

吸着表面の微視的トンネル物性

課題番号 10640304

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金（基盤研究C(2)）研究成果報告書

平成13年4月

研究代表者 山口 豪
(静岡大学工学部共通講座)

静岡大学附属図書館



030850457 0

吸着表面の微視的トンネル物性

課題番号 10640304

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金（基盤研究C(2)）研究成果報告書

平成13年4月

研究代表者 山口 豪
(静岡大学工学部共通講座)



研究組織

研究代表者：山口 豪（静岡大学工学部共通講座）

研究経費

平成10年度	700千円
平成11年度	600千円
平成12年度	600千円
計	1,900千円

研究発表

(1) 学会誌等

- 1.T. Yamaguchi, Non-empirical Calculation of Electronic States of Impurity Polygon in Carbon Sheet: 1, 2 and 3 Pentagons, Surf. Sci. accepted for publication.
- 2.Non-Empirical Calculation of Electronic States of Impurity Polygon in Graphite Sheet: Pentagon, J. Phys. Soc. Jpn. 68 No.12, 1999年12月
- 3.Electronic States of Adsorbed Organic Molecule: Pentasene on Si(001) Surface, J. Phys. Soc. Jpn. 68 No.4, 1999年4月

(2) 口頭発表

1. 山口豪、カーボンシート中5員環不純物の電子状態、科研費 創成的基礎研究「表面・界面—異なる対称性の接点の物性」研究会、2001年1月26日
- 2.T. Yamaguchi, Electronic States of Impurity Pentagons in Carbon Sheet, Intern. Symp. on Surface and Interface — Properties of Different Symmetry Crossing, Nagoya, 2000年10月17日
3. カーボンシート中の不純物多角形の電子状態Ⅲ. 5角形1, 2,3, 6個、日本物理学会、2000年9月25日
4. 山口豪、カーボンシート中の不純物多角形の電子状態Ⅱ. 7角形、日本物理学会、2000年3月25日
5. 山口豪、カーボンシート中の不純物多角形の電子状態Ⅰ. 5角形、日本物理学会、1999年9月24日
6. 山口豪、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面とSiティップ間のHellman-Feynman力、日本物理学会、1999年3月28日
7. 山口豪、吸着分子の電子状態Ⅱ：Si(001)2×1上のペンタセン分子、日本物理学会、1998年9月25日

(3) 出版物

1. 山口豪、各種SPMの理論、丸善、2000年2月10日
in 「走査型プローブ顕微鏡—基礎と未来予測」森田清三編著（分担執筆）
- 2.N. Fujima and T. Yamaguchi, Electronic States of Transition-Metal Clusters, KODANSHA/Springer Verlag, 1999年
in “Mesoscopic Materials and Clusters — Their Physical and Chemical Properties”、

ed. by T. Arai *et al.* (分担執筆)

3. 山口豪、内殻励起分光への配位子場理論の応用 (付録 B)、講談社サイエンティフィック、1998 年 10 月 28 日

in 「新しい配位子場の科学—物理学、化学、生物学の多電子論」田辺行人監修、菅野暁、三須明、品田正樹、山口豪編著 (分担執筆)

目次

1	はじめに	7
2	走査トンネル顕微鏡 (STM)	7
3	吸着系の STM 像	12
3.1	Si(111)7×7 表面上のフラレーン C ₆₀ 分子	13
3.2	Si(111)7×7 表面上の C ₇₀ 分子	15
3.3	Si(001)2×1 表面上の C ₆₀ 分子	18
3.4	Si(001)2×1 表面上の銅フタロシアニン分子	20
3.5	Si(001)2×1 表面上のペンタセン分子	21
4	カーボンシート中の 5 員環不純物の電子状態	23
4.1	5 員環 1 個の系	26
4.2	5 員環 2 個の系	27
4.3	5 員環 3 個の系	32
4.4	5 員環 6 個の系	35
4.4.1	arm-chair 型カーボンナノチューブ	35
4.4.2	zig-zag 型カーボンナノチューブ	35
A	電界放射の解析的理論	40
A.1	1 次元系の電界放射—Fowler-Nordheim の式	51
A.1.1	WKB 近似によるトンネル確率	51
A.1.2	電界放射の近似理論	52
A.1.3	Schrödinger 方程式の解	54
A.1.4	電界放射の解析理論	57
A.1.5	議論：1 次元の実験系	59
A.2	伝導性回転楕円体の電界放射の式	59
A.2.1	楕円体座標	59
A.2.2	回転楕円体表面近傍での電場	64
A.2.3	全トンネル電流の電位依存性	65
A.2.4	議論：3 次元の実験系	69
A.3	電界放射の実験結果の議論	69

図目次

2.1	走査トンネル顕微鏡 (STM) の概念図	8
2.2	表面—探針系のエネルギーバンドの模式図	9
2.3	表面—探針系の空間配置と表面、探針および全系エネルギーバンドの模式図	10
3.1	Si (111)7×7 表面の再構成構造とフラレーンの吸着サイト	14

3.2	Si (111)7×7 表面上吸着 C ₆₀ 分子の原子構造。黒丸はフラーレンの C 原子、大きな白丸は Si 原子、影をつけた白丸はダングリングボンドをもつ Si 原子、小さい白丸はターミネイトした H 原子。	15
3.3	Si (111)7×7 表面上吸着 C ₆₀ 分子の価電子エネルギー準位	16
3.4	Si (111)7×7 表面上 C ₆₀ 分子の価電子密度分布の等高線図	17
3.5	Si (111)7×7 表面上 C ₇₀ 分子の価電子密度分布の等高線図	18
3.6	Si (001)2×1 表面上 C ₆₀ 分子の原子構造	19
3.7	Si (001)2×1 表面上 C ₆₀ 分子の価電子密度分布の等高線図	19
3.8	銅フタロシアニン分子。大きな白丸、大きな黒丸、小さな白丸、小さな黒丸の順に、Cu、N、C、H 原子を示す。	20
3.9	Si (001)2×1 表面ダイマー列上の銅フタロシアニン分子の価電子密度分布の等高線図	21
3.10	Si (001)2×1 表面ダイマー列間の溝の上の銅フタロシアニン分子の価電子密度分布の等高線図	22
3.11	ペンタセン分子。黒丸は C、白丸は H 原子を示す	22
3.12	Si (001)2×1 表面ダイマー列の 5 ダイマー上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図	23
3.13	Si (001)2×1 表面ダイマー列の 4 ダイマー上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図	24
3.14	Si (001)2×1 表面 2 ダイマー列上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図	24
3.15	Si (001)2×1 表面 3 ダイマー列上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図	25
4.1	5 員環 1 個 (C ₂₁₅ H ₃₅) の原子構造。	26
4.2	5 員環 1 個の HOMO、LUMO の電荷分布	28
4.3	5 角形不純物錐体の STM 像	29
4.4	5 員環 2 個 (C ₂₀₂ H ₃₂) の原子構造	30
4.5	5 員環 2 個の HOMO、LUMO の電荷分布	31
4.6	5 員環 2 個の HOMO、LUMO の電荷分布：つづき	32
4.7	5 員環 3 個 (C ₂₃₁ H ₂₇) の原子構造	33
4.8	5 員環 3 個の HOMO、LUMO の電荷分布	34
4.9	arm-chair 型単層カーボンナノチューブ (C ₁₉₀ H ₁₀) の原子構造。黒丸は視線手前側、白丸は遠方の原子を示す。小さな丸はターミネイトした H 原子である。	36
4.10	arm-chair 型単層カーボンナノチューブ (C ₄₃₀ H ₂₀) の原子構造	37
4.11	arm-chair 型 3 層カーボンナノチューブ (C ₁₃₄₀ H ₆₀) の原子構造 (a)	38
4.12	arm-chair 型 3 層カーボンナノチューブ (C ₁₃₄₀ H ₆₀) の原子構造 (b)	39
4.13	zig-zag 型単層カーボンナノチューブ (C ₂₂₀ H ₁₀) の原子構造	41
4.14	zig-zag 型単層カーボンナノチューブ (C ₅₂₀ H ₂₀) の原子構造	42
4.15	zig-zag 型単層カーボンナノチューブ (C ₂₂₀ H ₁₀) の HOMO、LUMO の電荷分布 (a) 8HOMO、(b) 11LUMO	43
4.16	zig-zag 型単層カーボンナノチューブ (C ₅₂₀ H ₂₀) の 5HOMO の電荷分布	44
4.17	zig-zag 型単層カーボンナノチューブ (C ₅₂₀ H ₂₀) の 3LUMO の電荷分布	45

4.18 zig-zag 型 2 層カーボンナノチューブ ($C_{740}H_{30}$) の原子構造	46
4.19 zig-zag 型 2 層カーボンナノチューブ ($C_{740}H_{30}$) の 17HOMO の電荷分布	47
4.20 zig-zag 型 2 層カーボンナノチューブ ($C_{740}H_{30}$) の 12LUMO の電荷分布	48
4.21 zig-zag 型 3 層カーボンナノチューブ ($C_{1640}H_{60}$) の原子構造 (a)	49
4.22 zig-zag 型 3 層カーボンナノチューブ ($C_{1640}H_{60}$) の原子構造 (b)	50
A.1 WKB 近似のトンネル障壁	51
A.2 電界放射における 1 電子ポテンシャル	53
A.3 1 次元系の電界放射	60
A.4 楕円体座標	61
A.5 扁長回転楕円体 (葉巻型)	65
A.6 扁平回転楕円体 (アンパン型)	67
A.7 Fowler-Nordheim Plot の「傾き S」 - 「切片 I」 Plot	70

1 はじめに

微視的、非経験的に求めた表面-探針系の電子状態による解析理論と数値シミュレーションを基本として、個々の原子のスケールでのトンネル現象を解明することがこの研究の目的である。とくに、固体表面上のフラージェンや吸着有機分子の電子状態を非経験的に計算し、実験結果と比較・議論することは、次の観点から興味深い。すなわち、金属である探針、半導体あるいは金属である表面、この表面に吸着した通常は絶縁体である有機分子、そして、この吸着分子と探針の間の真空層の4つから成る系において、トンネル電流はどのように流れるのであろうか。我々は、結合状態と電子状態の相関の解明を目的として、共有結合性の半導体下地に吸着した、絶縁体である吸着分子の電子状態を求め、探針-真空層-吸着分子-下地の系において、強電界の下で電子がトンネルするメカニズムについての知見を得る。結論的には、トンネル電流は下地から有機分子を経て、真空層をトンネルして探針へ達するのではなく、下地と吸着分子から成る系の固有状態から、真空層をトンネルして探針へ達する描像が正しいことを示す。

次にわれわれは、下地としてエキゾチックな系を選択し、その固有の原子構造と電子状態を求める。すなわち、これまでは下地として主にSi表面を選んできたが、吸着有機分子が自己凝集することがSTM像として数多く得られているC表面について、その知見を得る。とくに、6員環から成る平面上のカーボンシートに5員環が不純物として存在する系の電子状態を求める。なぜなら、表面の不純物中心は反応性に富むために、吸着サイトとしてその物性を詳しく求めることは重要である。具体的には、5員環が1、2、3、6個ある系の電子状態を求める。5員環1個の系のフェルミ準位近傍の電子状態は電界放射FEM像をよく再現する。2、3個の系の電子状態は、それぞれ、Si(001)2×1、Si(111)7×7表面上のC₆₀分子のものと酷似していることを示す。さらに、6個の系は5員環相互の配置によって端はarm-chair型、zig-zag型になるが、zig-zag型の「多層」カーボンナノチューブの先端部分の電子状態は、ごく最近得られたFEM像をよく再現する。ここで強調したいことは、次のことである。これまでカーボンナノチューブの構造およびその電子物性については、国内外において多数なされているが、全てその「両端が開いている」ものについてなされている。われわれの系は、有限系ではあるが、「閉じている」。われわれがこのような計算を行うのは、カーボンナノチューブはSTM探針としても有力な候補であり、その「先端部分」の電子状態を求めることは極めて重要であると思われるからである。

最後にわれわれは、この科研費の研究テーマとは直接関係がないようにも思われるが、トンネル現象の一つの側面である電界放射について理論的に研究するために、その量子論的な取り扱いへの一つの発展段階である半古典的な取り扱いについて探索した結果について述べる。近い将来、探針-真空層-表面系において、真空層でのトンネル電子の“定在波”とトンネル確率の取り扱いへ発展させたいと思っている。

2 走査トンネル顕微鏡 (STM)

ここでは、塚田 [1] にしたがって、走査トンネル顕微鏡STMの原理について簡単に記述する。

図 2.1 に示すように、極く鋭く尖らせた金属探針を試料表面におき、これを表面から nm オーダーの距離まで近づける。表面と探針間に V オーダーのバイアス電圧をかけると、トンネル効果によって電子が飛び移り電流が流れるが、このトンネル電流の大きさは表面-探針間の距離

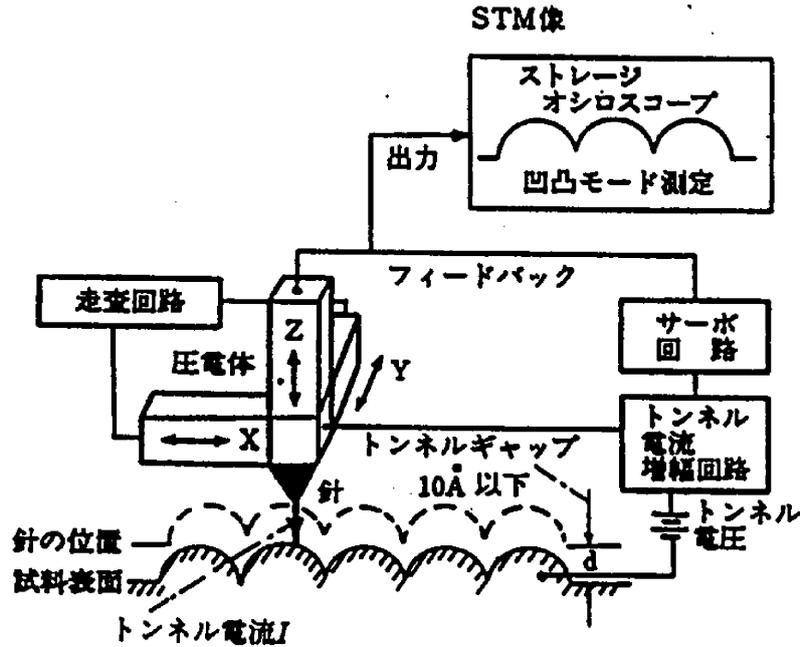


図 2.1: 走査トンネル顕微鏡 (STM) の概念図

に著しく依存する。そこで、探針を圧電素子によって表面に沿う方向に走査しながら、トンネル電流が一定になるように表面に垂直方向の位置を制御すると、表面の原子スケールの凹凸の情報を得ることができる。これが、走査トンネル顕微鏡 STM の原理である。

図 2.2 は試料表面と金属探針のエネルギーダイアグラムを模式的に示したものである。(a) は表面と探針が無限に離れているとき、(b) はバイアス電圧が無く、表面と探針が熱平衡にあるとき、(c) は表面に正のバイアス電圧をかけたとき、(d) は表面に負のバイアス電圧をかけたときのエネルギーダイアグラムである。(b) では表面と探針のフェルミレベルの位置が等しく、(c) では探針のフェルミレベルが表面より高いので、電子は探針から表面へ移動し、(d) では探針のフェルミレベルが表面より低いので、電子は表面から探針へ移動することが分かる。

まず、表面—探針間の距離が比較的遠く、また表面に加えたバイアス電圧が小さいとき、トンネル電流を摂動論によって見積もる。一般に、量子力学の時間に依存する摂動法によると、固有エネルギー E_μ 、 E_ν の固有状態 Ψ_μ 、 Ψ_ν ($\nu = 1, 2, \dots$) の重ね合わせの状態は

$$\Psi(t) = a(t)\Psi_\mu \exp(-iE_\mu t/\hbar) + \sum_\nu b_{\mu\nu}(t)\Psi_\nu \exp(-iE_\nu t/\hbar) \quad (2.1)$$

で表される。したがって、状態 Ψ_μ から Ψ_ν への遷移確率は

$$|b_{\mu\nu}(t)|^2/t \approx \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.2)$$

で与えられる。遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ は全系のハミルトニアンを H とすると、

$$M_{\mu\nu} = \int \Psi_\mu^*(H - E_\nu)\Psi_\nu d\vec{r} \quad (2.3)$$

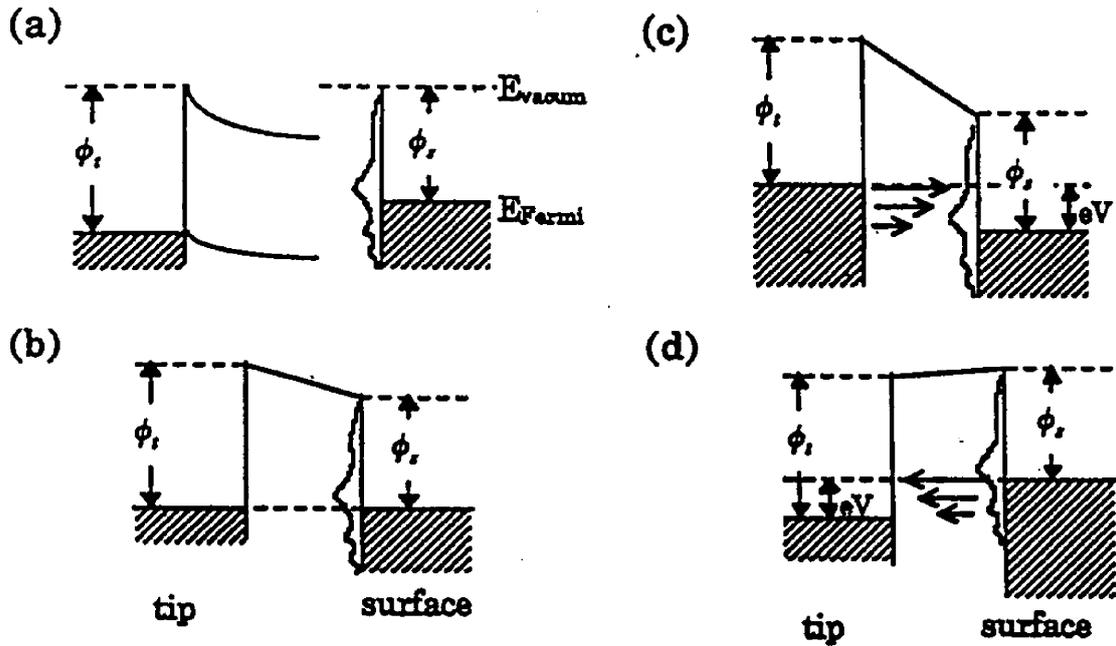


図 2.2: 表面-探針系のエネルギーバンドの模式図

である。以上の考察を、STM 系に適用する。図 2.3 で (a) は表面に垂直方向に z 軸をとり、探針の曲率中心の位置を \vec{R} とし、 \vec{R} を座標原点とした探針の座標を \vec{r} で表す。表面と探針間の空隙にあって両者を隔てる任意の曲面を S とする。(b) は、この表面-探針間のポテンシャル V_{total} である。表面と探針先端の固有関数 Ψ_μ 、 Ψ_ν は、次のようにして与えられる。すなわち、 Ψ_μ は (c) のように探針側を無視したポテンシャル V_s 、 Ψ_ν は (d) のように表面側を無視したポテンシャル V_t によって計算される。

Ψ_μ は探針側のポテンシャルによる Schrödinger 方程式を満たすので、(2-3) の積分の中身はゼロである。したがって、分割面の表面側 L の空間について積分すればよい。同様にして、表面側のポテンシャルによる Schrödinger 方程式 (の複素共役)

$$(H - E_\mu)\Psi_\mu^* = 0$$

を積分したものを加えて、

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu} &= \int_L \Psi_\mu^*(H - E_\nu)\Psi_\nu d\vec{r} - \int_L \Psi_\nu^*(H - E_\mu)\Psi_\mu d\vec{r} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_S d\vec{S} \cdot (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) \end{aligned} \quad (2.4)$$

となる。ただし、(2-4) で \int_L は曲面 S の左側の空間積分であり、 \int_S は曲面 S 上の表面積分である。こうして、電子間の相互作用を無視したときのトンネル電流の Bardeen による表式 [2]

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \{f(E_\mu) - f(E_\nu + eV)\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.5)$$

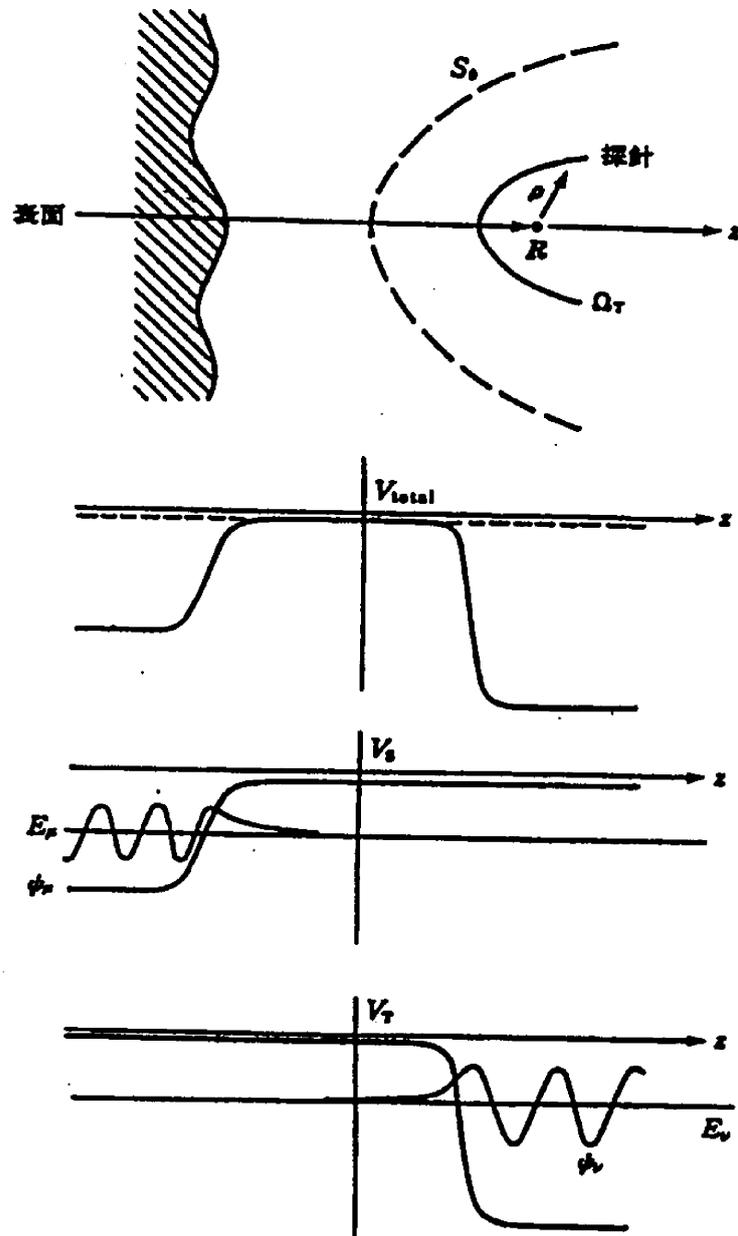


図 2.3: 表面-探針系の空間配置と表面、探針および全系エネルギーバンドの模式図

を得る。ここで、 $f(E_\mu)$ はフェルミ分布関数、 $\delta(E_\mu - E_\nu)$ はトンネルの際エネルギー保存が成立することを保証するデルタ関数である。

