

球殻状金属クラスターの電子構造

岩手大学工学部 稲岡毅

微粒子に金属コーティングをすると金属球殻が形成されるが、この系の特徴の1つは、球殻の外表面と内表面に生ずる表面プラズモンが、球殻の厚さに応じて相互作用することである[1, 2]。このような相互作用する表面励起は光吸収スペクトルに現れ[3, 4]、最近、実験[4]、理論[5-8]の両面から研究されている。この系のもう1つの特徴は、中の詰まった金属球の電子系と球面上に束縛された電子系の中間にあることであり[9]、このことが電子構造や電子励起にどのように反映されるかを調べることは興味ある問題である。さらに、このような球殻状電子系は、最近話題を呼んでいる C_{60} などのフラーレン分子の電子系とも関連する[10]。

本研究では、自己相互作用補正(SIC)を取り入れた局所密度汎関数法を用いて、球殻状金属クラスターの基底状態の電子構造を調べる。多電子問題を1電子問題に書き換えて問題を自己無撞着に解くための基礎的わく組を与えるのが密度汎関数理論であり、さらに交換・相関エネルギー密度が電子密度の局所的な関数であると仮定して(局所密度近似(LDA))、その電子密度を持つ均一な電子ガスの交換・相関エネルギーの関数形を用いるのがいわゆる局所密度汎関数法である[11]。上記のSICは、局所密度汎関数法のわく組みの範囲内で各占有軌道が自分自身と相互作用しない形になるように、有効1電子ポテンシャルの静電ハートリー、交換・相関の各項から自己相互作用部分を差し引くものである[12]。SICを取り入れると、占有1電子エネルギー準位や全エネルギーの計算に著しい改善がもたらされる。とりわけ前者の占有1電子エネルギー準位は準粒子エネルギーを、すなわち他の占有軌道の緩和を伴いながらその準位に対応する軌道から電子が引き抜かれるときのエネルギー変化をよく近似する。従って、一番高い占有1電子エネルギー準位の符号を変えたものがイオン化ポテンシャルの良い近似値となる。

本研究では、金属球殻を伝導電子系と正に一樣に帯電したジェリウム球殻から成る系で記述し、閉殻電子配置をとる場合についてこの系の電子構造を計算する。ジェリウム球殻は、イオンの空間分布を均一化したものである。ジェリウム球殻の外径 R_2 と均一化されたイオン密度 ρ_0 を固定して、系全体を中性に保つ条件のもとで電子数 N とジェリウム球殻の内径 R_1 を同時に変える。本研究の目的は次のように要約される。

- (1) 内径 R_1 を大きくしながら、すなわち球形の中空部分を大きくしながら電子構造の変化を追い、中の詰まったジェリウム球の電子系から球面近傍に局在する電子系に至るまで、電子構造がどのように移り変わっていくかを調べる。
- (2) SICを取り入れた計算の結果をSICを取り入れない場合と比較し、SICが1電

