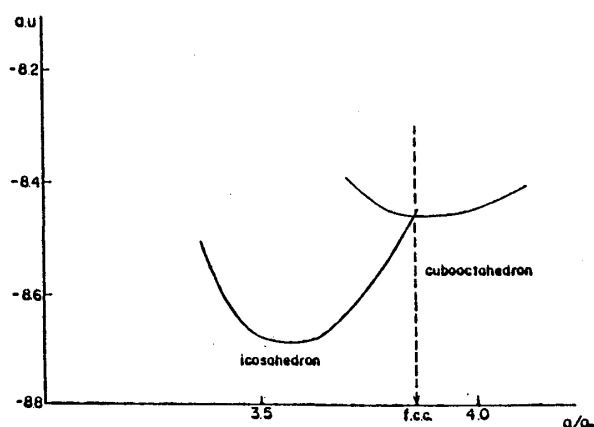
$$V_{\text{ion}}(r) = p e^{-qr} \quad (4.4)$$

が働いているとした。この斥力ポテンシャルは金属の場合よく用いられるモデルである。 p , q はパラメータで、実験で得られた原子間距離や、弾性定数から決められるものとする [30]。そうすると系の全体のエネルギーは、両対称性の 55 個のクラスターについて、

$$E_{\text{tot}}(a) = U(a) + E_{\text{ion}}(a) \quad (4.5)$$

$$E_{\text{ion}}(a) = \sum_{i \neq j} V_{\text{ion}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \quad (4.6)$$

と表わされ、どこかの a で極小となる。そこで今、その極小が、Cubooctahedron においてバルクの F. C. C. の銀の原子間隔の所になるようにパラメータ p , q を定めるとしよう [30]。そうやって決めたパラメータを用いて両対称性のクラスターの $E_{\text{tot}}(a)$ を描いたものが図 8 である。それによると、図 7 から予想されることながら Icosahedron は Cubooctahedron よりも原



第 8 図 (4.5) 式で与えられるクラクターの全エネルギーをプロットしたもの。単位は 7 図と同じ。

奈良重俊

子間隔の小さい所で安定となり、そのエネルギーも Cubooctahedron より深い。ただし繰り返しになるが、電子間相互作用による補正はとり入れられていないし、Jahn-Teller 効果のように対称性を低くして安定化するような場合も考慮されてはいないことを注意しておかなくてはならない〔31〕。

§ 5. おわりに

前節までに述べたようなクラスターの量子力学に基くエネルギー計算はどうしても近似による ambiguity が避けられない。その限界を認識しつつ試みられたいくつかの計算〔32〕の中の一つがこの報告であるわけであるが、13個については古典的なレナード・ジョーンズ型の原子間ポテンシャルに基く解析〔33〕も含めて、Icosahedron が Cubooctahedron よりもエネルギー的に安定であるのはまず間違いのないところであると思われる。その談で言えば、55個の場合にもまだ Icosahedron の方が安定であると言う今報告の効果は尤もらしいかもしれない。仮にそれが正しいとしても、どの程度のサイズまでそれが続くかと言うことはまだわからないし、また § 3 で述べたような、Icosahedron の各表面の三角格子の上に F. C. C. の〔111〕のエピタキシャル成長を行った時の局所的及び全体のエネルギーと、そのまま Icosahedron をふとらせて行った時のそれとを比べて差を評価する仕事が残っている。Recursion Method は近似的な取扱いではあるが、こうした評価を行うにはかなり強力な方法ではあり、今後の課題を提供してくれる。ただ、実際の超微粒子が十分平衡に近い条件下で成長していることは何ら保障されているわけではなく、かなり非平衡な要素が入っているとすると、エネルギー的な有利さですべて決まっていると考えるのは疑わしい。また § 1 の第二番目の立場、すなわち、超微粒子の成長中には、何らかのダイナミカルな運動が存在していて、成長の歴史がその都度失われながら大きくなっていくと言ったような事があるとすると、55個程度では問題にもならず、 $10^2 \sim 10^4$ 個程度の原子団の構造安定性を温度効果をも含めて議論しなくてはならない。これもまた大変な難事である。とまれ、超微粒子の“形”の形成がよく理解されるのはまだ当分先のように思われる。

この報告に対する御意見を頂ければ幸いです。

謝 辞

本稿で述べた内容の大部分は、ずいぶん前に計算が終了し、いくつかの機会を得て口答で少しずつ発表させて頂いていましたが、いろいろな事情から、成文化してまとめるのにすっかり遅れをとってしまいました。その間いろいろな方々に御意見を頂き、この場を借りてお礼を申