実際の数値計算を系統的に行なうには、これらの式を以下のように変形しておくると便利である。トンネル電流の表式を、表面の局所状態密度で表そう。すなわち、図 2-3 のように、表面上のある基準点から見た探針の位置が \vec{R} であるときのトンネル電流は

$$I(\vec{R}) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int dE \{f(E) - f(E + eV)\} A(\vec{R}; E, E + eV), \quad (2.6)$$

$$A(\vec{R}, E, E') = \int_{\Omega_T} d\vec{p} \int_{\Omega_T} d\vec{p}' V_T(\vec{p}) V_T(\vec{p}') G^T(\vec{p}, \vec{p}'; E) G^S(\vec{p} + \vec{R}, \vec{p}' + \vec{R}; E) \delta(E' - E) \quad (2.7)$$

と表される。ここで V_T は探針側のポテンシャル、 G^T と G^S は探針および表面のグリーン関数の虚数部で

$$G^T(\vec{p}, \vec{p}'; E) = \sum_{\mu} \Psi_{\mu}^*(\vec{p}) \Psi_{\mu}(\vec{p}') \delta(E_{\mu} - E), \quad (2.8)$$

$$G^S(\vec{p}, \vec{p}'; E) = \sum_{\nu} \Psi_{\nu}^*(\vec{p}) \Psi_{\nu}(\vec{p}') \delta(E_{\nu} - E) \quad (2.9)$$

と与えられる。したがって、任意の探針の位置 \vec{R} についてトンネル電流の理論値を計算するには、まず、探針と表面間の相互作用が無いとして、独立にそれぞれの電子状態を計算して G^T と G^S を求める。次に、(2-6)、(2-7) によって探針の各位置 \vec{R} でのトンネル電流を計算して、STM 像をシミュレーションする。実際のシミュレーションにおいては、探針については種々のクラスター模型を用い、(2-8)、(2-9) の右辺のデルタ関数は適当に有限な幅をもつローレンツ型関数などで代用すればよい。

STM 像が表面のどのような情報を画像化しているのかについて、もっと直観的に考察しよう。z、z' を \vec{p} 、 \vec{p}' の表面に垂直な成分とすると、表面のグリーン関数 $G^S(\vec{p} + \vec{R}, \vec{p}' + \vec{R}; E)$ は空間的に

$$\exp(-z\sqrt{2mE}/\hbar) \times \exp(-z'\sqrt{2mE}/\hbar)$$

のように減衰する。 $G^S(\vec{p} + \vec{R}, \vec{p}' + \vec{R}; E)$ を探針の原点 \vec{R} の付近で \vec{p} と \vec{p}' の双方についてテイラー展開すると、(2-7) は

$$\begin{aligned} A(\vec{R}; E, E') = & \left\{ \sum_{\nu} \left| \int_{\Omega_T} V_T(\vec{p}) \Psi_{\nu}(\vec{p}) d\vec{p} \right|^2 \delta(E - E_{\nu}) \right\} \rho^S(\vec{R}; E) \\ & + \left\{ \sum_{\nu} \left| \int_{\Omega_T} V_T(\vec{p}) \vec{p} \Psi_{\nu}(\vec{p}) d\vec{p} \right|^2 \delta(E - E_{\nu}) \right\} \vec{\nabla}_{\vec{p}} \vec{\nabla}_{\vec{p}'} G^S(\vec{p}, \vec{p}'; E) \Big|_{\vec{p}=\vec{p}'=\vec{R}} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

となる。ここで ρ^s は表面の状態密度である：

$$\rho^s(\vec{R}; E) = G^s(\vec{R}, \vec{R}'; E) \quad (2.11)$$

バイアス電圧 V が小さければ、(2-10) の初項だけをとって得られる結果は

$$I(\vec{R}) \propto V \rho(\vec{R}, E_F) \quad (2.12)$$

である。すなわち、トンネル電流は探針位置 \vec{R} での表面のフェルミ準位 E_F における局所状態密度 $\rho(\vec{R}, E_F)$ に比例し、探針構造の効果は無視できる。式 (2-12) の近似は Tersoff・Hamann [3] が最初に得たものであるが、探針の先端部が一個の原子から構成され、その s 電子がトンネル電流に主に寄与している場合には正しい式である。探針の先端部が複数の原子から構成されている場合、あるいは探針の電子状態が異方的な場合は、(2-12) の近似は十分でなくて、(2-7)、(2-8) に基づくシミュレーションを実行する必要がある。この場合には、探針の効果が極めて重要になる。

式 (2-7) からわかるように、トンネル電流は探針と表面のグリーン関数虚部の合成積 (コンボリューション) で決まり、両者の電子状態は対等な役割を果たしていることに注意しよう。表面の局所状態密度が STM 像として観察されるという近似式 (2-12) は、探針の幾何学形状が表面のそれと比べて極めて鋭い突起をなしているという仮定に基づいている。それゆえ表面に探針よりもっと鋭い突起物があれば、観察される STM 像はむしろ探針の構造と電子状態を表している。

バイアス電圧 V の一般の値に対しては、探針の状態密度スペクトルに鋭い構造が無いとすると、(2-12) を導いたときと同様な展開によって、トンネルコンダクタンスは

$$\frac{dI(\vec{R})}{dV} = \frac{2\pi e}{\hbar} A(\vec{R}; E_F - eV, E_F - eV) \propto \sigma^T(E_F - eV) \rho(\vec{R}, E_F - eV), \quad (2.13)$$

$$\sigma^T(E) = \sum_{\nu} \left| \int_{\Omega_T} V_T(\vec{\rho}) \Psi_{\nu}(\vec{\rho}) d\vec{\rho} \right|^2 \delta(E - E_{\nu}) \quad (2.14)$$

が得られる。コンダクタンス σ が一定の場合の (2-13) は、STS の簡単な解釈に用いられる：

$$\frac{dI(\vec{R})}{dV} \propto \rho(\vec{R}, E_F - eV). \quad (2.15)$$

3 吸着系の STM 像

シリコンのように活性な表面上に吸着した分子を STM で見たら、どのように見えるのだろうか。1分子としての特徴を残しているのだろうか。それとも、下地のシリコンの影響を受けて、全く違ったように見えるのだろうか。そこでの探針の役割はどのようなものであろうか。

フラーレン分子はいわゆる最高占有準位—最低非占有準位 (HOMO-LUMO) ギャップが大きくて絶縁体的であるが、fcc 構造をもつ C_{60} 結晶では、分子同士はファンデルワールス力で結合

していると言われている。C₆₀ 結晶に C₆₀ 1分子当たりアルカリ原子を3原子注入すると、アルカリ原子は C₆₀ 分子間に位置する。アルカリ原子から移動した電子は6重に縮退した LUMO を半分占め、超伝導状態になることが知られている。では、半導体上に吸着した C₆₀ 分子に下地から電荷が移動したとき、C₆₀ 吸着2次元系は超伝導状態を示さないだろうか。そのとき、STM 像に特徴的なものが現われないだろうか。

絶縁体的である有機分子が半導体表面に吸着したとき、この吸着系の電子状態はどのようなものであろうか。とくに、大きな有機分子が凹凸の激しい下地に吸着したとき、トンネル電流はどのようにして下地に達するのだろうか。すなわち、有機分子は単にトンネル障壁を大きくするのみであらうか、それとも、分子-表面吸着系の固有電子状態にトンネルするのであろうか。

この節では、吸着分子の電子状態とその STM 像について述べる。下地は Si(111)7×7、Si(001)2×1 表面で、吸着分子は C₆₀、C₇₀、銅フタロシアニン、およびペンタセンである。

以下においては、パラメタを使わない、いわゆる第一原理からの計算で、局所密度汎関数 LDF 法の一つである DV-X α 法を用いて、系の電子状態を数値的に求める。ベースとして各原子軌道をとる LCAO 法を用い、セルフコンシステントに解を得る。このとき、Si 表面からある大きさのクラスターを切りだし、切ったボンドは水素原子で終端する。吸着分子、再構成した下地シリコン、吸着系の原子構造は、与えられた吸着条件の下でなるべく対称性の高い配置をしているものと仮定する。吸着分子と下地の間の高さは、吸着分子の原子と下地原子間の最近接ボンド長が、各原子半径の和であると仮定する。すなわち、下地 Si と吸着分子は共有結合すると仮定する。なお、C 原子のように、何種類ものボンド長がある場合は、それらの平均値にする。

さらに、STM 像は探針の曲率半径の中心における表面状態の状態密度に比例するという Tersoff・Hamann 理論 [3] : 式 (2-15) に従って、われわれは、吸着表面系からある高さの平面あるいは曲面における電荷密度分布を計算し、実験の STM 像と比較する。すなわち、この計算においては、探針の原子構造は全く考慮していない。というか、吸着系やエキゾチックな下地の STM 像の解釈においては、この近似で十分であることを強調したい。

3.1 Si(111)7×7 表面上のフラレン C₆₀ 分子

活性な Si(111)7×7 表面の再構成構造は、かなり複雑な、いわゆる DAS 構造である。そこには、2量体ダイマー、ダングリングボンドをもつ Si adatom 吸着原子や、いわゆる、rest atom、それに積層欠陥、やはりダングリングボンドをもつコーナーホールがある。

中空籠状フラレン C₆₀ 分子は、12個の5員環、20個の6員環から成り、サッカーボール状をした、正二十面体対称性 I_h をもつ。5員環の各辺は1重ボンド single bond、2つの6員環が接する辺は2重ボンド double bond である。

図 3.1 に示すように、C₆₀ 分子の吸着サイトは6種ある。A、A' サイトは3個の adatom と1個の rest atom の上に、D、D' サイトは3個の adatom と3個の rest atom の上に、C サイトは4個の adatom の上に、さらに、B サイトはコーナーホールの中心にある。A、A' および D、D' の違いは、積層欠陥の有無に対応している。D、D'、A、A'、B、C の順に吸着確率が高い。

われわれは、サイト D' に吸着した3回対称 C_{3v} の系の電子状態を計算する。[4] このクラスター C₆₀/Si₁₀₁H₆₀ の原子構造を図 3.2 に示す。真上から見ると、(a) のように、6員環を中心にして、3個の5員環が rest atom の方を向いている。横から見た (b) のように、C₆₀ 分子の

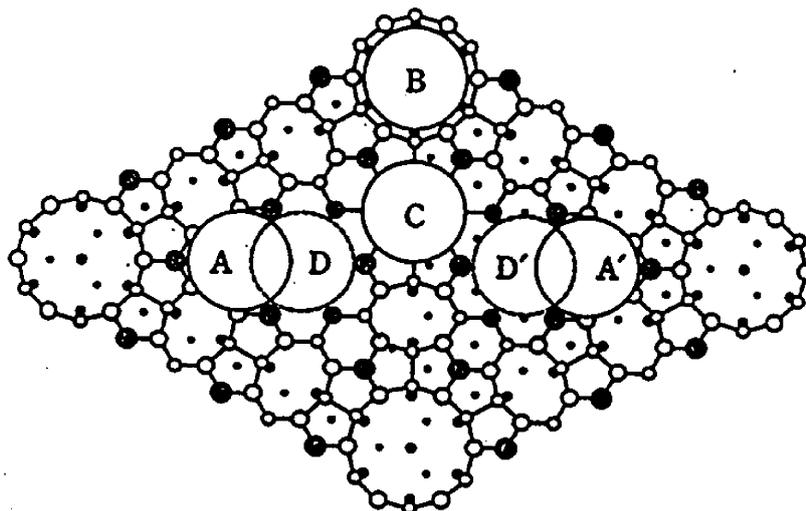


図 3.1: Si (111)7×7 表面の再構成構造とフラーレンの吸着サイト

下方の5員環の頂点の C 原子が Si rest atom と結合すると仮定する。

C_{60} 分子および Si(111)7×7 表面の電子状態はすでに求められているが、両者を較べると、 C_{60} 分子の LUMO のエネルギーは、Si 表面のダングリングボンドの HOMO より低い。したがって、吸着系においては、Si 表面から C_{60} 分子へ電荷が移動する。われわれの計算によると、 C_{60} 1 分子当たり約 3.4 個の電荷がシリコン表面から移動し、Si と共有結合した C 原子付近の電荷が大きい。クラスター $C_{60}/Si_{101}H_{60}$ の価電子のエネルギー準位を、図 3.3 に示す。ここで、(a) は全価電子準位、(b) は3倍に拡大したもの、(c) はマリケン電荷解析による C_{60} 分子成分の多い準位、(d) は次の図 3.4 で電荷分布を計算する HOMO 付近の準位である。

STM 探針の曲率中心が走査する曲面を想定して、図 3.2 (b) に破線で示した、 C_{60} 分子より少し大きな半球状の曲面上の電荷密度分布を計算する。図 3.3 (d) の HOMO に近い C_{60} 分子の占有準位、空準位の電荷密度を、それぞれ、図 3.4 (a)、(b) に示す。占有準位は結合状態だから二重結合の6員環の領域で高いこと、および、空準位は半結合状態だから一重結合の5員環の領域で高いことが分かる。

HOMO より約 2.1 eV 高い2重に縮退した準位は一重結合領域で高いので、図 3.4 (d) のように、3つ葉のクローバー型になる。これらの計算結果は、下地は異なるが、橋詰ら [5] による Cu(111) 表面上の C_{60} 分子の STM 像が、サンプルバイアス負のとき3回対称ドーナツ型、正のとき3つ葉のクローバー型であること、しかも、ドーナツ型の高低がクローバー型の低高に一致していることと酷似している。このことは、ポーリングの電気陰性度が Si、Cu で殆んど同じで、吸着系において電荷移動の量が同程度であろうことと対応している。なお、Cu(111) 面上では、 C_{60} 分子の底の6員環の1つおきの C 原子と Cu 原子が結合して、室温でも C_{60} 分子の回転が止まり、 C_{60} 分子の STM 像に上記のような内部構造が見える。同じ貴金属で価電子雲が丸い Ag や Au の (111) 面上に C_{60} 分子が吸着しても、Ag、Au 原子半径が大きいので C_{60} 分子と結合できず、分子の回転を止められない。したがって、Ag、Au(111) 面上での C_{60} 分子の STM 像は丸っこくてぼやけたものになる。

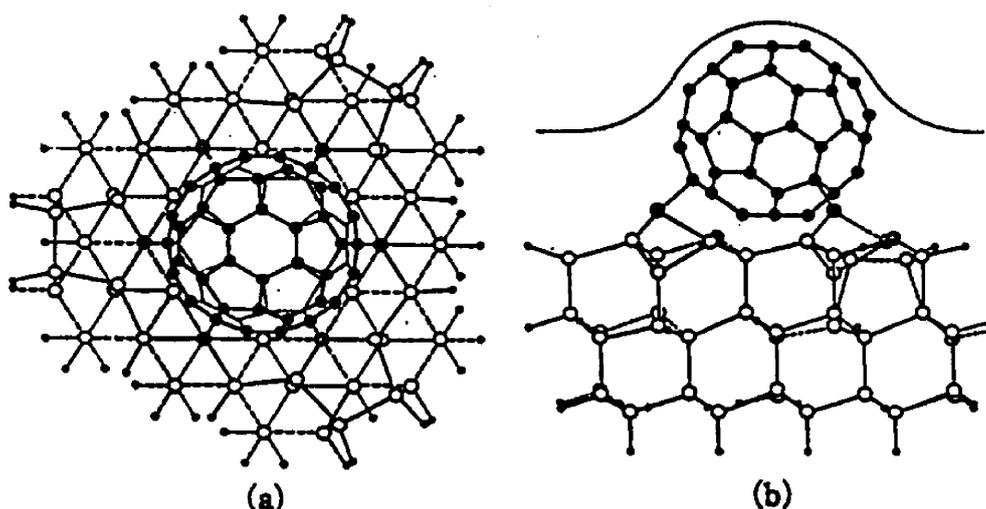


図 3.2: Si (111)7×7 表面上吸着 C₆₀ 分子の原子構造。黒丸はフラーレンの C 原子、大きな白丸は Si 原子、影をつけた白丸はダングリングボンドをもつ Si 原子、小さい白丸はターミネイトした H 原子。

個々のエネルギー単位については、図 3.3 (d) に矢印で示した Si (111)7×7 表面上 C₆₀ 分子の価電子エネルギー単位 HOMO より約 1.0 eV 低い 2 重に縮退した単位は二重結合領域で高いので、図 3.4 (c) のように、3 回対称のドーナツ型になる。

なお、ここには示さないが、図 3.3 (d) の 2 重縮退の HOMO、および、HOMO から約 2.12 eV 高い 2 重縮退の空準位は、それぞれ別の電荷分布を与える。このことから、STM 像はバイアスの極性のみならず、バイアスの大きさによっても全く異なる像を与えることを強調したい。

3.2 Si(111)7×7 表面上の C₇₀ 分子

中空籠状フラーレン C₇₀ 分子は、C₆₀ 分子の中央部分に 10 個の 6 員環を挿入したラグビーボール状で、5 回対称性 C_{5h} をもつ。上述の D' サイトに、C₇₀ 分子を横にして置く。真上からみると、中央部分に 4 個の 6 員環があり、その周りに 4 個の 5 員環が位置する。C₇₀ 分子の底の部分では、中心に 1 個の 6 員環があり、その両側に 2 個の 5 員環がある。このうちの 1 個の 5 員環の頂点の C 原子と下地 Si adatom が共有結合すると仮定する。[4]

この鏡映対称 C_v のクラスター C₇₀/Si₁₀₁H₆₀ の電子状態を計算すると、約 2.6 個の電荷がシリコン表面から移動する。C₆₀ 分子の場合に較べて電荷移動量が少ないのは、1 個の Si adatom は C₇₀ 分子と結合するが、残り 2 個の Si adatom は C₇₀ 分子の C 原子と最短距離の位置にないためである。

占有準位、空準位共に C₇₀ 分子の上面 4 個の 5 員環領域で電荷密度が高い。この物理的理由は、C₇₀ 分子の中央部分ではカーボンナノチューブのように 6 員環が連なっており、局所的曲率は平坦であるため、および、このナノチューブの両端が 6 個の 5 員環で閉じ、局所的曲率が凸であるために、C₇₀ 分子の端部分により多く帯電するからである。

HOMO から約 1.3 eV 低い、殆んど縮退した 2 本の準位の電荷密度は、図 3.5 (a) に示すように、C₇₀ 分子の半分では 6 員環、もう半分では 2 つの 5 員環の領域で高い。一方、HOMO よ