子エネルギー準位や全エネルギーなどに及ぼす効果を調べる。

なお、本研究の詳細は文献 [13] に報告されている。

紙面の制約上、計算結果のごく一部を提示する。ジェリウム球殻の外径を $R_2=20.67$ a.u. にとり、均一化したイオン密度は密度パラメーター $r_s=4$ に対応する値に固定する。内径 $R_1=0$ のときは、138個の電子が閉殻電子配置をとるジェリウム球となる。図1は、内径 $R_1=11.21$ a.u.、電子数 $N=116$ (閉殻電子配置) のジェリウム球殻の電子構造を示す。原点 $r=0$ が球殻の中心に対応する。図1(a)の上半図の実線と点線はそれぞれS I Cを取り入れた場合、取り入れない場合の有効1電子ポテンシャル $V_{\text{eff}}^{(0)}$ 、それを構成する静電ハートリーポテンシャル $V_H^{(0)}$ と交換・相関ポテンシャル $V_{\text{xc}}^{(0)}$ の動径依存性を表し、これらのポテンシャルはいずれも自己相互作用部分を含む(自己相互作用部分を差し引く前の)ポテンシャルである。図1(a)の下半図の実線と標記のない点線は、それぞれS I Cを取り入れた場合、取り入れない場合の電子密度動径分布を表し、破線はジェリウム球殻の均一化したイオン密度分布を表す。 $s, p, d, \dots$ と標記のある点線は、実線の電子密度分布をこれを構成する各角運動量成分に分解したもので、 s, p, d はそれぞれ動径量子数 $n=1, 2$ の2つの電子殻(例えば s 成分の場合は、1 s と 2 s)の寄与から成り、 f, g, h, i はそれぞれ $n=1$ の電子殻の寄与のみ(例えば f 成分の場合は、1 f のみ)を含む。図1(b)は占有電子殻のエネルギー準位を表し、黒丸がS I Cを取り入れた場合、白丸が取り入れない場合である。各動径量子数 n に対する準位が破線で結ばれている。次に図2は、中空部分の大きさの変化とともに占有電子殻のエネルギー準位がどのように変わっていくかを示す。計算は閉殻電子配置を持つジェリウム球殻に対して行われ、各占有電子殻に対する一連の点が破線で結ばれている。これはS I Cを取り入れた場合の計算結果なので、一番エネルギーの高い占有電子殻準位の符号を変えたものが良い近似でイオン化ポテンシャルを表す。なお、計算結果の詳細については、文献 [13] を参照されたい。

本研究で得られた結果を以下に要約する。まず第一に、球形の中空部分が大きくなるにつれて、ジェリウム球から球面近傍局在系に至るまで電子構造がどのように移り変わっていくかが明らかになった。最初のジェリウム球の電子構造の特徴は、各動径量子数 n に対し電子殻 $n\ell$ の電子密度 $\rho_{n\ell}$ の動径分布が角運動量量子数 ℓ に顕著に依存することである。すなわち、 ℓ が大きいほど遠心力ポテンシャルが強く効くために電子殻密度 $\rho_{n\ell}$ の強度が外側にあり、しかも動径方向により局在化する。中空部分が大きくなると、電子構造は次のように変化して球面近傍局在系に移行する。