し上げます。特に分子研の里子氏，物性研の菅野先生とその研究室の方々，筆者にこの方面の興味を抱かせて下さり，以後いろいろ討論をして頂いた小川泰氏，結晶成長についていろいろ教えて頂いた大川章哉先生，黒田登志雄氏，不断の御指導を頂いた松原先生とその研究室の方々，特に関本謙氏など数々のかたがたに厚く感謝したいと思います。またこの計算の大きな部分は筆者が，新技術開発事業団の「林超微粒子プロジェクト」に参加していた時に行われたもので，林リーダーには快く計算機を使うことを許可して下さい，また同プロジェクトの上田良二先生をはじめ，飯島氏には常日頃から，討論，写真提供などいろいろお世話になったことも合わせて感謝したいと思います。

References

- 1) R. Uyeda, 固体物理, 別冊特集号「超微粒子」, アグネ技術センター (1984年)。
また, “Crystallography of Metal Smoke Particles” として近年出版を予定されているそうである。 [Morphology of Crystals; ed. I. Sunagawa, TERRAPUB / D. REIDEL]
K. Kimoto, 同上の残誌, 及び日本結晶学会誌, vol. 6, 122 頁 (これは英文で書かれている) に詳しい。文献も豊富にのっている。また両氏のグループによる長い研究の歴史がある。
- 2) M. Oda & M. Saegusa, JJAP 24, L709 (1985)
また文献 (1) の「超微粒子特集号」に詳しい報告がある。
- 3) S. Iijima, JJAP 23, No. 6 (1984), L347; Surface Science 156, (1985), 1003;
J. Catalysis 94, No. 1 (1985), 313; JJAP 24, No. 2 (1985), L125;
応用物理, No. 926 (1985) 52
- 4) 核生成一般論については, A. Ookawa, 結晶成長, 裳華房 (1977)。ホットなトピックスを含んだものとしては, T. Kuroda による解説, 固体物理 18. No. 12, 19, No. 3, 5, 11, 20, No. 2, 9 (アグネ技術センター) を見よ。
- 5) T. Takahashi, 固体物理 18, (1983), 279
- 6) S. Nara, physica status solidi (b) 129 (1985), 287
M. R. Hore & P. Pal, Adv. in Phys. 24 (1975), 645
D. J. McGinty, J. Chem. Phys. 55 (1971), 580
- 7) S. Iijima, 私信。
C. Solliard, Ph. Buffat & F. Faes; J. Cryst. Growth 32 (1976), 123.

他に文献(11)にまとめてある。また文献(13)を見よ。

- 8) *Proceedings of the Third International Meetings on Small Particles and Inorganic Clusters; Surface Science* **156**, (1985), Part I, Part II を参照すると、詳しい現状がわかる。
- 9) 国内での状況は最近開かれた研究会、物性研(1984年11月)と分子研(1985年2月)の二つの研究会の報告を参照するとよい。
- 10) T. Ogawa, 「形の物理学」海鳴社(1983年) あるいは, S. C. Harrison, *Trends in Biochemical Sciences* **9** No.8 (1984), 345 他にもいろいろあるが省略させて頂く。
- 11) S. Ino, *J. Phys. Soc. Japan*, **21** (1966), 346
S. Ino, *J. Phys. Soc. Japan*, **22** (1967), 1365
K. Kimoto and I. Nishida, *J. Phys. Soc. Japan* **22** (1967), 940
R. Uyeda, *J. Cryst. Growth* **24/25** (1974), 69
J. G. Allpress and J. V. Sanders, *Surf. Sci.* **7** (1967), 1
M. Gillet, *Surf. Sci.* **67** (1977), 139
K. Heinemann et al., *J. Cryst. Growth* **47** (1979), 177
M. J. Yacaman et. al., *J. Cryst. Growth* **47** (1979), 187
五角対称については枚挙にいとまがない。もれているものもあるし、理論的考察をした論文も混っているかもしれないが御承知いただきたい。文献(7)も参照されたい。
- 12) 応用群論, 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝 著, 裳華房(1976年)
配位子場理論とその応用, 上村洗, 菅野暁, 田辺行人著, 裳華房(1976年)
The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, ed. C. J. Bradley and A. P. Cracknell
Clarendon Press. Oxford, (1972)
- 13) Y. Saito, *J. Cryst. Growth*, **53** (1981), 273
文献(1)も参照されたい。
- 14) C. Kittel; *Introduction to Solid State Physics*
- 15) C. Y. Yang, *J. Cryst. Growth*, **47** (1979), 274
C. Y. Yang et. al., *J. Cryst. Growth*, **47** (1979), 283
- 16) P. S. Retchkiman, et. al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984), 22
L. D. Marks et. al., *J. Cryst. Growth* **54** (1981), 425
また文献(1), (7), (11)を見よ。
- 17) 数理科学特集「アモルファス」No.231 (1982年)
- 18) D. Shechtman et. al., *Phys. Rev. Letter*, **53** (1984), 1951
以後, 理論, 実験共に研究が盛んである。
- 19) 一般的に言って, バルクの固体結晶でおこる構造相転移はこの範疇に属するものが多い。