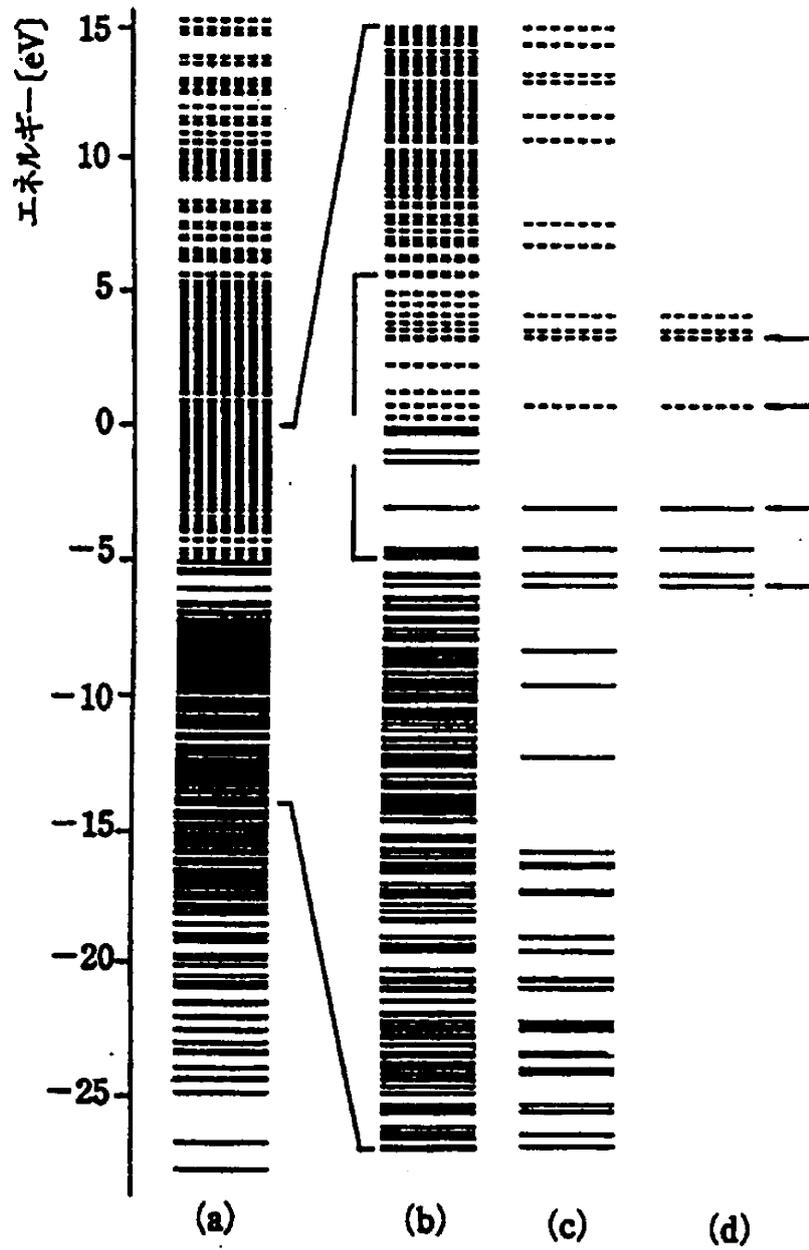


図 3.3: Si (111)7x7 表面上吸着 C₆₀ 分子の価電子エネルギー準位

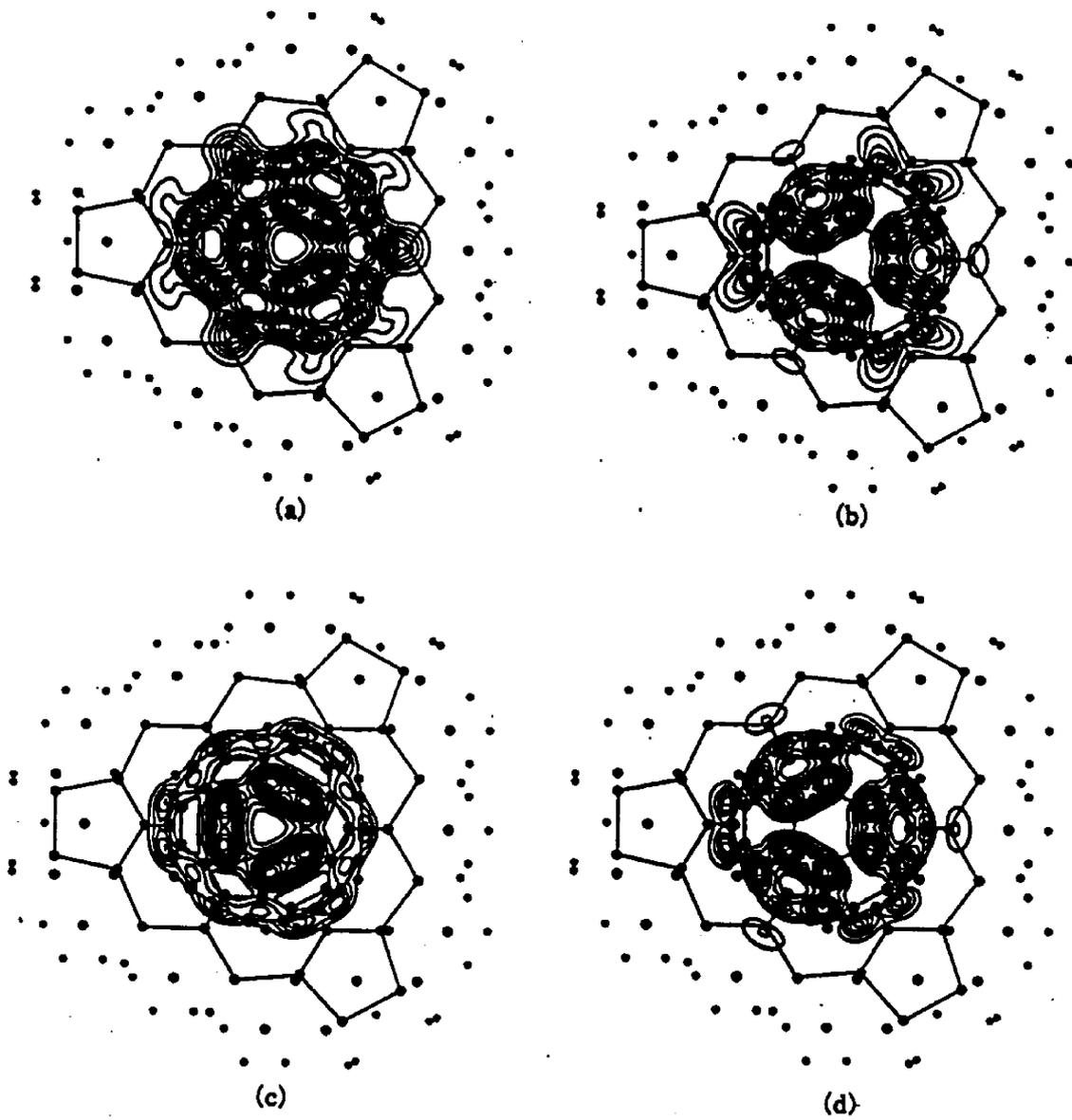


図 3.4: Si (111)7×7 表面上 C₈₀ 分子の価電子密度分布の等高線図

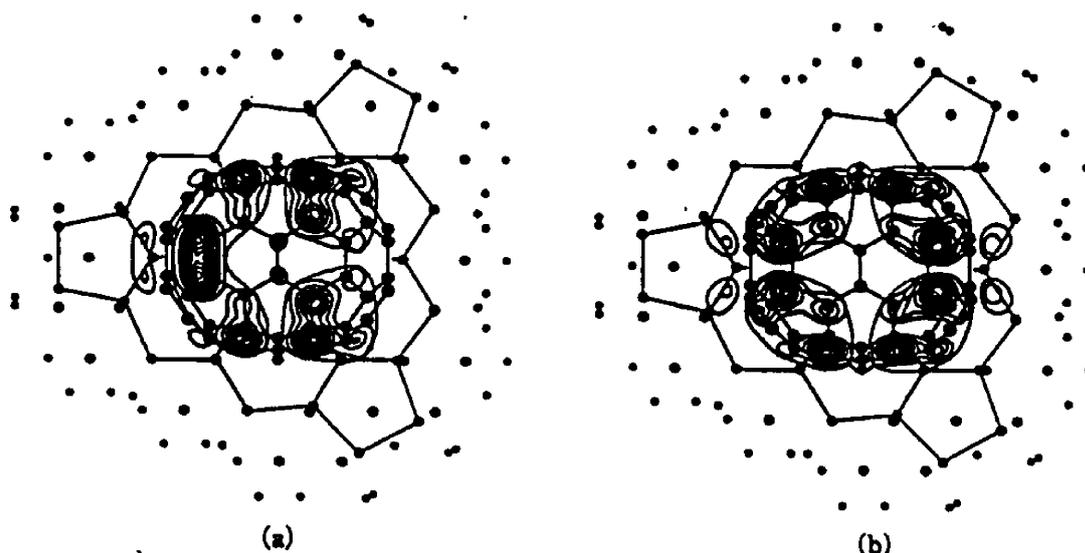


図 3.5: Si (111)7×7 表面上 C₇₀ 分子の価電子密度分布の等高線図

り約 0.5 eV 高い殆んど縮退した 2 本の準位の電荷密度は、図 3.5 (b) のように、4 個の 5 員環の領域で高い。この結果は、橋詰ら [6] による Cu(111) 表面上の C₇₀ 分子の STM 像が、サンプルバイアスが負のときは 3 つ目玉、正のときは 4 つ目玉のように見えることを再現する。すなわち、C₆₀ 分子の場合と同様に、C₇₀ 分子の底の部分の 6 員環の一つおきの C 原子が (111) 表面の Cu 原子と結合して回転が止まり、STM 像に内部構造が現われるのである。

3.3 Si(001)2×1 表面上の C₆₀ 分子

活性な Si(001) 表面は、ダイマーが規則正しく平行に並んだ 2×1 構造になっている。吸着量が少ないとき、C₆₀ 分子は Si ダイマー列間の谷の上で、4 つのダイマー上に吸着する。吸着量が多くなると、やはり Si ダイマー列間の谷の上で、2 つのダイマー上にも吸着する。この STM 像で特徴的なことは、C₆₀ 分子が縞状の内部構造をもつことである。

4 つのダイマー上の C₆₀ 吸着系、C₆₀/Si₅₇H₄₄ クラスターを真上から見た原子構造を図 3.6 に示した。[7] 2 回対称 C_{2v} になるよう、C₆₀ 分子の 2 重ボンドを真上に配置する。ここで、2 つの 6 員環をダイマー列に直角あるいは平行に配置しても対称性は同じである。このうちで、図のように、直角に配置した方が下地 Si ダイマーとの結合距離が短いので、より結合が強いものと思われる。

われわれの計算によると、約 2.4 個の電荷移動がある。HOMO 近傍の占有準位は結合状態なので (最上部を除く) 上面 4 個の 6 員環の領域で、空準位は半結合状態なので 4 個の 5 員環の領域で電荷密度が高い。

個々のエネルギー準位の電荷密度を求めると、図 3.7 (a)、(b) にそれぞれ示したように、HOMO より約 1.7 eV 低い殆んど縮退した準位はダイマー列に直角な 4 本の縞状の領域で高く、約 1.0 eV 低い殆んど縮退した準位は平行な 5 本の縞状の領域で高い。後者は、橋詰ら [8] による STM 像がダイマー列に平行な数本の縞状の内部構造をもつことを再現する。

似たようなものなのでここには示さないが、ダイマー列間の谷の上で、2 つのダイマー上の

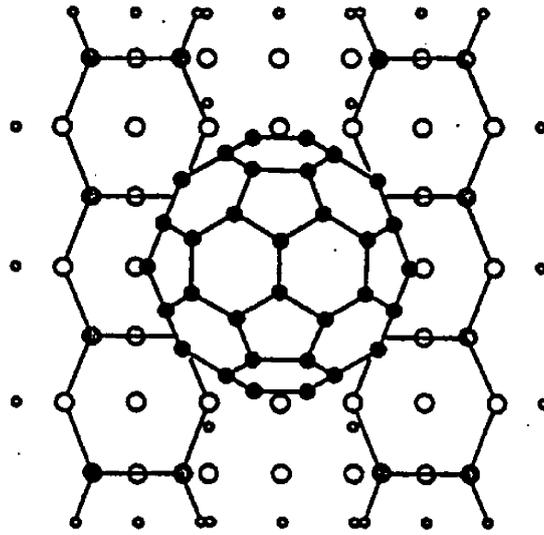


図 3.6: Si (001)2×1 表面上 C₆₀ 分子の原子構造

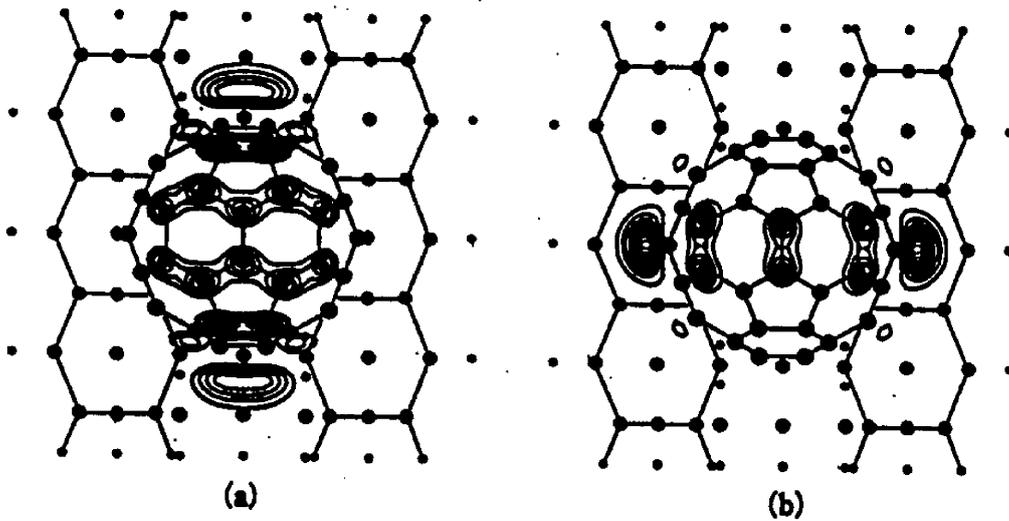


図 3.7: Si (001)2×1 表面上 C₆₀ 分子の価電子密度分布の等高線図

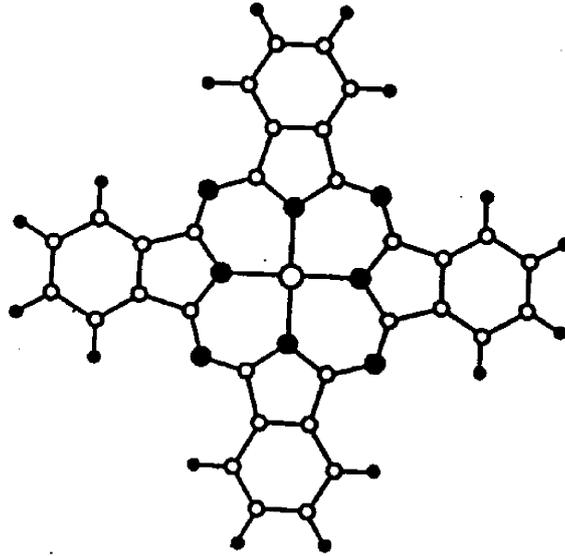


図 3.8: 銅フタロシアニン分子。大きな白丸、大きな黒丸、小さな白丸、小さな黒丸の順に、Cu、N、C、H 原子を示す。

C_{60} 吸着系、 $C_{60}/Si_{41}H_{36}$ クラスターの場合は、4つのダイマー上の場合より、より鮮明な形で縞状の内部構造を与える。[7] なお、 $Si(001)2\times 1$ 表面上への C_{60} 分子吸着層 2次元系については、最近、矢島、塚田 [9] によって電子状態が計算され、この系は金属的であること、および、上と同じような電荷分布の縞状の内部構造が得られている。

3.4 $Si(001)2\times 1$ 表面上の銅フタロシアニン分子

銅フタロシアニン $CuN_8C_{32}H_{16}$ (CuPc) 分子は、図 3.8 のように、中心に遷移金属原子をもち、N、C、H 原子の 5 員環と 6 員環から構成される 4 葉のクローバーのような平面状の有機分子である。[10] CuPh 単分子の電子状態を計算すると、中心の Cu 原子および 5 員環の C 原子から N 原子に電荷が移動している。CuPh 分子の LUMO のエネルギーは、Si 表面のダングリングボンドによる HOMO よりも低い。また、CuPh 分子に平行で、0.1 nm 離れた面上での電荷密度を求めると、電子が 1 個詰まった HOMO は中心 Cu 原子とその周りの 4 個の N 原子の領域で高く、LUMO は N 原子に近い 5 員環の C 原子の領域で高い。したがって、CuPh 分子が Si 表面に吸着すると、中心付近、とくに、5 員環の C 原子付近に、Si 表面から電荷が移動する。

CuPh 分子が $Si(001)2\times 1$ 表面に吸着すると、以下の 2 つの吸着サイトがある。一つは、4 葉のうち対角線上 2 葉が Si ダイマー列上に載り、他の 2 葉が隣のダイマー列にかかっており、中心が 2 つのダイマーの中央に位置する。このときのサンプルバイアス負の STM 像は、大まかには 4 葉状であるが、ダイマー列上が他よりも高い。二つ目は、対角線上の 2 葉がダイマー列間の谷の上であって、他の 2 葉が隣り合うダイマー列上に載り、中心は 4 つのダイマーの中央に位置する。このときの STM 像は、谷の上の 2 葉が低く、隣り合うダイマー列上が高いため、ペゴニアの花びらのように見える。

第 1、2 の吸着系 $CuPh/Si_{157}H_{116}$ 、 $CuPh/Si_{145}H_{132}$ では、それぞれ、Si 表面から CuPh 分

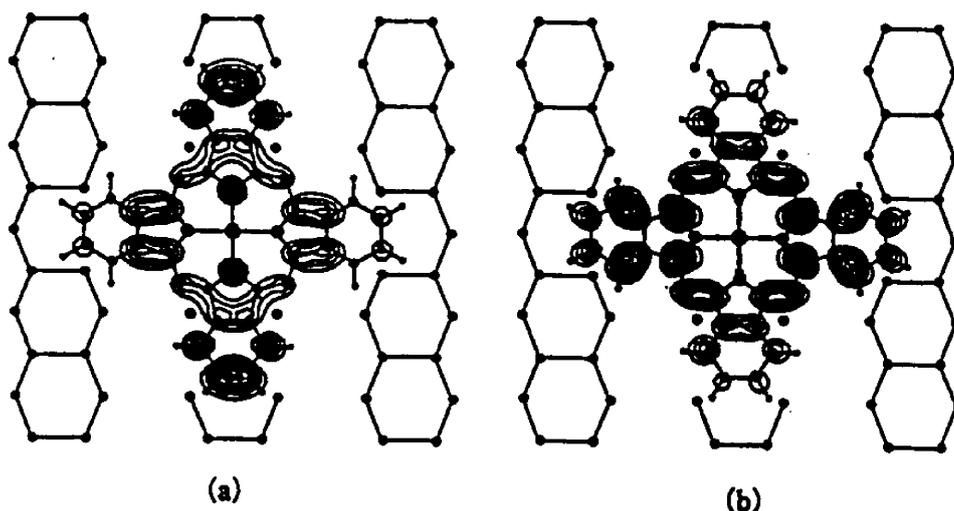


図 3.9: Si (001)2×1 表面ダイマー列上の銅フタロシアニン分子の価電子密度分布の等高線図

子へ約 3.0、3.5 個の電荷が移動する。ここでは、CuPh 単分子の電子配置からさらに電子の再配置が起こる。第 1 の吸着系について、HOMO から 0.4 ~ 0.7 eV 低い 2 占有準位、および、約 1.4 eV 高い 2 空準位の電荷密度を、それぞれ、図 3.9 (a)、(b) に示す。第 2 の吸着系について、同様に、HOMO から 0.6~1.1 eV 低い 3 占有準位、および、約 1.9 eV 高い 2 空準位の電荷密度を図 3.10 (a)、(b) に示す。これらの電荷分布は、実験の STM 像 [11] の特徴をよく再現する。

3.5 Si(001)2×1 表面上のペンタセン分子

ペンタセン $C_{22}H_{14}$ 分子は、図 3.11 のように、ベンゼン環 5 個が平面状で 1 次元鎖になったものである [12]。笠谷ら [13] によって STM 観察されたペンタセンの Si(001)2×1 表面への吸着サイトは、次のようなものである。すなわち、Si ダイマー列に平行に吸着するときは 1 つのダイマー列に載る。このときは、5 つのダイマー上に載ったペンタセンは二つ目玉 (サイト A-1)、4 つのダイマー上に載った三つ目玉 (サイト A-2) の 2 種類の STM 像が得られている。Si ダイマー列に直角に吸着するときは、2 本のダイマー列上に載った二つ目玉 (サイト B-1)、3 本のダイマー列に載った三つ目玉 (サイト B-2) の 2 種類の STM 像が得られている。

われわれは、A-1、A-2、B-1、B-2 の 4 種類の吸着サイト上のペンタセン分子について、それぞれ、 $C_{22}H_{14}/Si_{95}H_{84}$ 、 $C_{22}H_{14}/Si_{92}H_{76}$ 、 $C_{22}H_{14}/Si_{75}H_{60}$ 、 $C_{22}H_{14}/Si_{95}H_{68}$ クラスターの電子状態を第一原理計算から求めた。図 3.12 (a)、(b) は、A-1 サイトの HOMO から 0.34 ~ 0 eV 低い 4 占有準位、0 ~ 0.48 eV 高い 4 空準位の電荷密度、図 3.13 (a)、(b) は、A-2 サイトの HOMO から 1.56 ~ 0 eV 低い 5 占有準位、1.24 ~ 1.58 eV 高い 3 空準位の電荷密度、図 3.14 (a)、(b) は、B-1 サイトの HOMO から 0.23 ~ 0 eV 低い 4 占有準位、0 ~ 1.24 eV 高い 3 空準位の電荷密度、図 3.15 (a)、(b) は、B-2 サイトの HOMO から 0.31 ~ 0 eV 低い 3 占有準位、0 ~ 0.91 eV 高い 4 空準位の電荷密度を示す。これらの電荷密度は、(サンプルバイアス負の) 実験の STM 像をよく再現する。こうして、有機分子吸着シリコン表面系においては、第

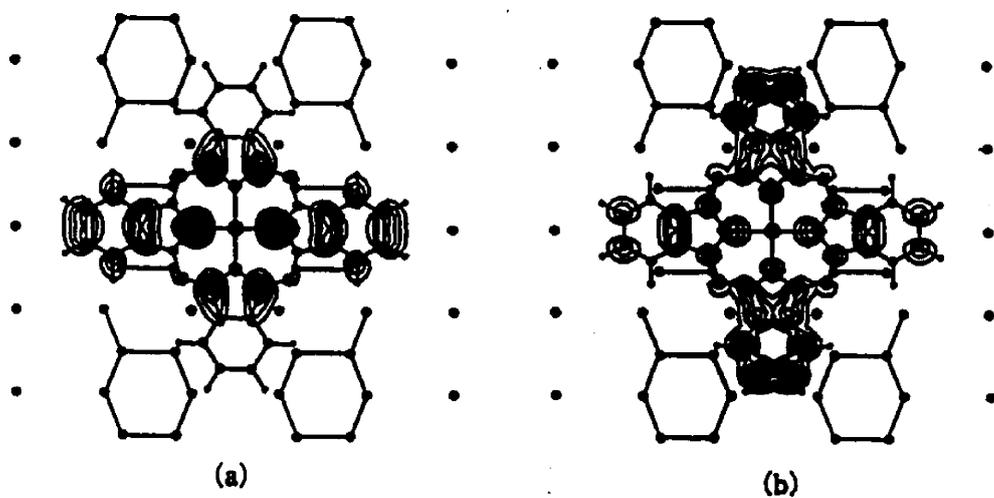


図 3.10: Si (001)2×1 表面ダイマー列間の溝の上の銅フタロシアニン分子の価電子密度分布の等高線図

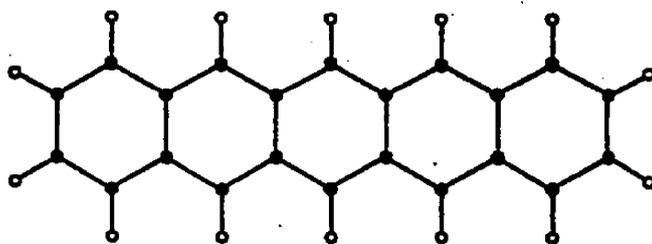


図 3.11: ペンタセン分子。黒丸は C、白丸は H 原子を示す

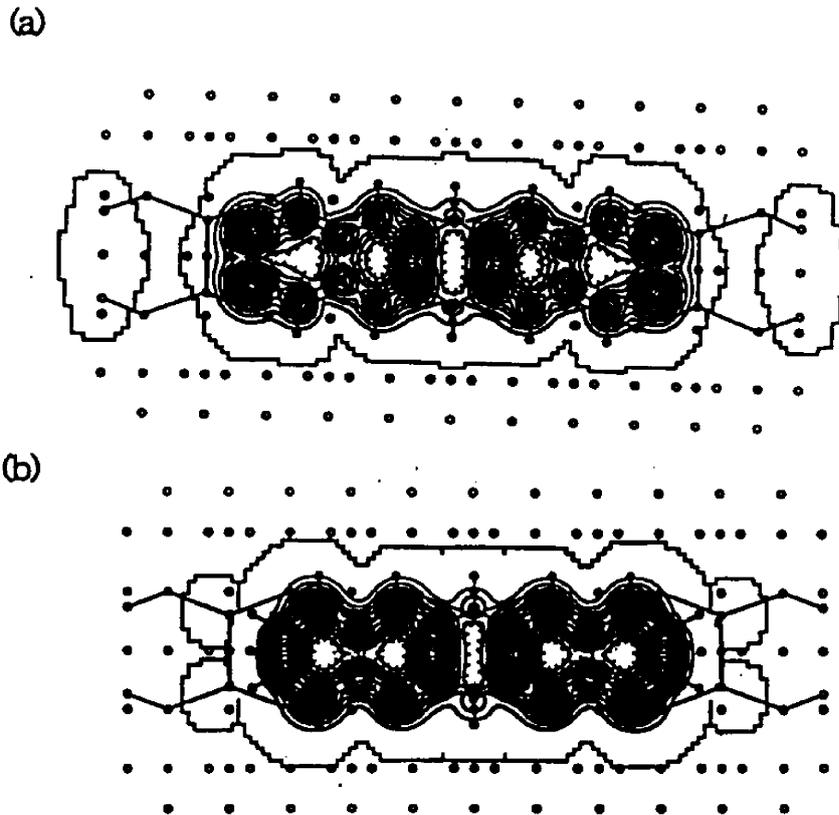


図 3.12: Si (001)2×1 表面ダイマー列の 5 ダイマー上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図