(a) $n \geq 2$ の占有電子殻準位は速やかに上昇し、次々に空準位となっていく。このような

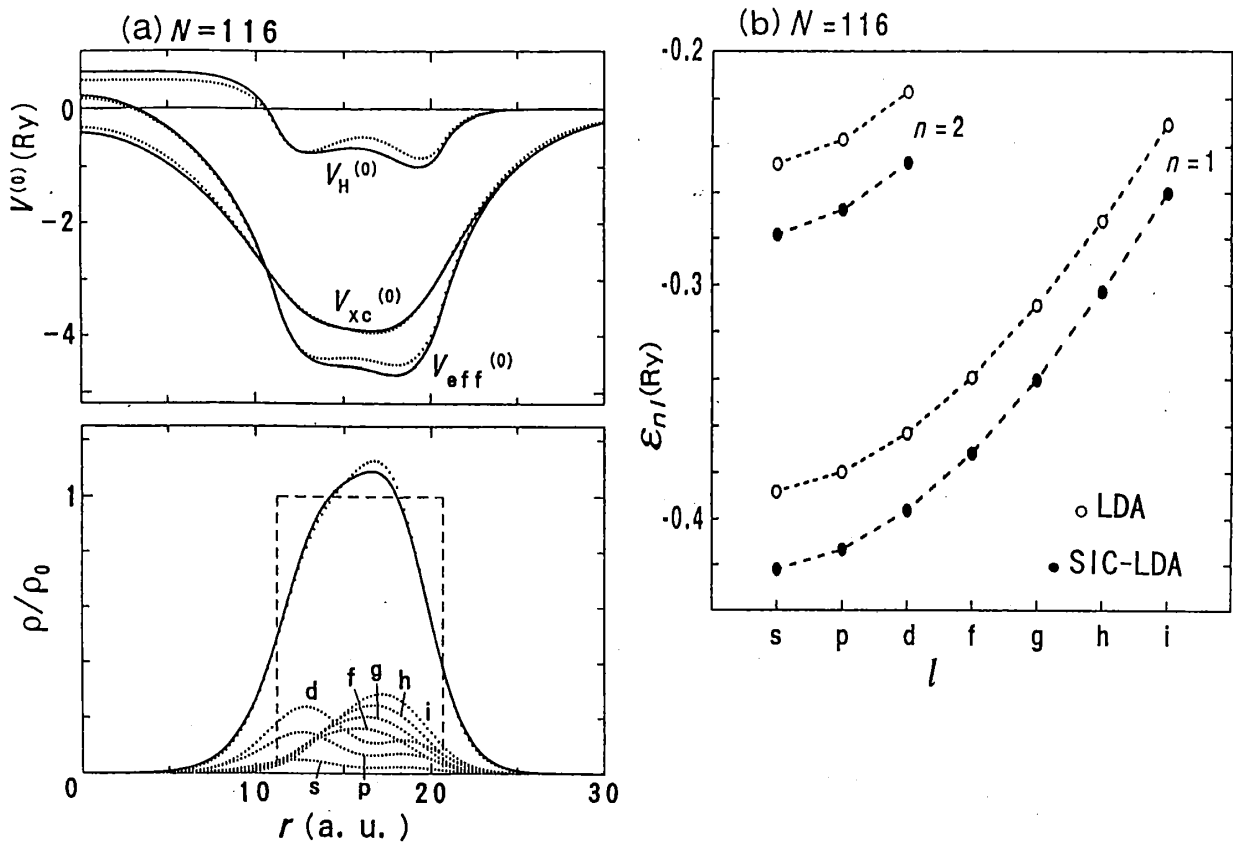
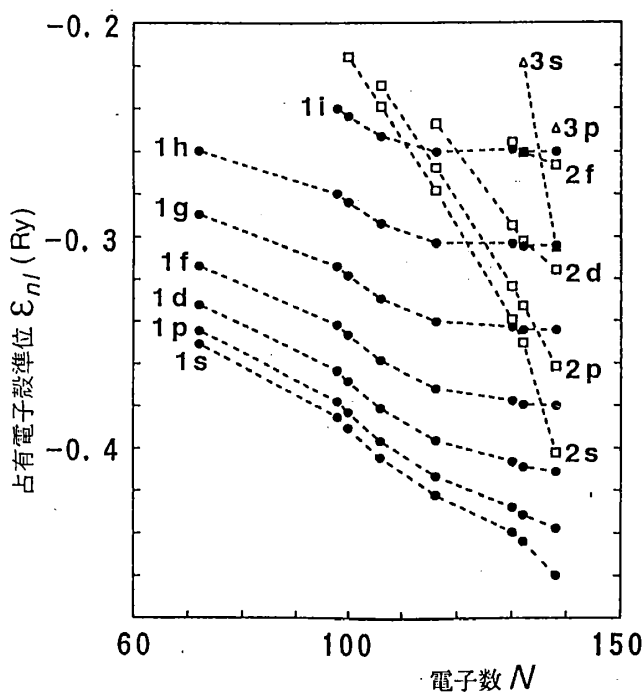


図1. 外径 $R_2=20.67$ a.u., 内径 $R_1=11.21$ a.u., 密度パラメーター $r_s=4$ のジェリウム球殻の電子構造。116個の電子が閉殻電子配置をとる。詳細は本文を参照。



占有電子殻準位の変化は、イオン化ポテンシャルの変化に反映されるはずである。薄膜電子系の場合、膜厚が小さくなるにつれてサブバンド間のエネルギー間隔が大きくなり、占有サブバンドの数が減っていき、最終的には一番エネルギーの低いサブバンドのみが占有されるようになるが、上記の占有電子殻の変化はこれに類似する。