超微粒子において、 $T \approx 0$ の考察は、たとえば、

Y. Ishii and S. Sugano, ISSP, No. 1487 (1984), J. Phys. Soc. Japan, **53** (1984), 3895,
またレナード・ジョーズ型ポテンシャルを仮定した解析も行われており、たとえば、

A. Howie & L. D. Marks, *Phil. Mag.* **49** (1984), 95

L. D. Marks, *Phil. Mag.* **49** (1984), 81

S. Ino, (文献(7)中), T. Komada, *JJAP* **7** (1968), 27

などこれも多くの研究がある。ただしこれらは $T = 0$ の考察である。(文献(33)も参照されたい) 連続体近似をとって考察した論文もあげておいた。

20) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, J. Wiley & Sons, (1965)

21) T. Ogawa, *Z. für Physik B* **28** (1979), 73

22) K. Morokuma, 1984 年物理学会秋の分科会特別講演, 同予稿集。

また前述の物性研の研究会では、Y. Nishina 及びそのグループによる半導体クラスターの実験が精力的に行われた報告もあるがそれに対照した形で K. Ono らの理論計算の報告がある。(9)

23) 岩波講座 現代物理学「原子分子の量子力学」旧版

N. H. March, "*Orbital Theories of Molecules and Solids*" Clarendon Press. Oxford (1974)

24) J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94** (1954), 1498

25) J. T. Waber and D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.* **42** (1965), 4116

26) 文献(23)に同じ

27) *Solid. State Physics* **35**, ed. E. Haerle, Seitz and Turnbull, Academic Press (1980)

とそこに記されている文献

28) 文献(12)に同じ

29) G. A. Chadwick & D. A. Smith, "*Grain Boundary Structure and Properties*" Academic Press (1976)

30) R. P. Gupta, *Phys. Rev.* **B23** (1981), 6265

F. Ducastelle, *J. de Physique*, **31** (1970), 1055

31) T. Ogawa and S. Nara, *Z. Physik*, **B33** (1979), 69

32) J. G. Fripiat et. al., *J. Molecular Catalysis* **1** (1975/76), 59

S. N. Khanna et. al., *Surface Science* **127** (1983), 165

J. Demuyne et. al., *J. Chem. Phys.* **75** (1981), 3443

B. Delley et. al., *Phys. Rev* **B27** (1983), 2132

他文献(8)を参照されたい。また前記物性研での研究会における Satoko の報告もある。(9)

奈良重俊

33) J. Farges et al., J. Chem. Phys. 78 (1983), 5067

M. R. Hoare and P. Pal, 文献 (6)

レナードジョーンズポテンシャルではないが,

D. Tománek et. al., Phys. Rev. B 28 (1983), 665

も参照されたし。

付 録

くわしくは文献 [27] を参照してもらうこととして, Recursion Method は, 特に Local atomic environment を調べる目的で発達したやり方である。このやり方は分子でも固体でもできる。さし当って, 必ずしも直交していない波動関数の組

$$[\phi_0(\mathbf{r}), \phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots, \phi_n(\mathbf{r}), \dots] \quad (\text{A.1})$$

から出発する。通常 $\phi_n(\mathbf{r})$ はサイト n の原子軌道をとる場合が多い。普通, LCAO の立場に立つとその Schrödinger 方程式は,

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (\text{A.2})$$

$$\psi = \sum_n u_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

となり, エネルギー固有値は

$$\det |\mathcal{H}_{mn} - E S_{mn}| = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\mathcal{H}_{mn} = \langle \phi_m | \mathcal{H} | \phi_n \rangle, \quad S_{mn} = \langle \phi_m | \phi_n \rangle \quad (\text{A.5})$$

から求められる。(A.4) は, きちんとした証明は省くが [27], 新しい実効的なハミルトニアン of the rows

$$[H] = [S^{-1}] [\mathcal{H}] \quad (\text{A.6})$$

を考えて

$$\det |H_{mn} - E \delta_{mn}| = 0 \quad (\text{A.7})$$

を解くことと同等である。ただし δ_{mn} はクロネッカーのデルタである。この実効ハミルトニ

アの行列 $[H_{mn}]$ は, (A.5) で定義される $[\mathcal{H}_{mn}]$ と $[S_{mn}]$ から (A.6) を経て作られる。 $[H_{mn}]$ は特別な場合を除いてエルミートでないことは (A.6) から明らかである。今後の記述を簡単にするために, $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ から作った波動関数

$$|u(\mathbf{r})\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} u_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{A.8})$$