一原理からの電子状態計算が有効であることが分かる。

4 カーボンシート中の 5 員環不純物の電子状態

Kroto らは、パルスレーザーを用いて、グラファイト表面から蒸発させた C 物質をヘリウム中に導入してフラーレン C_{60} を得た。このフラーレン分子は、12 個の 5 員環、20 個の 6 員環から成ることはよく知られている。これに先だって、日本の大澤は $C_{60}H_{60}$ 分子を合成する可能性について言及していた。これは、当時ベル研究所で合成されたコランニュレン $C_{20}H_{10}$ 分子の原子構造が、 C_{60} 分子の原子構造の一部たり得ることに基づいている。このコランニュレン分子は、5 員環 1 個と 6 員環 5 個から成り、平面的ではなく、食器のボールのように錐状で 3 次元的である。

最近吉村らは [14]、5 員環 1 個がカーボンシート中にある系の STM 像を得た。この STM 像の特徴は、サンプルバイアスが正負共に、中心の 5 員環付近が高いということである。このように、フェルミ準位近傍の占有、空準位がよく似た状態密度を有していることは興味深い。なぜなら、前節で述べたように、 C_{60} 吸着系はサンプルバイアスが正負によって全く異なる STM 像を与えるからである。なお、このカーボンシート中の 1 個の 5 員環系の中心付近の原子構造は、コランニュレン分子と同じであることに注意されたい。

5 員環が 2 個、3 個と増えるにしたがって、錐状の曲率は激しくなる。6 個のときは、ナノスケールの STM 探針として有望な候補であるカーボンナノチューブである。この意味で、カーボンシート中の 5 員環不純物の電子状態を求めることは、物理的にも意味がある。

すでに、塚田ら [15] は、“tight-binding” 近似の範囲内で、カーボンシート無限系中の 4、5、

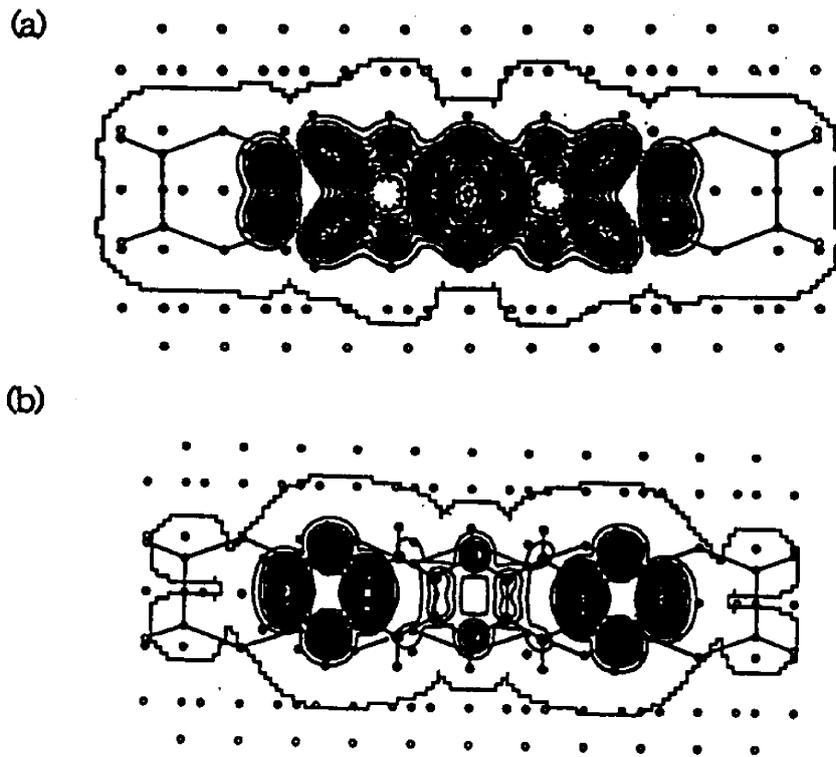


図 3.13: Si (001)2×1 表面ダイマー列の 4 ダイマー上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図

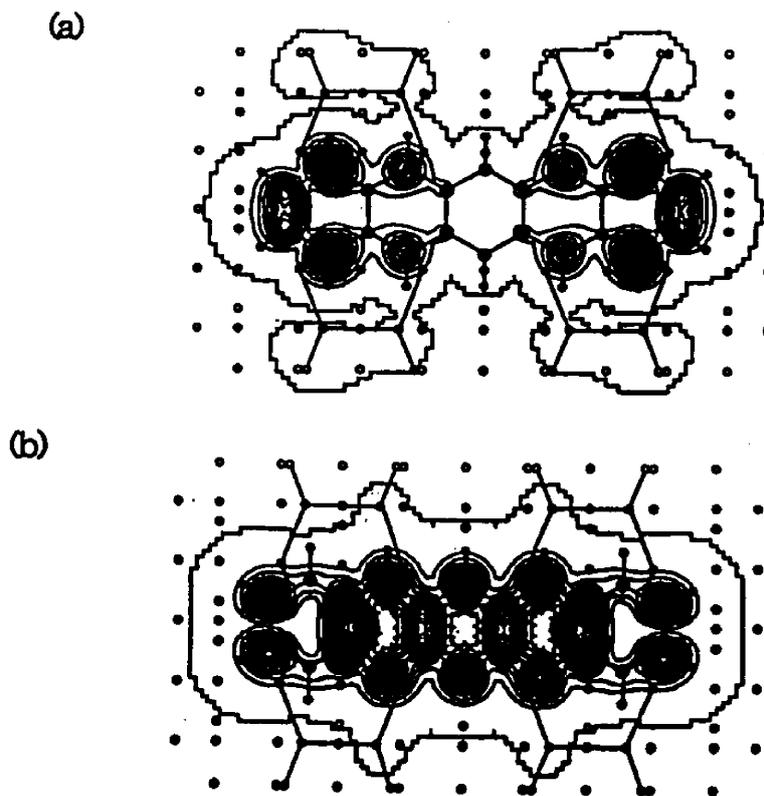


図 3.14: Si (001)2×1 表面 2 ダイマー列上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図

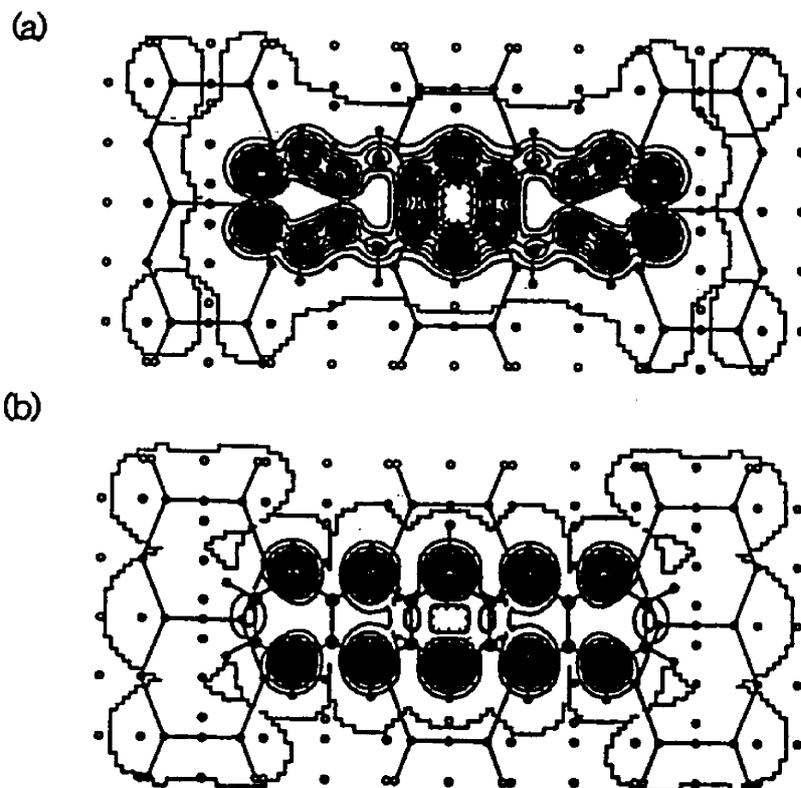


図 3.15: Si (001)2×1 表面 3 ダイマー列上に吸着したペンタセン分子の価電子密度分布の等高線図

7、8員環が1個ある系の電子状態をリカージョン法によって求めた。5員環のときは、局所状態密度がフェルミ準位で消滅すること、5員環付近のC原子は負電荷をおびることなどを得た。

われわれは、前節の局所密度汎関数 DV- $X\alpha$ 法により、カーボンシート中の5員環不純物の電子状態を求める。5員環付近の曲面上の価電子の電荷密度を計算し、STM像と比較する。さらに、これらの系に電場をかけたときの電子状態の変化について考察する。

実験的には、C-C ボンド長は、single-bond が 1.56 Å、double-bond が 1.34 Å であること、C-H ボンド長が 1.04 Å であることが知られている。フラレン分子については、前述したように、5員環は single-bond からなり、6員環と6員環の間が double-bond であることもよく知られている。われわれは、2体力であるボンド長および3体力であるボンド角を極小にする原子配置を求める。ところが、single-bond と double-bond を仮定すると、5員環1、2、3、6個の場合共に、「歪んだ」構造を得る。そこで、以下では、C-C ボンドにグラファイトのボンド長 1.46 Å を仮定した。勿論、ボンド角として、5員環については 108°、6員環については 120° を仮定した。

得られた電子状態は、5員環1、2、3、6個の系に共通して、次のようなものである。すなわち、端のC原子はH原子からの約0.2個の電子移動により負に帯電し、移動したこの電荷は端付近に局在している。この原子の電子配置は概ね sp^3 である。その他のC原子は概ね中性で、電子配置は $sp^2\pi^*$ に近い。価電子のエネルギー準位はほぼ連続的であり、これらの系は金属的である。占有準位の底から空準位の頂上までのエネルギー幅が大きく、これはCとH原子の電子親和力の差が大きいことと、C原子間の電荷移動が大きいことによる。HOMO 付近の軌道は、占有準位も空準位も、中心付近の5員環および端の原子付近で電荷密度が高い。この

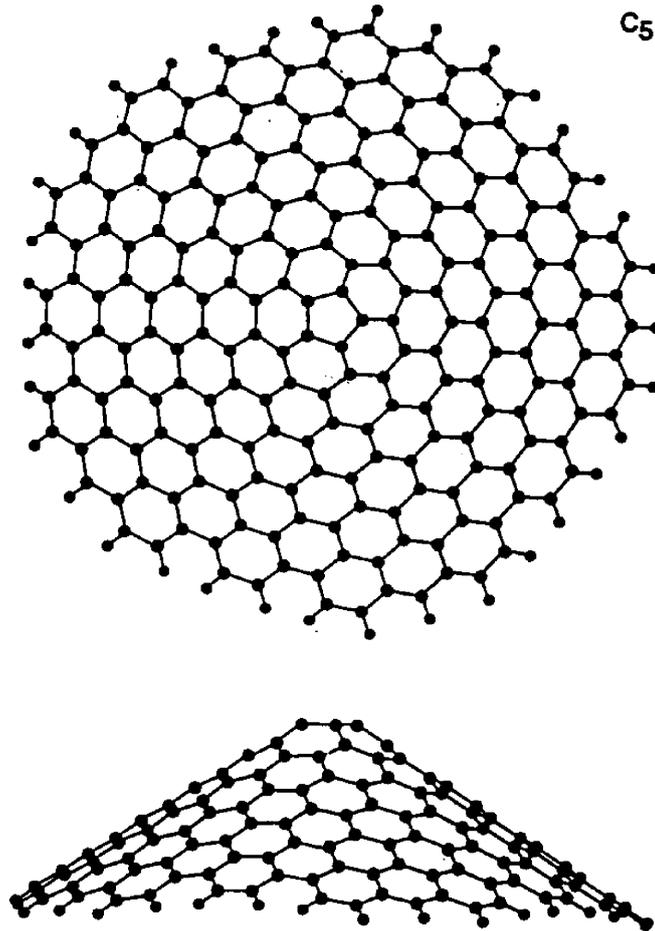


図 4.1: 5 員環 1 個 ($C_{215}H_{35}$) の原子構造。

ような共通点以外に、各系の価電子軌道の電荷分布は次のような特徴を示す。

4.1 5 員環 1 個の系

まず、比較のために、5 角形 1 個と 6 角形 5 個からなるコランニュレン分子 $C_{20}H_{10}$ についての結果について一言述べる。コランニュレン分子は HOMO-LUMO ギャップが約 2 eV で、電荷密度は中心付近の C 近傍で高い。中心付近の C は殆ど中性であり、H と結合している縁の C に H から約 0.2 個の電荷が移動する。

コランニュレン分子を大きくした、5 角形 1 個と 6 角形 90 個からなる鍾状の $C_{215}H_{35}$ の原子構造の平面図を図 4.1 に示す。[16] 対称性は C_{5v} である。C 原子を、中心から順に、C(1)、C(2) と呼ぶ。

図 4.1 (b) の立面図で、錐体から 1 原子単位上に離れた錐面上について、各単位の電荷分布を計算する。まず、コランニュレン分子の場合は、12 本の HOMO の電荷密度は、やはり C(2) と、H と結合していない最外縁の C の付近で高い。10 本の LUMO の電荷密度は C(2) と、H と結合している C の付近で高い。図 4.2 (a)、(b) に、それぞれ、HOMO、LUMO の電荷密度分布の水平面へ射影した等高線図を示す。図 4.2 (a) のように、概ね $\sqrt{3}a$ の位置の電荷密度が

高いという特徴がある。ただし、現段階では定量的に説明できていないが、これは $\sqrt{3}a$ ではなく、5回対称性の系でしばしば現れる、黄金比 golden ratio

$$\tau = (\sqrt{5} + 1) / 2 = 1.6180\dots$$

倍である可能性もある。準周期性を示す準結晶 quasi-crystal では、原子構造をはじめ、回折強度などの物理量は、 τ 倍の外、 $\tau^2 (= \tau + 1)$ 倍や $\tau^{-1} (= \tau - 1)$ 倍の位置に自己相似的にピークが出現することに注意しよう。 $\sqrt{3}$ か τ かという問題の定量的解析は近い将来の課題として残されている。

1 原子単位長さあたり 1 原子単位エネルギーの電場を中心軸に沿ってかける。サンプルバイアスが負のときは、H および外側の C から電荷が移動し、中心の C(1) は約 -0.33 価になる。このとき、中間の C は電場が零のときと殆ど同じままである。HOMO のエネルギーは電場が零のときよりも下がるが、エネルギー準位の様相はだいたいそのままである。15 本の HOMO の電荷密度は、図 4.2 (c) のように、電場が零のときよりも中心部分へ集中する。サンプルバイアスが正のときは、中心部分の C から外側の C、H へ電荷が移動する。4 本の LUMO の電荷密度は、図 4.2 (d) のように、中心部分が高い。これらは、サンプルバイアスによらず中心部分が明るいという、図 4.3 に示した、吉村ら [14] の STM 観察結果の特徴を再現する。

4.2 5員環2個の系

図 4.4 に示す、不純物 5員環を 2 個もつ錐体 $C_{202}H_{32}$ の電子状態を計算する。[17] 2 個の 5員環の配置は、 C_{60} 分子のように、5員環の頂点同士が向かい合うものとする。対称性は C_{2v} である。図 4.4 (b) に示すように、錐体の頂点付近には C_{60} 分子の一部が見えている。錐面は水平面に対して約 40° をなす。

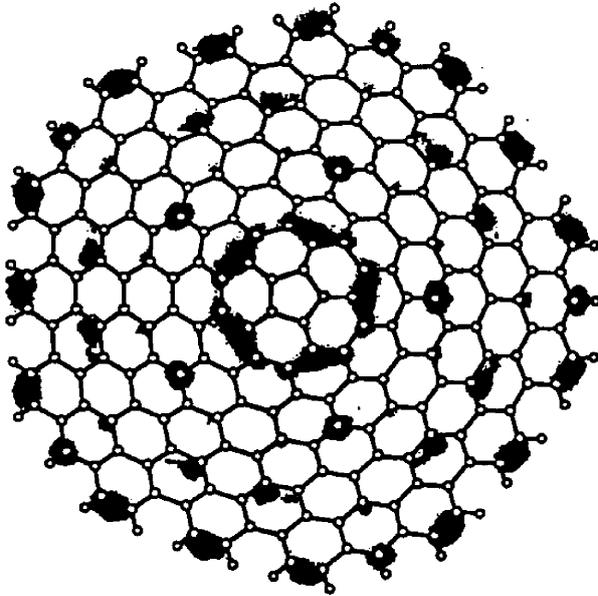
4 本の HOMO、5 本の LUMO の電荷密度を、それぞれ、図 4.5 (a)、(b) に示す。図 4.5 (c)、(d) は、それぞれ、1 本、殆ど縮重した 2 本の準位の電荷密度である。図 4.6 (e)、(f) は、これらに電場をかけた場合である。

図 4.5 (c) の電荷密度は、まず、互いに向かい合う 5員環の 2 辺 (計 4 辺) の縦の「線分」付近で高い。ついで、その両隣の 5員環の底辺付近で高い。さらに、5員環の隣の 6員環の 1 辺付近で高い。そのため、2 個の 5員環上、左から右へ繋がる「縞」状の領域で高い。この縞は、これに垂直な、6 本の「線分」から成る。「線分」間の距離は 6員環のサイズ程度、すなわち、ボンド長の $\sqrt{3}$ 倍程度である。電荷密度は、さらに、中央の 2 個の 5員環を結ぶボンドから上下方向に離れた、第 3 近接 6員環のボンド付近でも高い。ついで、これから弧状に湾曲するように離れた、両隣の 6員環のボンド上で高い、云々。こうして、図 4.5 (c) は 3 本の「縞」から成り、その内の一つは 2 個の 5員環上にある。この「縞」の幅は 6員環のサイズ程度である。

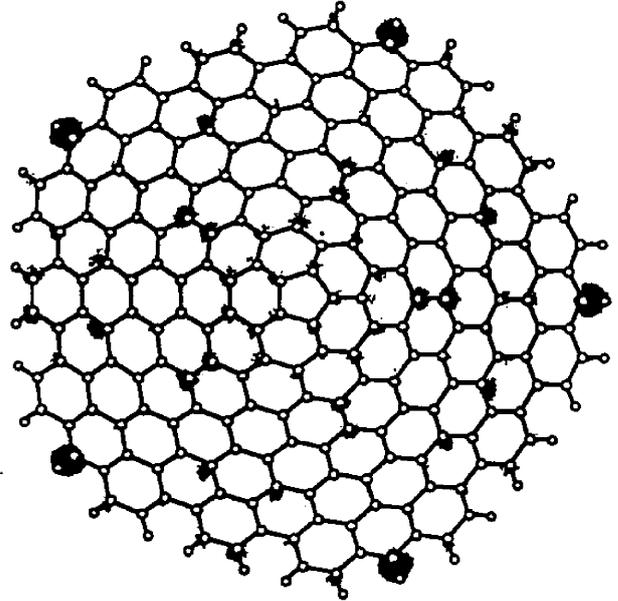
図 4.5 (d) の電荷密度は、2 個の 5員環の中央のボンド上で高い、ついで、上下方向に離れた隣接する 6員環の間のボンド上で高い、云々。こうして、上から下へ続く広い直線的な「縞」状の領域で高い。この「縞」の幅は、6員環 3 個分程である。この「縞」はこれに垂直な一連の「線分」から成る。「線分」間の距離は、6員環のサイズ程度である。

このように、電荷密度の「縞」の数と方向がエネルギー準位に依存することは、第 3.3 節で述べた $Si(001)2 \times 1$ 表面上の C_{60} 分子の電子状態と比較すると面白い。この第 4.2 節の「線分」は第 3.3 節の「縞」に対応するので、両者の電子状態は互いに酷似していることが分かる。なお、橋詰ら [8] の $C_{60}/Si(001)2 \times 1$ の STM 像は、下地の Si ダイマー列に平行な 3 本の「縞」、

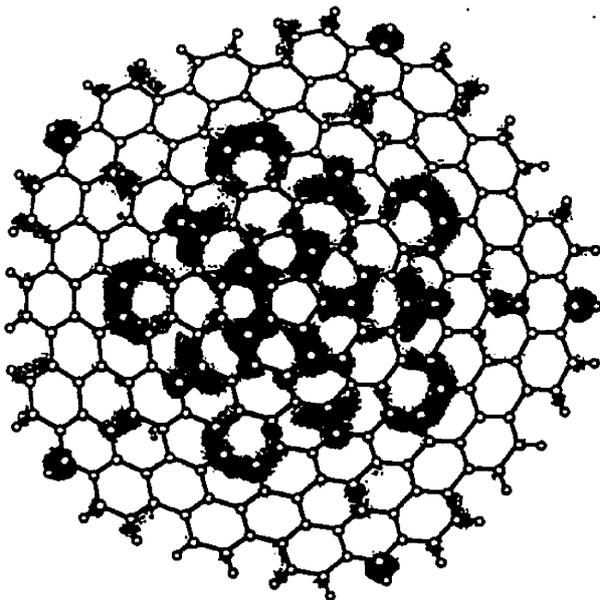
(a) 8 HOMO ($F=0$)