- (b) 各 n に対する一連の占有電子殻の中で、 ℓ が小さい電子殻ほどその電子密度の強度が顕著に外側に移っていき、動径方向に局在化していく度合も著しい。
- (c) 各 n に対する一連の占有電子殻の中で、 ℓ が小さい電子殻ほどそのエネルギー準位が速やかに上昇する。最後まで占有のまま残る $n = 1$ の電子殻準位も $n \geq 2$ のもののほどではないがやはり上昇し、ここで述べたことが言える。このエネルギー準位の上昇は、各 1 電子軌道エネルギーを動径運動、遠心力、静電ハートリー、交換・相関の各エネルギー成分に分解することにより解析できる。

このような過程を経て球面近傍局在系に到達すると、 $n = 1$ のすべての占有電子殻の電子密度が ℓ に依らないほとんど同じ動径分布を持つようになり、占有電子殻の準位 $\varepsilon_{1\ell}$ は付加定数を除いて $\ell(\ell + 1)$ のように ℓ に依存する。このような球面近傍局在系としての特徴が明確になるのは、ジェリウム球殻の厚さが電子のしみ出し距離に近くなって、電子密度のかなりの割合が真空中にしみ出すようになったときである。なお、上記の占有電子殻準位の ℓ 依存性 $\ell(\ell + 1)$ は、球面上に束縛された電子系の場合と同じである。

第二に、自己相互作用補正 (SIC) を取り入れた計算の結果を取り入れない場合と比較することにより、SIC の効果を評価した。静電ハートリーの項から自己相互作用部分を差し引く操作が、1 電子エネルギー準位や全エネルギーを下げる方向に効くのに対し、交換・相関の項から自己相互作用部分を差し引く操作は、これらのエネルギーを上げる方向に効き、両者が競合する。1 電子エネルギー準位の場合は前者の方が、全エネルギーの場合は後者の方が大きい効果を及ぼす。

- (a) SIC は占有電子殻のエネルギー準位を顕著に下げる。きわめて接近した 2 つの電子殻準位の一方が占有され他方が空となる微妙な場合 ($N=132$) も、SIC を取り入れた計算では物理的に適する正しい自己無撞着解が得られた。
- (b) ジェリウム球、あるいは厚いジェリウム球殻の場合、各 n に対する一連の占有電子殻準位において、 ℓ の小さい電子殻ほど SIC に因るエネルギー準位の低下幅が大きい。中空部分が大きくなり球殻が薄くなっていくにつれて、このエネルギー低下幅の ℓ 依存性は次第に小さくなり、球面近傍局在系に到達するとエネルギー低下幅はほとんど ℓ に依らなくなる。このことは、ジェリウム球から球面近傍局在系へ至るまでの占有電子殻の電子密度分布の変化と関連する。
- (c) SIC の効果は全エネルギーを上げる方向に効く。中空部分が大きくなるにつれて、1 原子当りの SIC に因る全エネルギーの増加幅は大きくなる傾向を持つ。これも、

- (b)と同様に占有電子殻の密度分布の変化と関連する。
- (d) SICを取り入れても、電子密度分布や自己相互作用部分を含む（自己相互作用部分を差し引く前の）有効1電子ポテンシャルには大した違いは生じない。

参考文献

- [1] A. A. Lushnikov, V. V. Maksimenko and A. J. Simonov: Z. Phys. B 27 (1977) 321.
- [2] R. Rojas, F. Claro and R. Fuchs: Phys. Rev. B 37 (1988) 6799.
- [3] L. Genzel, T. P. Martin and U. Kreibitz: Z. Phys. B 21 (1975) 339.
- [4] H. S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama and J. W. Haus: Phys. Rev. B 50 (1994) 12052.
- [5] T. Inaoka: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 1692.
- [6] J. W. Haus, H. S. Zhou, S. Takami, M. Hirasawa, I. Honma and H. Komiyama: J. Appl. Phys. 73 (1993) 1043.
- [7] K. Kawamura, N. Urata, and M. Eto: Proc. Seventh International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Kobe, 1994 (World Scientific).
- [8] M. Eto and K. Kawamura: Phys. Rev. B 51 (1995) 10119.
- [9] T. Inaoka: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 2490.
- [10] 例えば、K. Yabana and G. F. Bertsch: Phys. Scripta 48 (1993) 633.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [13] T. Inaoka: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1658.