について一次構造の係数 $\{u_n\}$ をベクトル $\mathbf{u}$ と書くことにする。また $[H_{mn}]$, $[S_{mn}]$ などの行列を単に H , S と書く。すると (A.7) 式と同等な式として

$$H \mathbf{u} = E \mathbf{u} \quad (\text{A.9})$$

が得られる。(A.7) を解いて (A.9) を用いると普通の固有値と固有ベクトルが得られるがそれを行うと本文で述べたように, 数が増えた時, 局所状態密度を求めるのは少々やっかいになる。そこで, Recursion Method では次のようにする。すなわち, 正規直交化された新しい基底

$$\{\mathbf{u}_\alpha\} \equiv \{\mathbf{u}_0, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_\alpha, \dots\} \quad (\text{A.10})$$

と, 実数のパラメータの集合 $\{a_\alpha\}$, $\{b_\alpha\}$ を導入する。ただし α はエネルギー固有値の番号でない。上のそれぞれは, $\mathbf{u}_0$ を given として, 漸化式

$$H \mathbf{u}_0 = a_0 \mathbf{u}_0 + b_1 \mathbf{u}_1 \quad (\text{A.11})$$

$$H \mathbf{u}_\alpha = a_\alpha \mathbf{u}_\alpha + b_{\alpha+1} \mathbf{u}_{\alpha+1} + b_\alpha \mathbf{u}_{\alpha-1} \quad (\text{A.12})$$

を満たすように決めて行こうというのである。通常 $\alpha=0$ の $\mathbf{u}_0$ は注目する原子を取るのがふろうである。(A.11), (A.12) を用いて先に進む時, $\{\mathbf{u}_\alpha\}$ の正規直交性は,

$$|u; \alpha\rangle = \sum_n u_n^\alpha \phi_n \quad (\text{A.13})$$

$$|u; \beta\rangle = \sum_m u_m^\beta \phi_m \quad (\text{A.14})$$

$$\langle u; \beta | u; \alpha \rangle = \sum_{mn} u_m^{\beta*} u_n^\alpha S_{mn} \quad (\text{A.15})$$

$$= \mathbf{u}_\beta^+ S \mathbf{u}_\alpha = \delta_{\alpha\beta}$$

で定義されることに注意されたい。こうして $\{\mathbf{u}_\alpha\}$, $\{a_\alpha\}$, $\{b_\alpha\}$ が求まったとすると, ハ

奈良重俊

ミルトニアンの行列は新しい基底 $\{u_\alpha\}$ による表示で

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & b & \vdots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \quad (\text{A.16})$$

と Tridiagonal な行列となる。パラメータはそれぞれ

$$a_0 = u_0^+ S H u_0 \quad (\text{A.17})$$

$$b_1 = \sqrt{[(H - a_0) u_0]^+ S [(H - a_0) u_0]} \quad (\text{A.18})$$

$$a_n = u_n^+ S H u_n \quad (\text{A.19})$$

$$b_{n+1} = \sqrt{[(H - a_n) u_n - b_n u_{n-1}]^+ S [(H - a_n) u_n - b_n u_{n-1}]} \quad (\text{A.20})$$

のように逐次決まる。(A.6)により実効ハミルトニアン行列 H が与えられると後はすべて行列演算で求められる。(A.6)にある逆行列を求める演算 (S^{-1}) は最も時間のかかる計算であり、誤差も大きくなるが、実際に計算する時は、直接 S^{-1} を求める必要はなく、別の方法によって H の行列を求める ([27] を見よ)。こうして、求めたサイトの局所状態密度は最初にとった

$$u_0 = (0, 0, \dots, 1, 0, \dots) \quad (\text{A.21})$$

から,

$$n_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}(E) \quad (\text{A.22})$$

$$G_{00}(E) = \langle u_0 | [E - H]^{-1} | u_0 \rangle \quad (\text{A.23})$$

により求められる。今,

$$[E-H] = \begin{bmatrix} E-a_0 & -b_1 & 0 & \dots\dots\dots \\ -b_1 & E-a_1 & -b_2 & \dots\dots\dots \\ 0 & -b_2 & E-a_2 & -b_3 & 0 & \dots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \ddots & \\ \vdots & 0 & \vdots & \vdots & \ddots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{bmatrix} \quad (\text{A.24})$$

であることを考えると、その逆行列の、左上隅の要素が $G_{00}(E)$ になっていて、

$$\begin{aligned} & ([E-H]^{-1})_{\text{左上隅}} \\ &= \frac{1}{E-a_0 - \frac{b_1^2}{E-a_1 - \frac{b_2^2}{E-a_2 - \frac{b_3^2}{E-a_3 \dots}}}} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

と連分数に展開される。有限個の系では (A.25) は有限で切れる。