(b) 6 LUMO ($F=0$)



(c) 8 HOMO ($F<0$)



(d) 6 LUMO ($F>0$)

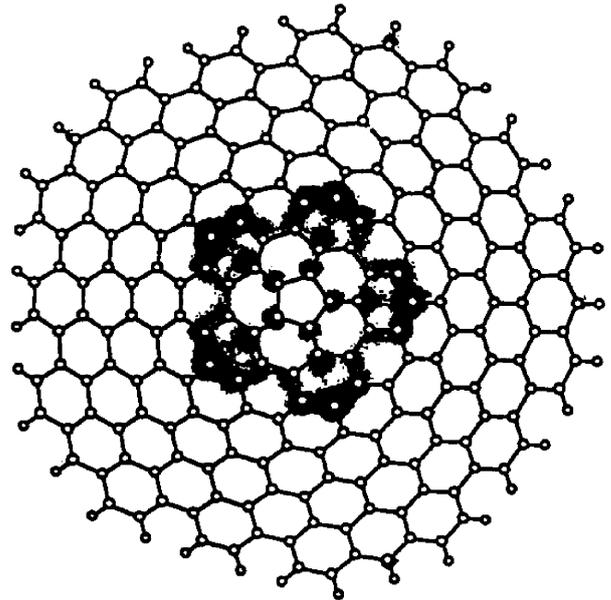


図 4.2: 5 員環 1 個の HOMO、LUMO の電荷分布

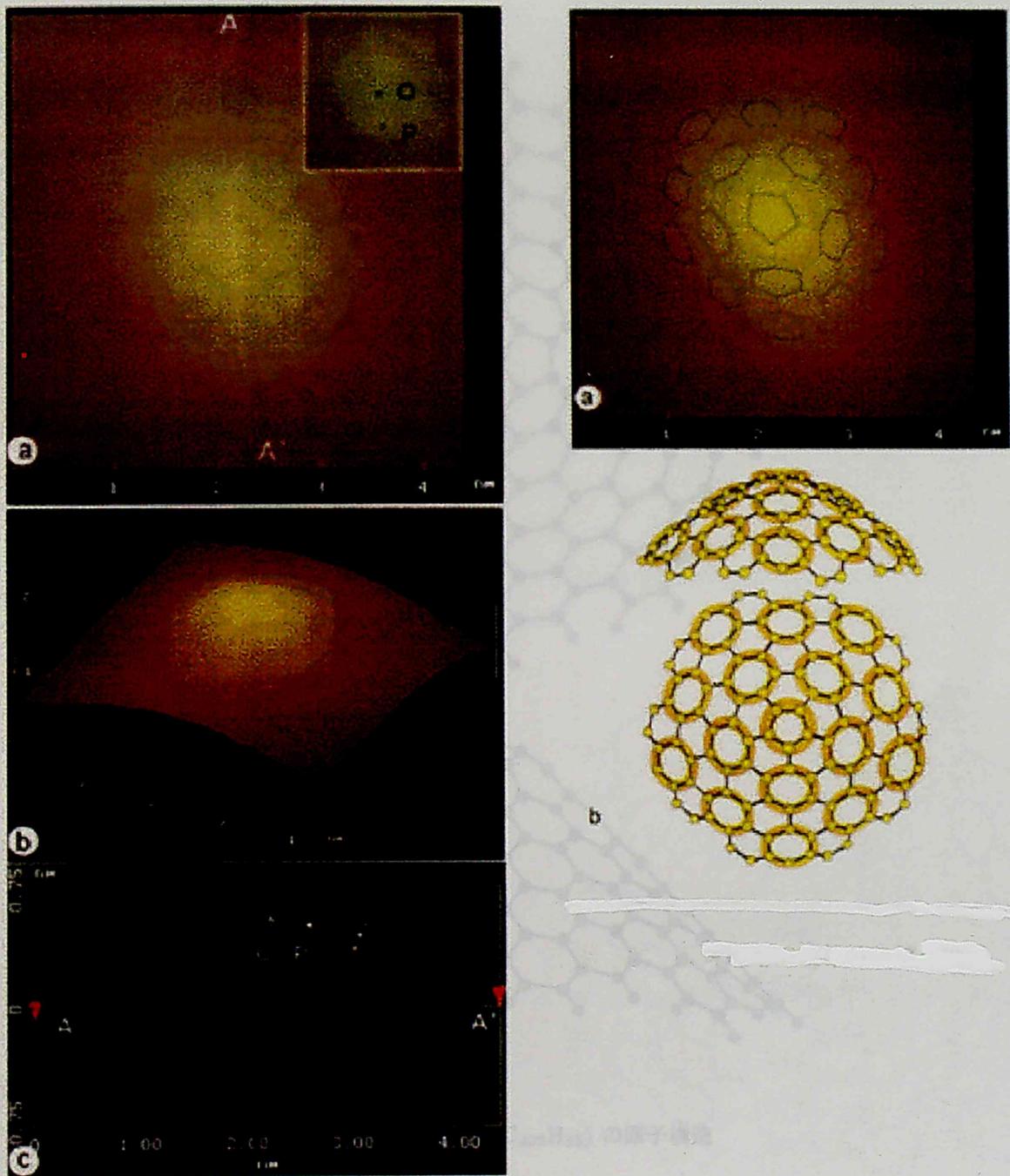


図 4.3: 5 角形不純物錐体の STM 像

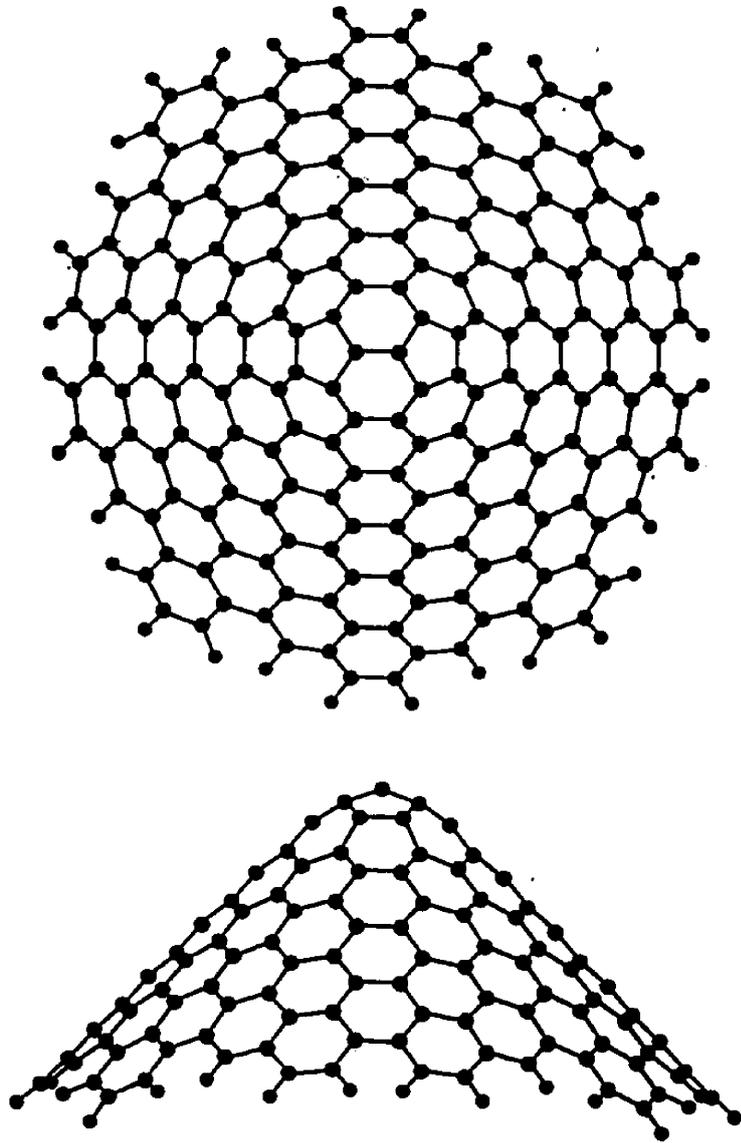
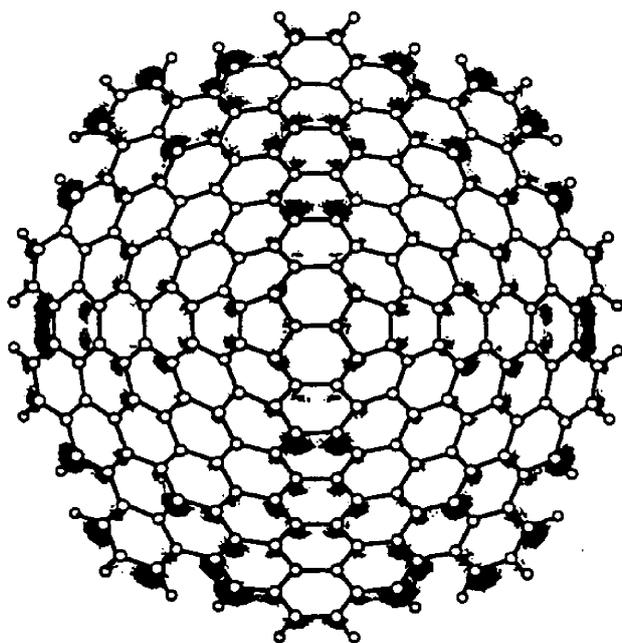
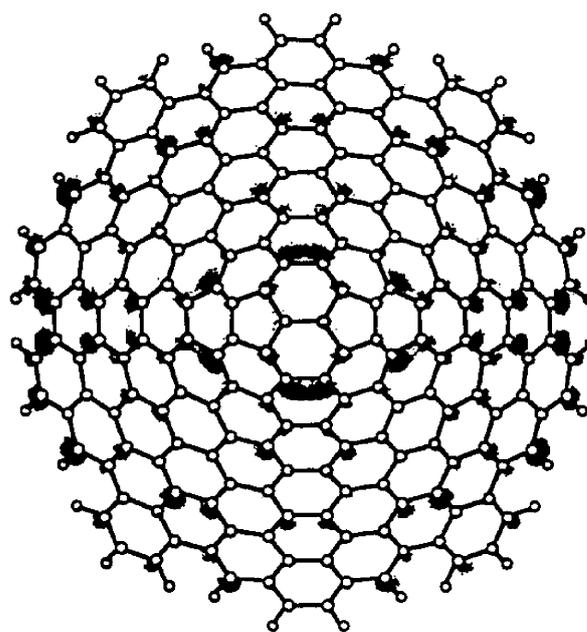


図 4.4: 5員環 2 個 ($C_{202}H_{32}$) の原子構造

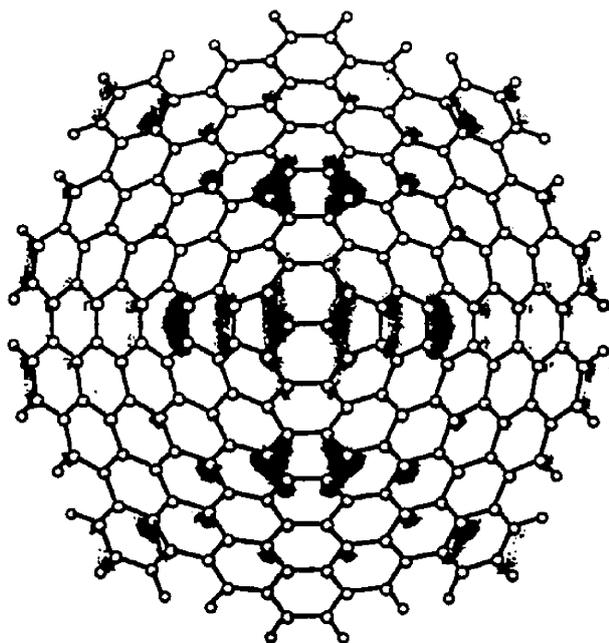
(a) 4 HOMO (F=0)



(b) 5 LUMO (F=0)



(c) non-degenerate level (F=0)



(d) nearly degenerate levels (F=0)

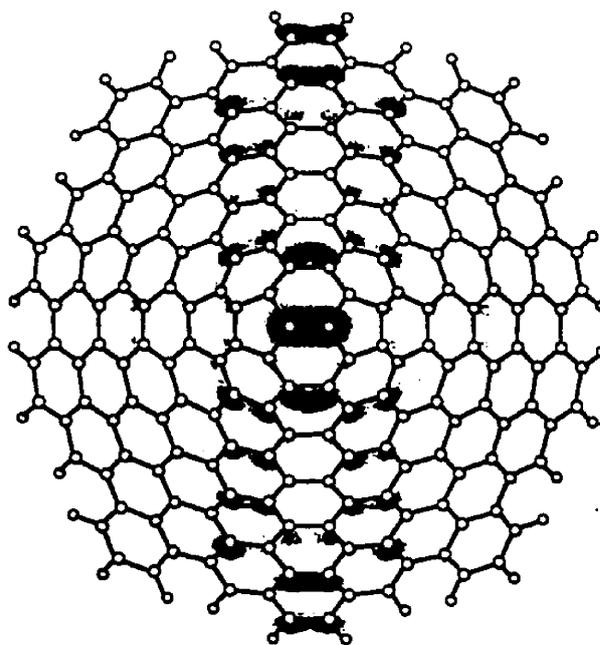


図 4.5: 5員環 2個の HOMO、LUMO の電荷分布

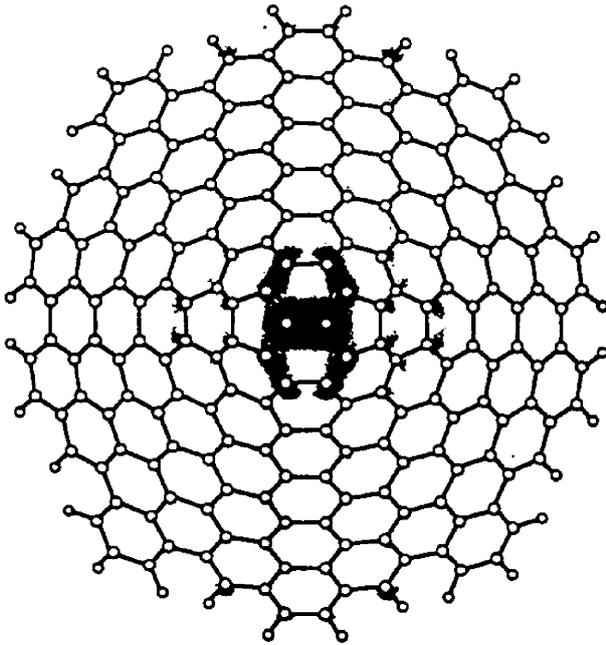
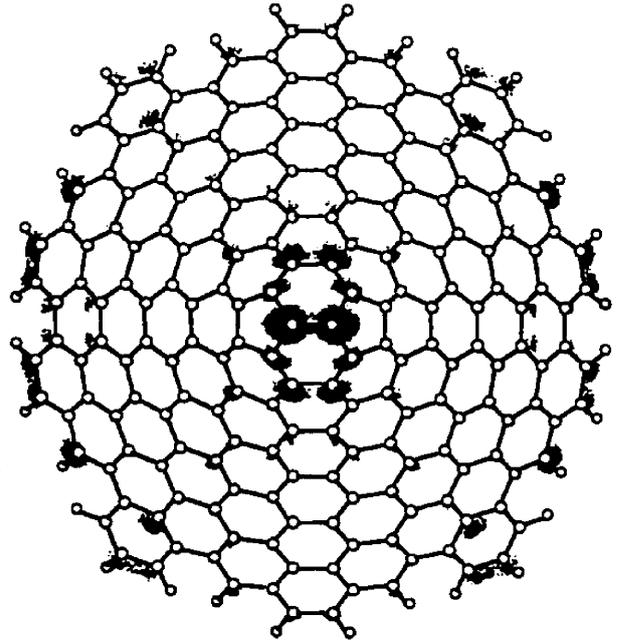
(e) 3 HOMO ($F < 0$)(f) 3 LUMO ($F > 0$)

図 4.6: 5員環2個の HOMO、LUMO の電荷分布 : つづき

すなわち、2個の5員環をつなぐ中央のボンドに平行方向に、見えることに注意されたい。

4.3 5員環3個の系

図 4.7 に示す、不純物5員環を3個もつ錐体 $C_{231}H_{27}$ の電子状態を計算する。[17] 対称性は C_{3v} である。錐面は水平面に対して約 60° の角度をなす。これは、刃 sword 型と呼ばれる3回対称の比較的大きな半径をもつ(6個の5員環からなる)カーボンナノチューブの尖端付近の構造によく似ていることに注意されたい。

13本の HOMO、11本の LUMO の電荷密度を、それぞれ、図 4.8 (a)、(b) に示す。図 4.8 (c)、(d) は、それぞれ、電場をかけた場合である。図 4.8 (a) は、3個の5員環の底辺上、および、2個の5員環に挟まれた6員環上で高いので、3回対称のドーナツ型になる。さらに、5員環の頂点方向、すなわち、左、右上、右下方向にもかなり高い。これら3方向以外の他の領域でも少なからずある。電場をかけた図 4.8 (c) では、電荷密度は中心部分に集中する。電場がないときにも中心部分で電荷密度が高いことは、第3.3節で述べた $C_{60}/Si(001)2 \times 1$ の系と酷似している。[4] 図 4.8 (b) は3個の5員環の周りの電荷密度が高く、3つ葉のクローバ型である。これも $C_{60}/Si(001)2 \times 1$ の系と酷似している。なお、前にも述べたように、 $C_{60}/Cu(111)$ 系では、サンプルバイアスが正のとき3回対称のドーナツ型、負のとき3つ葉のクローバ型の STM 像が得られていたことに注意されたい。[5]

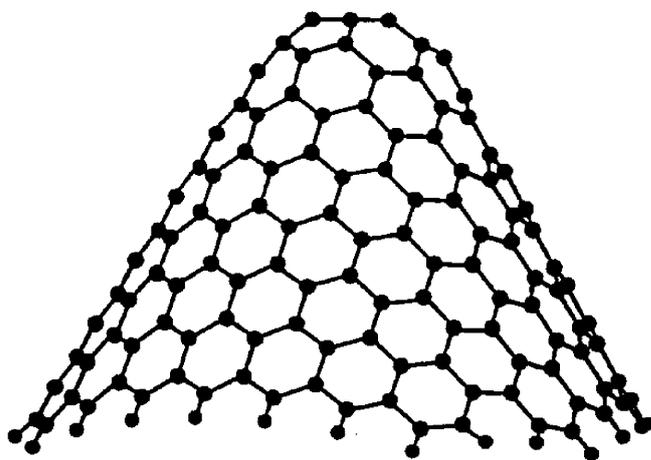
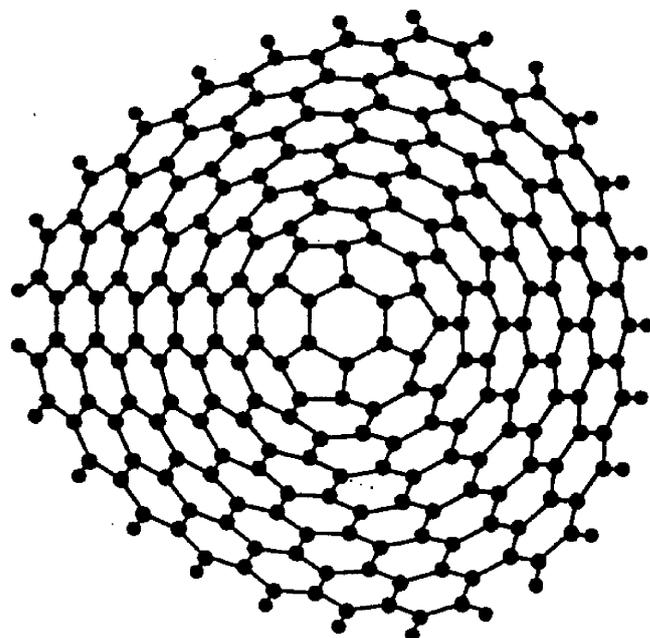
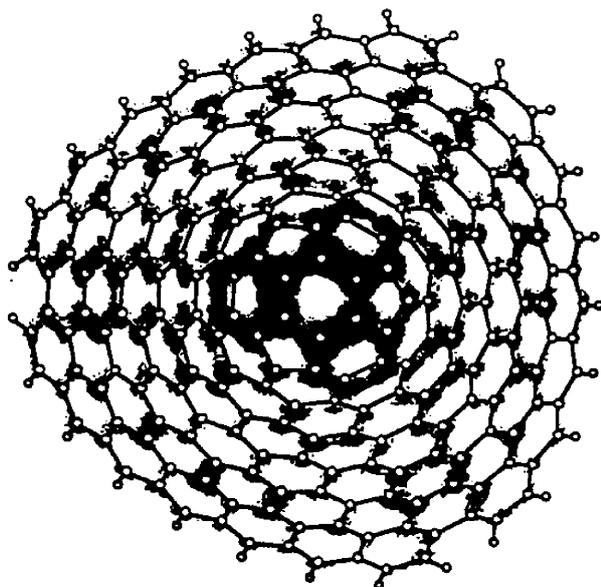
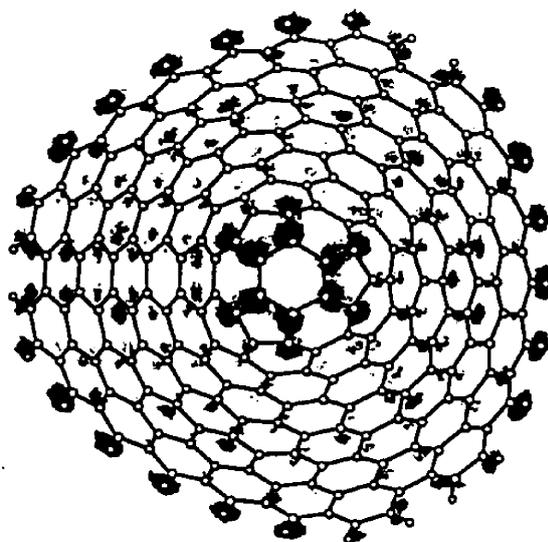


図 4.7: 5員環3個 (C₂₃₁H₂₇) の原子構造

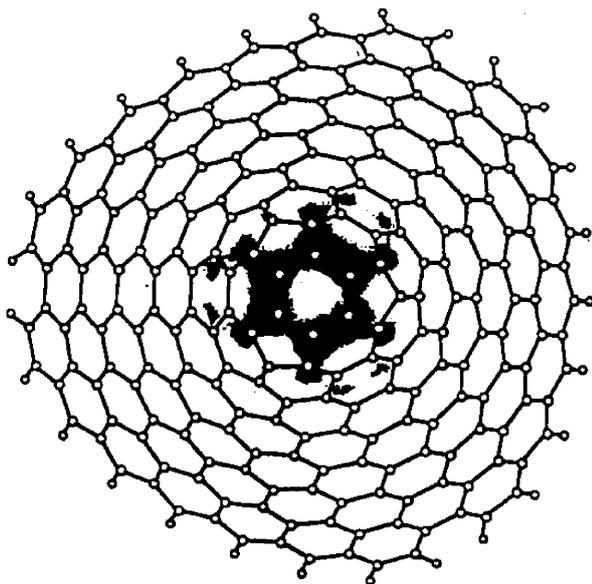
(a) 13 HOMO ($F=0$)



(b) 11 LUMO ($F=0$)



(c) 6 HOMO ($F<0$)



(d) 6 LUMO ($F>0$)

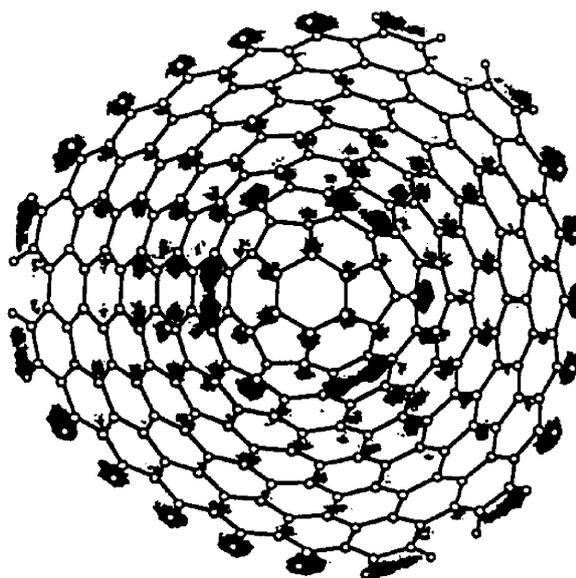


図 4.8: 5員環3個の HOMO、LUMO の電荷分布

4.4 5員環6個の系

オイラーの定理により、5員環が12個あると籠状になって空間が閉じること、6個あると半空間が閉じるとは、よく知られている。5員環12個の系は各種のフラーレン分子であり、5員環6個の系はカーボンナノチューブの先端付近の構造体である。後者の系は、5員環の配置により、いくつかのグループに分けることができる。まず、6個の5員環が6回対称に配置して互いの間隔が大きいときは、6個の5員環の内部領域はかなり平面的になり、この“平面”はチューブの中心軸に対して垂直になる。3回対称に配置すると、いわゆる、刃 sword 型のチューブになる。対称性が比較的高いものでは、これらの他に、次の5回対称のものがある。

われわれは、中心に5員環が1個あり、周囲に5員環が5個ある5回対称のカーボンナノチューブ先端を考える。これはさらに、 C_{60} のように5員環の頂点同士が向かい合う場合と、辺同士が向かい合う場合に分けられる。チューブの他端は、前者が arm-chair 型、後者が zig-zag 型になる。[18]

この節では、arm-chair 型、zig-zag 型双方の単層、多層チューブについて、原子構造とその電子状態を求め、最近の電界放射 FEM 像 [19] [20] と比較・議論することを試みる。

4.4.1 arm-chair 型カーボンナノチューブ

単層 前節までに取り扱った C_{60} のように5員環の頂点同士が向かい合うときは、チューブの他端は arm-chair 型になる。2つの5員環の頂点同士の間に1辺のみで6員環を挟まない、最も細いチューブの半径は C_{60} と同じ約 3.43 Å である。次に大きなチューブは、2つの5員環の頂点同士の間に6員環1個と2辺を挟むものである、云々。こうして、5員環の頂点同士の間に $n = 0, 1, 2, \dots$ 個の6員環を挟むチューブを得る。

図 4.9 は最も細い $n = 0$ の arm-chair 型チューブ $C_{190}H_{10}$ を示す。図は、チューブの先端付近の原子構造は C_{60} の半球部分であり、チューブのバルク部分はかなり滑らかな円筒状であることを示している。チューブの半径は約 3.39 Å である。図 4.10 は次に細い $n = 1$ のチューブ $C_{430}H_{20}$ を示す。バルク部分はやはり円筒状であるが、先端部3個の5員環に挟まれた表面は丸みが少し減少する。チューブの半径は約 6.78 Å である。チューブの半径は、一般に、おおよそ $3.39 \times (n + 1)$ Å で与えられる。

多層 3番目に細い arm-chair 型チューブ $C_{720}H_{30}$ を得て、これら3本のチューブで、6個の5員環が放射状に揃うように配置した多層チューブ $C_{1340}H_{60}$ を、図 4.11、4.12 に示した。チューブ間の間隔 3.39 Å は、グラファイトの面間隔 3.35 Å にほぼ等しい。

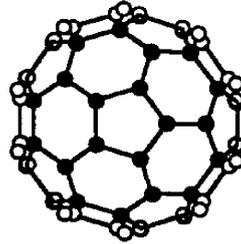
なお、これら arm-chair 型チューブの電子状態についての記述は、紙数の関係で省略する。

4.4.2 zig-zag 型カーボンナノチューブ

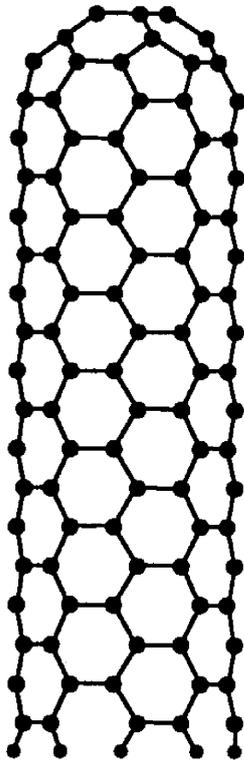
単層 先に述べたように、2つの5員環の辺同士が向かい合うときは、チューブの他端は zig-zag 型になる。われわれは、5員環の辺同士の間に6員環を $n = 0, 1, 2, \dots$ 個挟むチューブを得る。チューブの半径は、一般に、おおよそ $1.96 \times (n + 1)$ Å で与えられる。すなわち、6員環を挟まない ($n=0$) 最も細いチューブの半径は 1.96 Å である。ただし、図には示さないが、この先端部分では6個の5員環が互いに接しているため、非常に歪みが大きい。図 4.13 は次に細い ($n=1$)

Arm Chair

(a)



(b)



(c)

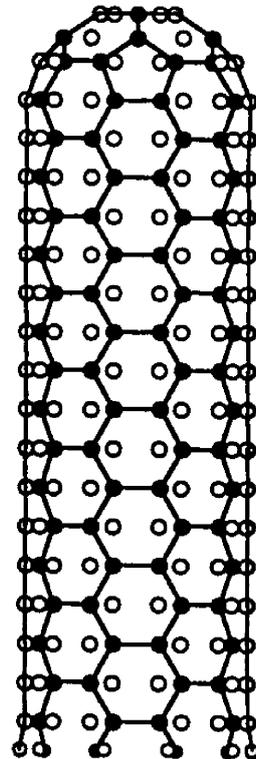


図 4.9: arm-chair 型単層カーボンナノチューブ ($C_{190}H_{10}$) の原子構造。黒丸は視線手前側、白丸は遠方の原子を示す。小さな丸はターミネイトした H 原子である。

Arm Chair

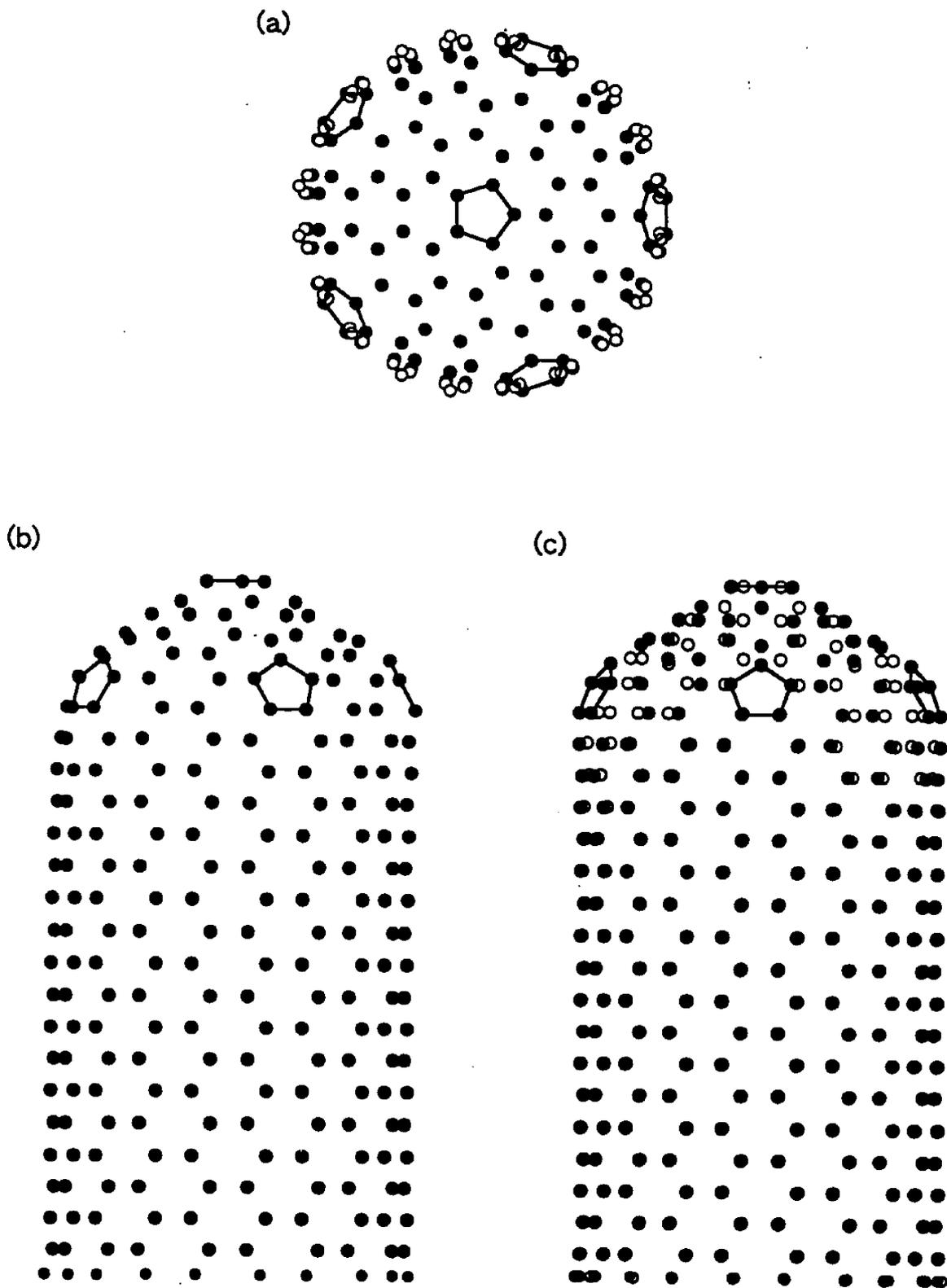


図 4.10: arm-chair 型単層カーボンナノチューブ ($C_{430}H_{20}$) の原子構造

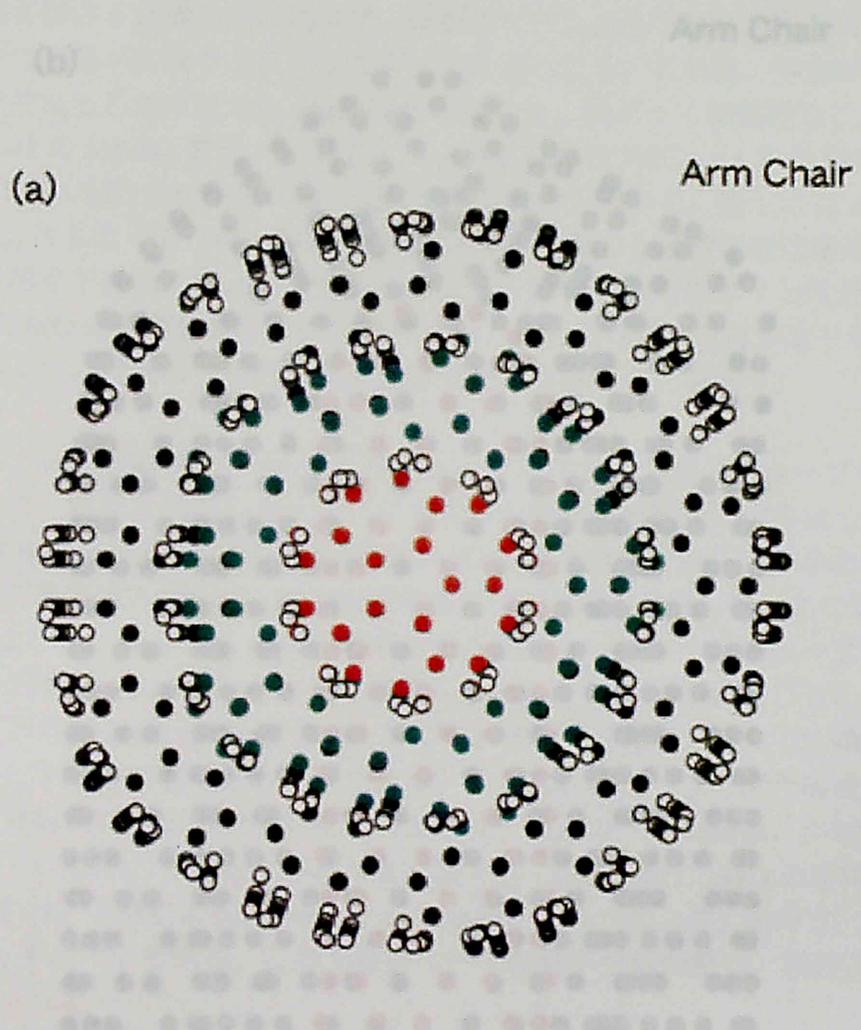


図 4.11: arm-chair 型 3 層カーボンナノチューブ ($C_{1340}H_{60}$) の原子構造 (a)

図 4.12: arm-chair 型 3 層カーボンナノチューブ ($C_{1340}H_{60}$) の原子構造 (b)

のチューブ $C_{220}H_{10}$ を示す。現実の zig-zag 型チューブとしては、このチューブが最も細いものであると思われる。このチューブの半径 3.92 \AA は、 C_{60} の 3.43 \AA より少し大きい。このチューブのバルク部分は、立面図 (b)、(c) から分かるように、arm-chair 型に比べると歪みが大きい。先端部分はかなり丸っこいが、先端部分の歪みも少なからずある。次項に示す多層チューブ形成の観点から、 $n=2$ のチューブについての記述をスキップする。図 4.14 は、 $n=3$ のチューブ $C_{520}H_{20}$ を示す。バルク部分は、 $n=1$ のチューブ (図 4.13) に比べて、かなり滑らかな円筒型である。平面図 (a) から分かるように、先端部分は半球状ではなく、丸みを帯びたピラミッド状のペンタゴンのようである。立面図 (b) は左上の 5 員環部分が尖っていることを示す。したがって、先端部 3 個の 5 員環の内部領域は、球面状というよりもむしろ平面状である。このことは、チューブの半径が大きくなるにしたがって顕著になる。これは、半径が大きくなっても先端部分が比較的丸っこかった arm-chair 型とは異なる、際だって特徴的なことである。

図 4.15 は、 $n=1$ の zig-zag 型チューブ $C_{220}H_{10}$ の 8 本の HOMO、11 本の LUMO の電荷分布を示す。HOMO、LUMO 共に互いによく似た電荷分布をしている。図 4.16 は $n=3$ の zig-zag 型チューブ $C_{520}H_{20}$ の 5 本の HOMO の電荷分布を示す。中心の 5 員環付近は電荷分布が低く、周囲の 5 個の 5 員環直下付近、および、中心 5 員環からいわゆる $\sqrt{3}$ サイト付近で、電荷分布が高い。3 本の LUMO の電荷分布を示した図 4.17 は、中心の 5 員環ではかなり低く、 $\sqrt{3}$ サイトで高いこと、および、周囲の 5 員環の底辺部分でかなり高いことを示す。

多層 図 4.18 は、 $n=1$ および 3 の zig-zag 型チューブでできる 2 層のチューブ $C_{740}H_{30}$ を示す。ここでわれわれは、外側と内側のチューブの 6 個の 5 員環が放射状に揃うように配置した。図 4.19 はこの 2 層 zig-zag チューブの 17 本の HOMO の電荷分布を示す。中心および周囲の計 6 個の 5 員環付近で電荷分布が高く、その他の領域では殆ど無いに等しい。この電荷分布は、畑、斉藤ら [19]、および、大島ら [20] によって最近得られたカーボンナノチューブ (束) の電界放射 FEM 像をよく再現する。ここでとくに強調したいことは、 $n=1$ および 3 の単層チューブでは (そして実はその次に太い $n=5$ のチューブでも) 再現できなかった FEM 像を、 $n=1$ と 3 のチューブで 2 層にすると再現できることである。これは、チューブの原子構造の特徴について述べたように、放射状に配置された 5 員環同士の原子構造の「相関関係」が電子状態に決定的な効果を及ぼしているためであると思われる。図 4.19 は 12 本の LUMO の電荷分布を示す。

さらにわれわれは、3 番目に細い $n=5$ の zig-zag 型チューブ $C_{900}H_{30}$ を得て、図 4.21、4.22 に示す 3 層 zig-zag チューブを得る。この 3 層チューブの電子状態計算は、現在進行中である。

こうして、カーボンナノチューブの電子状態については、先端付近の原子構造を取り入れた計算が重要であることが分かった。

A 電界放射の解析的理論

まず、電界放射の理論として有名な Fowler-Nordheim の式 [21] を conventional な方法で導く。この式は、1 次元系でのものである。次に、3 次元系に拡張することを念頭において、Schrödinger 方程式を解析的に解いて、トンネル確率を求める。次に、微小結晶や超微粒子など実際の実験系を念頭において、伝導性の回転楕円体からの電界放射の理論への拡張を試みる。

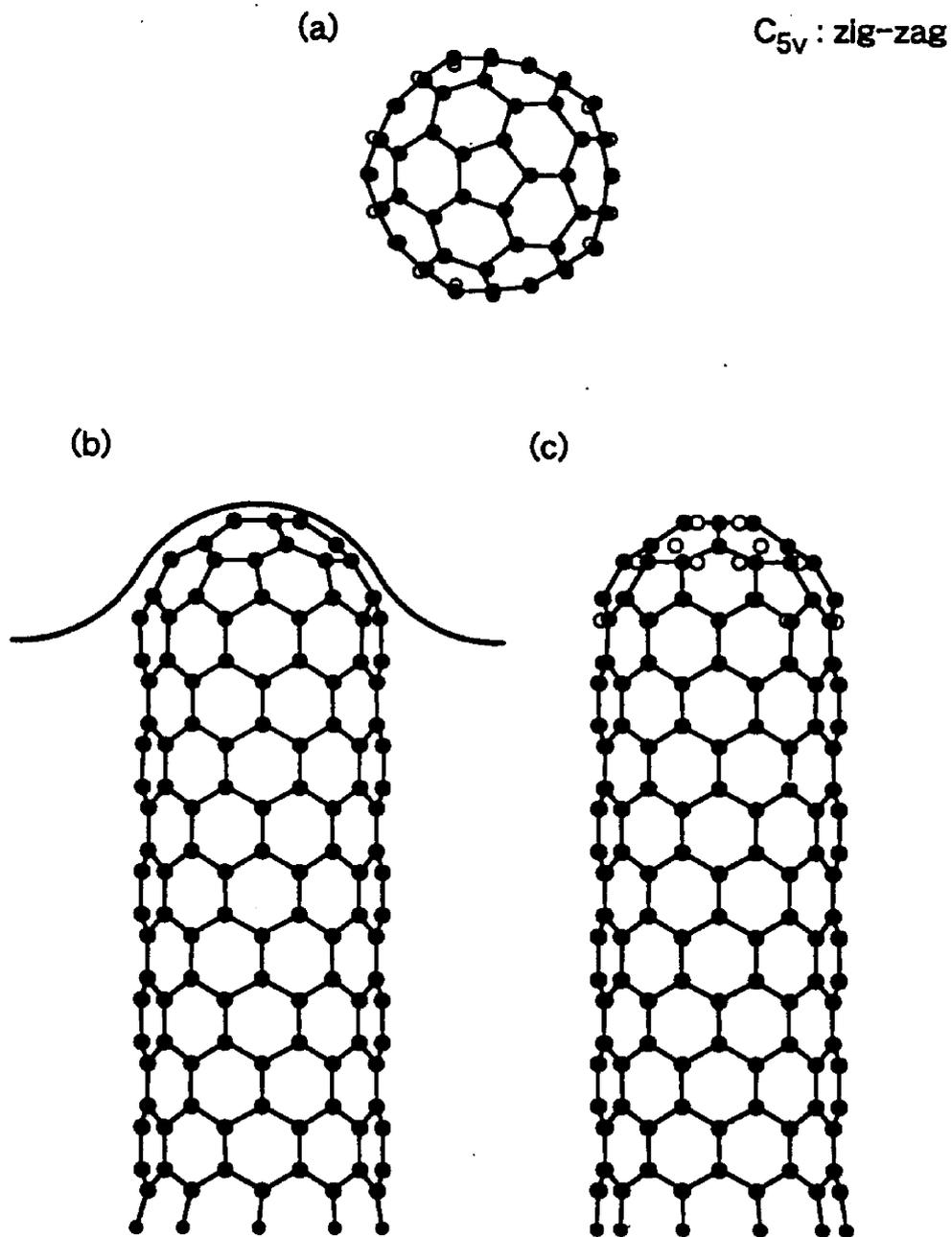


図 4.13: zig-zag 型単層カーボンナノチューブ ($C_{220}H_{10}$) の原子構造

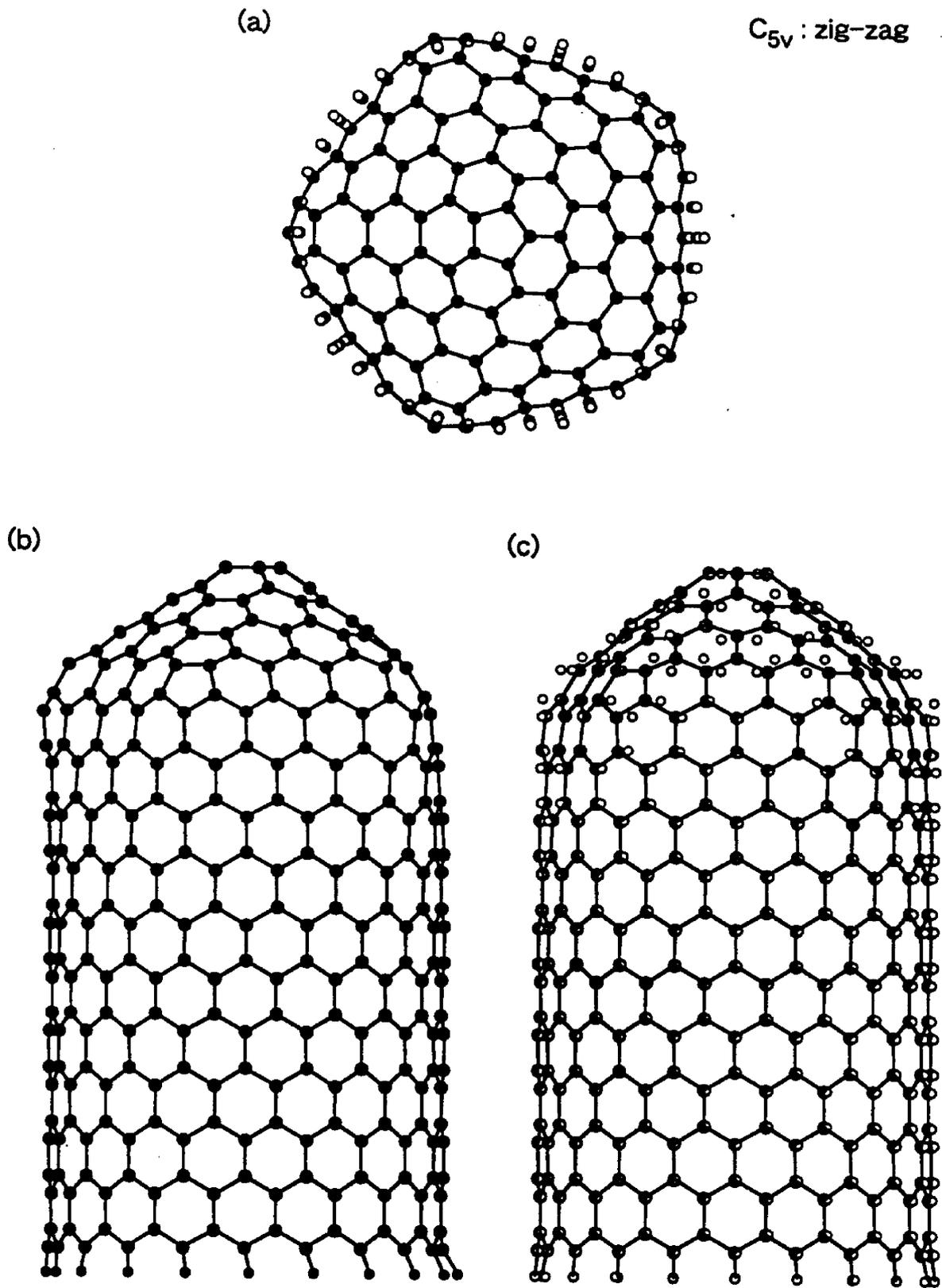
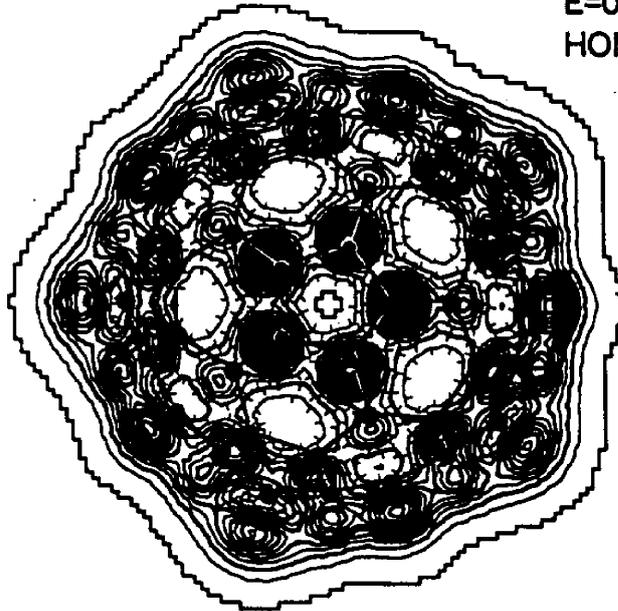


図 4.14: zig-zag 型単層カーボンナノチューブ ($C_{520}H_{20}$) の原子構造

Zig-Zag
Single Tube
E=0
HOMO1



LUMO2

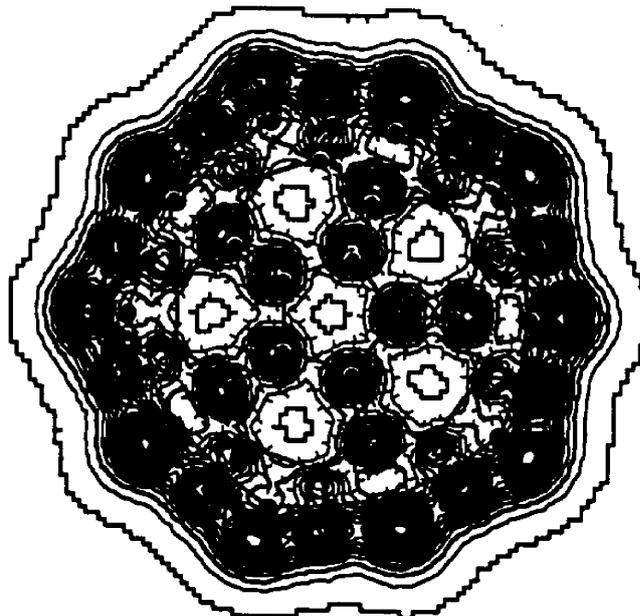


図 4.15: zig-zag 型単層カーボンナノチューブ ($C_{220}H_{10}$) の HOMO、LUMO の電荷分布 (a) 8HOMO、(b) 11LUMO

Zig-Zag
Single Tube : $C_{520}H_{20}$
E=0 : 5 HOMO

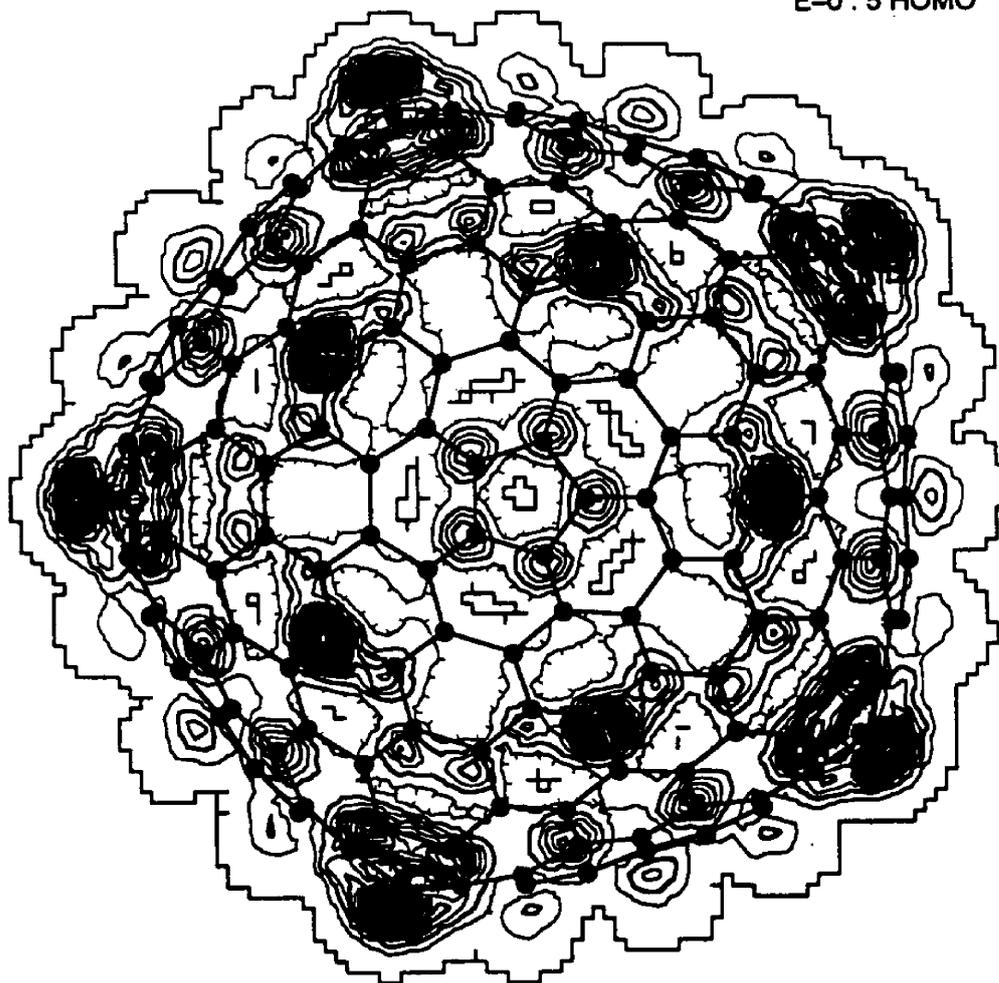


図 4.16: zig-zag 型単層カーボンナノチューブ ($C_{520}H_{20}$) の 5HOMO の電荷分布

Zig-Zag
Single Tube : $C_{520}H_{20}$
 $E=0$: 4 LUMO

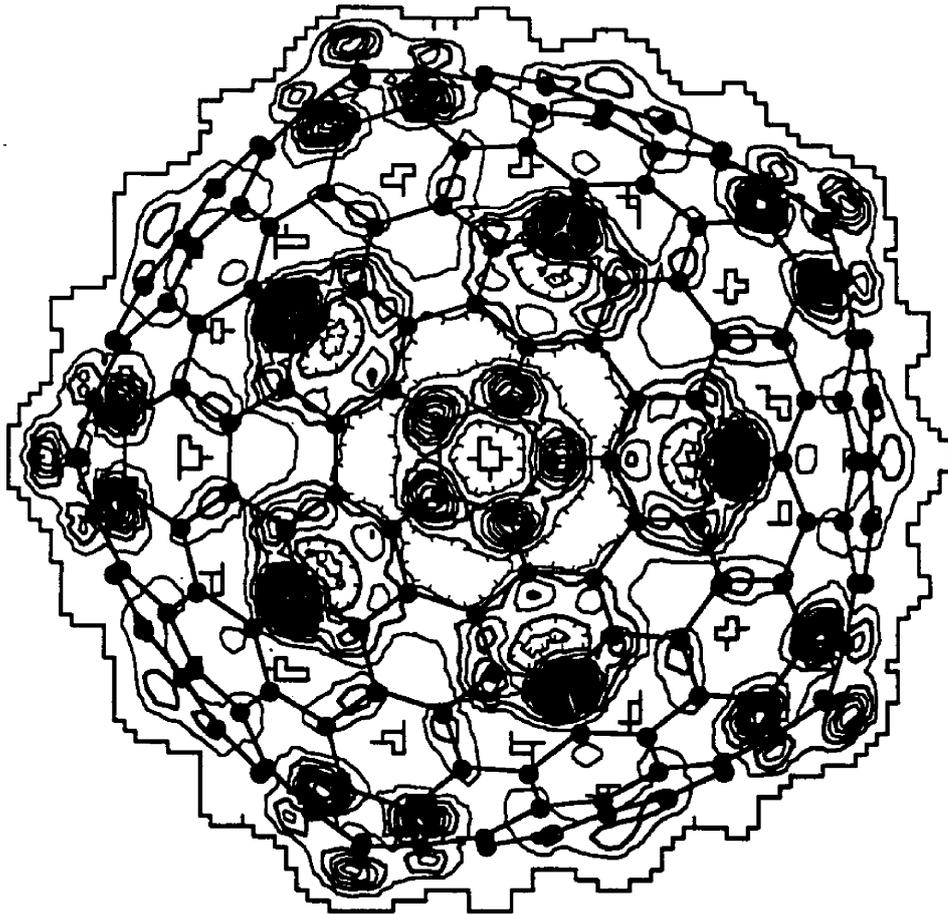


図 4.17: zig-zag 型単層カーボンナノチューブ ($C_{520}H_{20}$) の 3LUMO の電荷分布

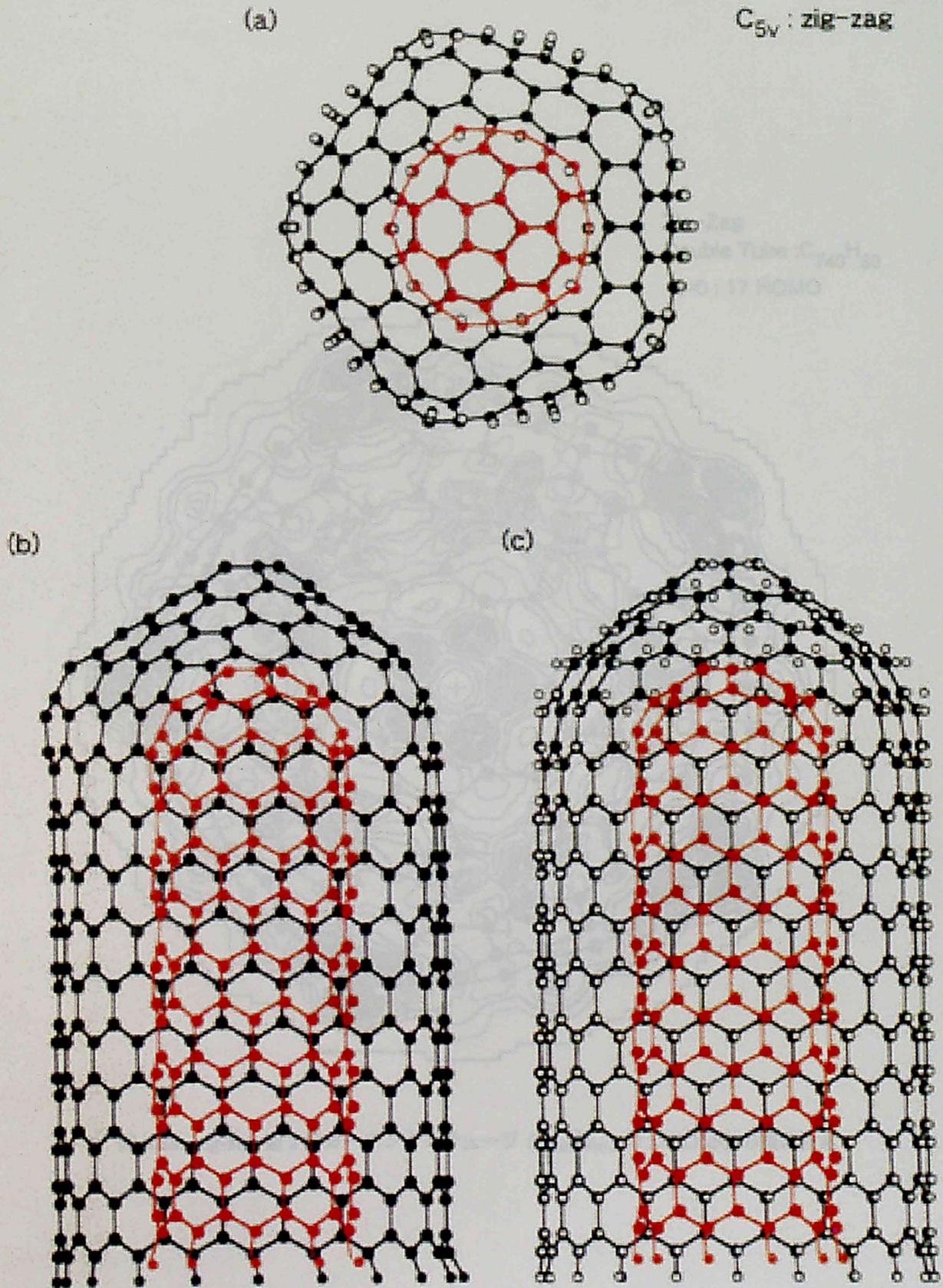


図 4.18: zig-zag 型 2 層カーボンナノチューブ ($C_{740}H_{30}$) の原子構造

Zig-Zag
Double Tube : $C_{740}H_{30}$
E=0 : 17 HOMO

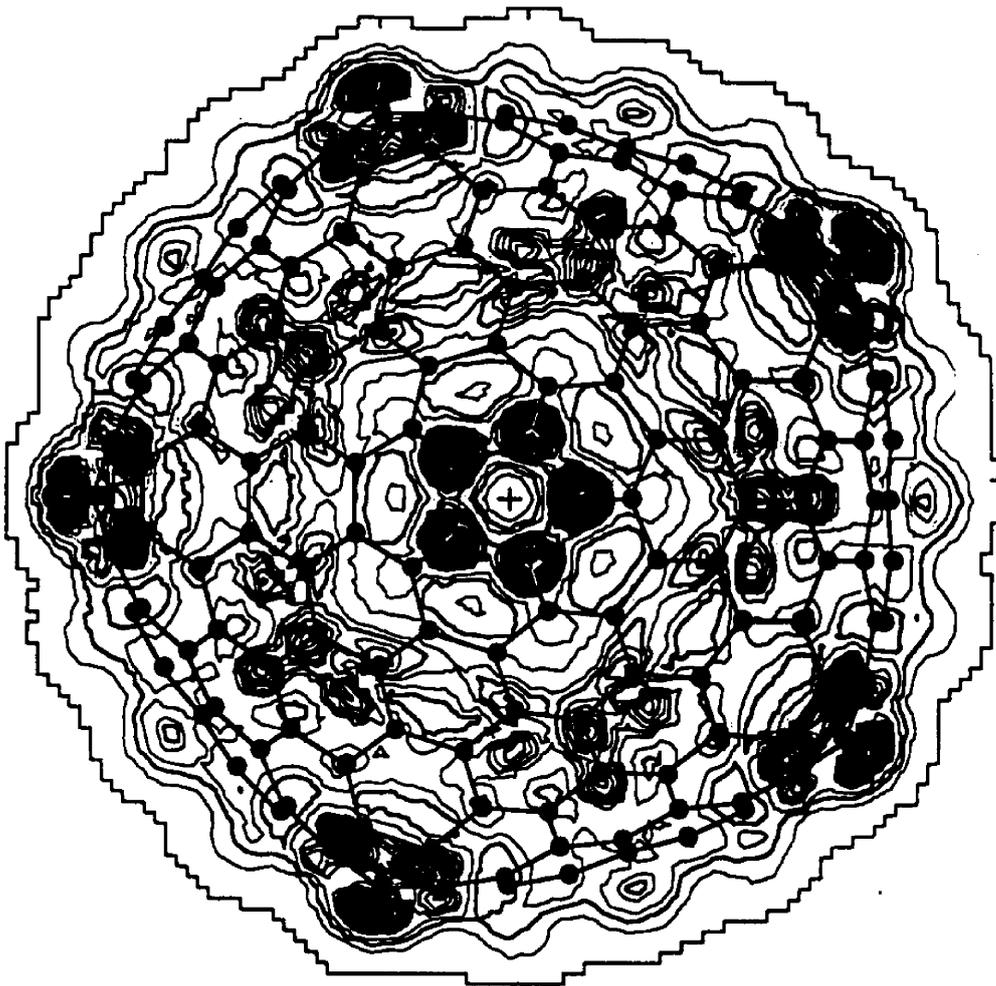


図 4.19: zig-zag 型 2 層カーボンナノチューブ ($C_{740}H_{30}$) の 17HOMO の電荷分布

Zig-Zag
Double Tube : $C_{740}H_{30}$
 $E=0$: 15 LUMO

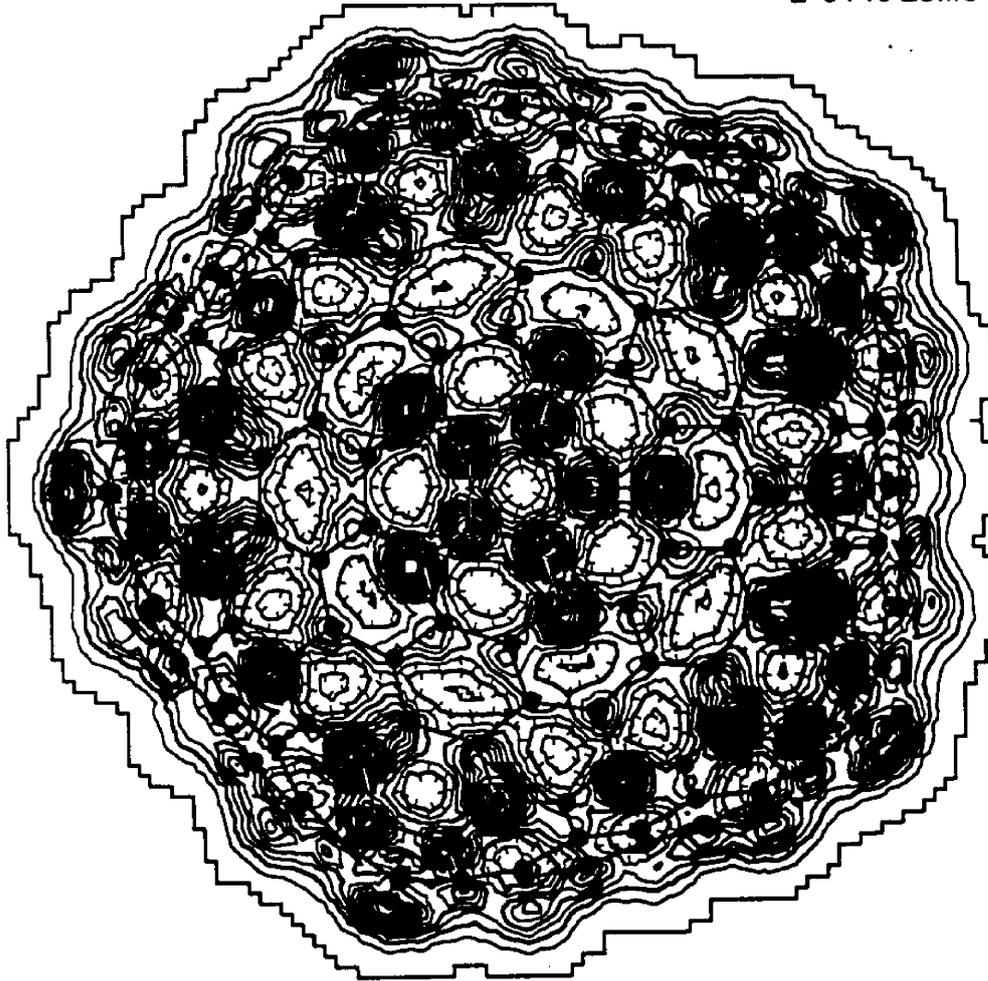


図 4.20: zig-zag 型 2 層カーボンナノチューブ ($C_{740}H_{30}$) の 12LUMO の電荷分布

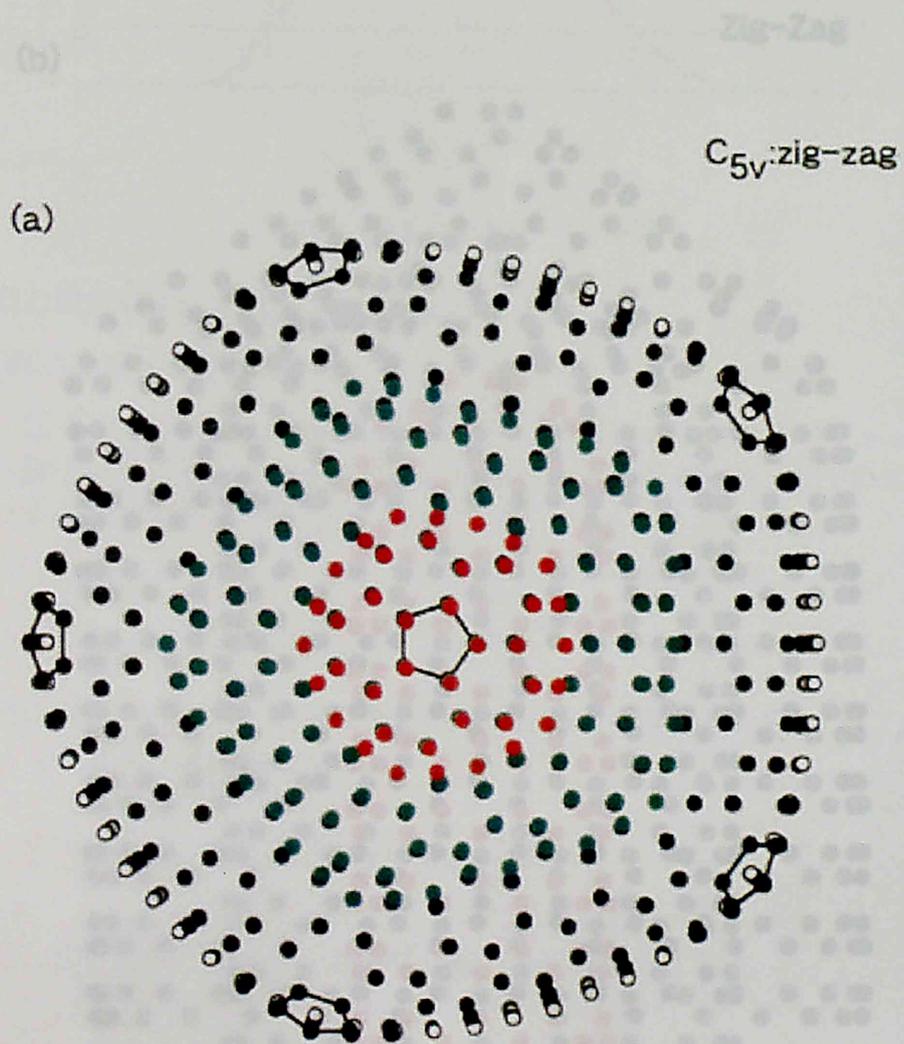
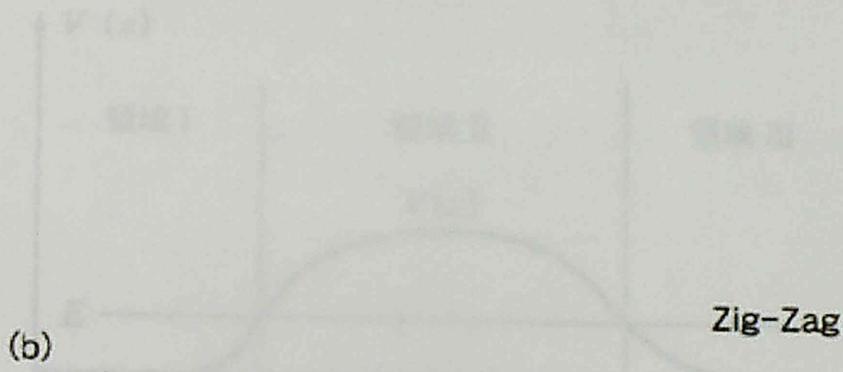


図 4.21: zig-zag 型 3 層カーボンナノチューブ ($C_{1640}H_{60}$) の原子構造 (a)

図 4.22: zig-zag 型 3 層カーボンナノチューブ ($C_{1560}H_{60}$) の原子構造 (b)



(b)

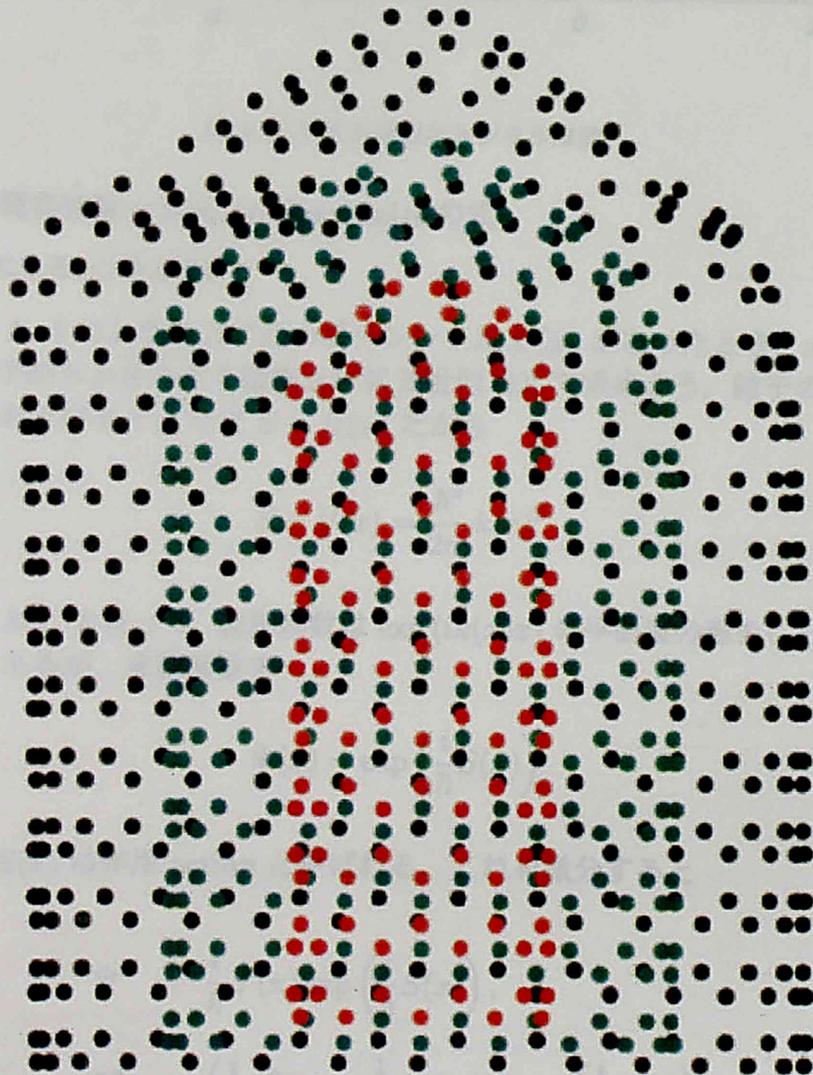


図 4.22: zig-zag 型 3 層カーボンナノチューブ ($C_{1640}H_{60}$) の原子構造 (b)

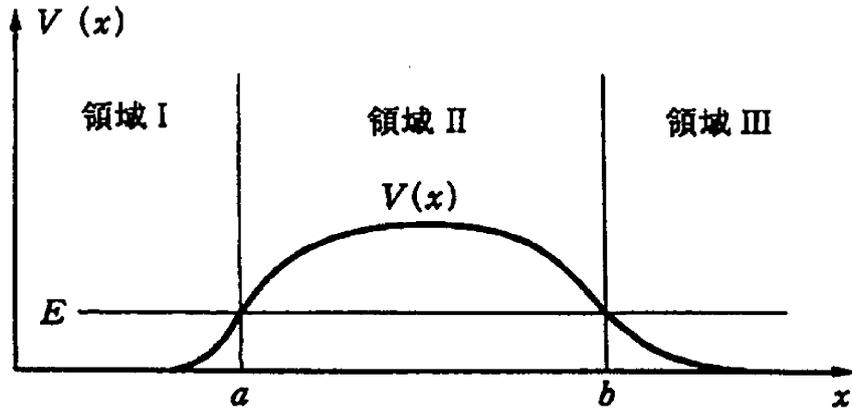


図 A.1: WKB 近似のトンネル障壁

A.1 1次元系の電界放射—Fowler-Nordheimの式

A.1.1 WKB 近似によるトンネル確率

1次元系で、図 A. 1 のような上に凸のポテンシャル $U(x)$ があつたとき、 $x < a$ の左側から $b < x$ の右側へ粒子がトンネルする確率を WKB 近似 [22] で求めよう。粒子のエネルギーを E とすると、 $x < a$ および $b < x$ では $E > U(x)$ だから

$$E - U(x) = \frac{\hbar^2}{2m} k(x)^2 \quad (\text{A.1})$$

で定義した実数の $k(x)$ を使って、波動関数は $\exp(ik(x)x)$ の平面波の形をしている。 $a < x < b$ では $E < U(x)$ であるが、波動関数を

$$\Psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right) \quad (\text{A.2})$$

の形に求めよう。 $S(x)$ は作用 action と呼ばれる。これを微分すると

$$\Psi' = \frac{i}{\hbar} S'(x) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right),$$

$$\Psi'' = \left(\frac{i}{\hbar} S''(x) - \frac{1}{\hbar^2} [S'(x)]^2\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right)$$

だから、Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi'' = (E - U(x)) \Psi \quad (\text{A.3})$$

は

$$(S')^2 - i\hbar S'' = 2m(E - U(x)) \quad (\text{A.4})$$

となる。ここで、ポテンシャルの変化が小さな場合を考えよう。 $U(x) = \text{const}$ なら $S = \text{const} \times x$ であり、 $S'' = 0$ だから (A.4) の左辺第 2 項は無視できる。したがって、

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dx} &= \pm i\sqrt{2m(U(x) - E)}, \\ S(x) &= \pm i \int^x \sqrt{2m(U(x) - E)} dx, \\ \Psi(x) &= \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int^x \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

である。ただし、(A.5) では、 $x \rightarrow \infty$ で decay する解を求めた。したがって、透過確率は次のように表される。

$$P(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right). \quad (\text{A.6})$$

A.1.2 電界放射の近似理論

金属表面からの電界放射を考えよう [23]。図 A. 2 は、金属表面に高電界をかけたときのポテンシャルを模式的に示したものである。金属表面に垂直方向に x 軸をとると、金属内部の $x < 0$ ではフェルミエネルギー E_f まで電子が占有している。この E_f は真空のエネルギーから仕事関数 Φ だけ低い。金属を負にして高電場 F をかけると、 $x > 0$ の真空側ではポテンシャルは

$$U(x) = \Phi + E_f - eFx \quad (\text{A.7})$$

で与えられる。したがって、(A.6) から、エネルギー $E (< E_f)$ の電子がトンネル抜けする確率は

$$\begin{aligned} P(E) &= \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^{\ell} \sqrt{2meF} \sqrt{\ell - x} dx\right) \\ &= \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar eF} (\Phi + E_f - E)^{\frac{3}{2}}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

となる。ただし、トンネル障壁の厚さ ℓ は次のように与えられる。

$$\ell = \frac{\Phi + E_f - E}{eF}.$$

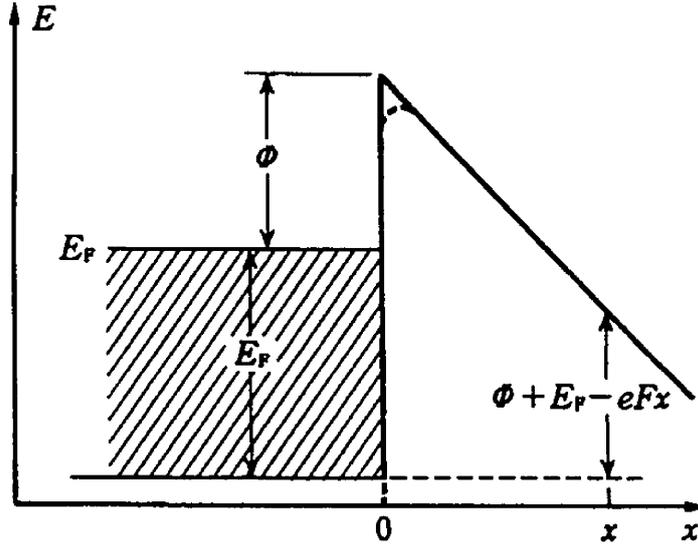


図 A.2: 電界放射における1電子ポテンシャル

トンネル電流の強度を求めよう。金属内部での電子は自由電子ガスのことはよく知られている。単位時間、単位面積あたりに、真空中に放出される電子数は、スピン多重度2を考慮して

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} f(\epsilon(\vec{k})) P(E) v \quad (\text{A.9})$$

である。ただし、 \vec{k} は電子の波数、 f はフェルミ分布関数、 $v (= p/m)$ は電子速度である。 \vec{k} 空間の極座標 (k, θ, φ) で $\vec{k} \parallel \vec{p}$ の電子のエネルギー E は

$$E = \frac{p^2}{2m} \equiv \epsilon \cos^2 \theta \quad \text{i.e.} \quad p = \sqrt{2m\epsilon} \cos \theta$$

と書ける。一方、

$$d^3 \vec{k} = k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \sin \theta d\theta d\varphi,$$

$$\int_0^\pi P(\epsilon \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta = 2 \int_0^\epsilon P(E) dE$$

だから

$$\begin{aligned} n &= \frac{2}{(2\pi)^3} 2 \frac{m}{\hbar^3} \int \epsilon d\epsilon f(\epsilon) P(\epsilon \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \int d\epsilon f(\epsilon) \int_0^\epsilon P(E) dE \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

となる。\$E\$ についての積分は、\$|E_f - E| \ll \Phi\$ だから積分の中をテーラー展開して

$$(\Phi + E_f - E)^{3/2} = \Phi^{3/2} + \frac{3}{2}\Phi^{1/2}(E_f - E) + \dots$$

$$n = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{eF}{\hbar\Phi^{1/2}} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3\hbar eF}\right) \int d\epsilon f(\epsilon) \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m}\Phi}{\hbar eF}(E_f - \epsilon)\right).$$

\$kT = 0\$ ではフェルミ分布関数 \$f\$ は \$E_f\$ にステップがあるから

$$n = \frac{e^2 F^2}{8\pi^2 \hbar \Phi} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3\hbar eF}\right) \quad (\text{A.11})$$

という簡単な式になる。電流密度 \$i = en\$ を極板間の電圧 \$V\$ で表すと

$$i = \frac{e^3 V^2}{8\pi^2 \hbar \Phi} \frac{1}{r_0^2} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}\Phi^{3/2}}{3\hbar eV} r_0\right) \quad (\text{A.12})$$

の Fowler-Nordheim の式 [21] を得る。ただし、(A.12) の \$r_0\$ は極板間の距離で

$$F = \frac{V}{r_0} \quad (\text{A.13})$$

である。この \$r_0\$ が、後で重要な役割を演ずる。

A.1.3 Schrödinger 方程式の解

この節では、3次元系への応用のためにWKB近似を使わないで、図A.2の系のトンネル確率(A.8)を解析的に求めよう。物理的直感からも \$x < 0\$ では平面波様の解、\$0 < x < \ell\$ では \$\exp\$ 的に decay する解、\$\ell < x\$ では平面波様な解になるはずである。\$0 < x\$ での Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + (\Phi + E_f - eFx)u = Eu \quad (\text{A.14})$$

の解析的な解 (Airy 関数) は、ランダウの量子力学の教科書 [24] に載っている。すなわち、

$$\begin{aligned} \xi &= \left(\frac{2meF}{\hbar^2}\right)^{1/3} \left(x - \frac{\Phi + E_f - E}{eF}\right) \\ &= \left(\frac{2meF}{\hbar^2}\right)^{1/3} (x - \ell) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

と変数変換すると、(A.14) は

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \xi u = 0 \quad (\text{A.16})$$

となる。 $x=0$ のときの ξ の値を ξ_0 とおくと、 $0 < x < \ell$ 、 $\ell < x$ は、それぞれ、 $\xi_0 > \xi > 0$ 、 $0 > \xi$ に対応する。式 (A.16) は

$$u = \xi^{1/2} f$$

とおくと

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{df}{d\xi} - \left(\xi + \frac{1}{4\xi^2} \right) f = 0 \quad (\text{A.17})$$

となる。ここで、

$$t = \frac{2}{3} \xi^{3/2} \quad (\text{A.18})$$

と変数変換すると

$$\frac{d}{d\xi} = \left(\frac{3}{2} t \right)^{1/3} \frac{d}{dt}$$

だから、(A.17) は

$$\frac{d^2 f}{dt^2} + \frac{1}{t} \frac{df}{dt} - \left(1 + \frac{(1/3)^2}{t^2} \right) f = 0 \quad (\text{A.19})$$

となる。式 (A.19) は指数 $1/3$ のベッセル方程式 [25] だから、解はベッセル関数 $Z_{\pm 1/3}(t)$ で与えられる。すなわち、われわれの Schrödinger 方程式 (A.16) の一般解は

$$\begin{aligned} u &= \xi^{1/2} \left[Z_{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) + Z_{\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) \right] \\ &\propto \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right)^{1/3} \left[Z_{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) + Z_{\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

となる。式 (A.20) の規格化した解は、 $\ell < x$ すなわち $\xi > 0$ (領域 III) で

$$u^{\text{III}} = \frac{\sqrt{\pi \xi}}{3} \left[J_{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) + J_{\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right) \right] \quad (\text{A.21})$$

であり、 $0 < x < \ell$ すなわち $0 < \xi < \xi_0$ (領域 II) で

$$u^{\text{II}} = \frac{\sqrt{\pi|\xi|}}{3} \left[I_{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3}|\xi|^{\frac{3}{2}} \right) - I_{\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3}|\xi|^{\frac{3}{2}} \right) \right] \quad (\text{A.22})$$

である。ここで、 J 、 I は、それぞれ、通常のベッセル関数、変形ベッセル関数である。ちなみに、ランダウの教科書[24]では、 $\xi \rightarrow \pm\infty$ での境界条件を満たすように、(A.21)、(A.22)の[...]中の符号は、われわれのものとは逆になっている。式(A.21)、(A.22)が $x = \ell$ すなわち $\xi = 0$ でlog的に連続であることは

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} [z^\nu Z_\nu(z)] &= z^\nu Z_{\nu-1}(z), \\ \frac{d}{dz} [z^{-\nu} Z_\nu(z)] &= -z^{-\nu} Z_{\nu+1}(z) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

を使って容易に証明できる。 $\xi \rightarrow \pm\infty$ での漸近形は

$$\begin{aligned} J_\nu(z) &\approx \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left([1 + O(z^{-2})] \cos \left(z - \frac{2\nu+1}{4}\pi \right) + O(z^{-1}) \sin \left(z - \frac{2\nu+1}{4}\pi \right) \right), \\ I_\nu(z) &\approx \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}} [1 + O(z^{-1})] + \frac{e^{-z+(\nu+1/2)\pi i}}{\sqrt{2\pi z}} [1 + O(z^{-1})] \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

を使って、

$$\begin{aligned} u^{\text{III}} &\approx \frac{1}{\xi^{1/4}} \cos \left(\frac{2}{3}\xi^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right), \\ u^{\text{II}} &\approx \frac{1}{2|\xi|^{1/4}} e^{\frac{2}{3}|\xi|^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

となる。すなわち、 $x \rightarrow \infty$ では、振動しつつ振幅が $1/x^{1/4}$ でdecayする解であり、 $x \rightarrow -\infty$ では、exponential的に発散する解である。

さて、 $x < 0$ すなわち $\xi < \xi_0$ (領域I)での解は平面波である。トンネル確率を求めるために、平面波の振幅を1に規格化し、位相を δ とすると

$$u^{\text{I}} = \cos(kx + \delta) \quad (\text{A.26})$$

で与えられる。 $x = 0$ すなわち $\xi = \xi_0$ で解(A.26)、(A.22)をlog的に連続に繋ぐと、

$$\left. \frac{(dx/d\xi)(du^{\text{I}}/dx)}{u^{\text{I}}} \right|_{\xi_0} = (2meF/\hbar^2)^{1/3} k \tan \delta = \frac{(du^{\text{II}}(\xi)/d\xi)_{\xi_0}}{u^{\text{II}}(\xi_0)} \quad (\text{A.27})$$

を満たすように、位相 δ を選べばよいことが分かる。こうして、3つの領域 I, II, III で、解 u^I, u^{II}, u^{III} を連続にとることができた。

トンネル確率は、入射波と出射波の比の2乗である、次の式で与えられる。すなわち

$$P = \left(\frac{u^{II}(\xi = 0)}{u^{II}(\xi = \xi_0)} \right)^2 \quad (\text{A.28})$$

である。式 (A.28) の分子は、変形ベッセル関数の定義から

$$I_\nu(z) = (z/2)^\nu \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z/2)^{2n}}{n! \Gamma(\nu + n + 1)}$$

を使って求めることができる。分母は、 ξ_0 が充分大きいとして漸近形 (A.24) を使うと、結局

$$\begin{aligned} P &\approx e^{-\frac{4}{3}\xi_0^{\frac{3}{2}}} \\ &= e^{-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar e F} (\Phi + E_f - E)^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

となり、WKB近似による式 (A.8) と同じ表式を得る。

A.1.4 電界放射の解析理論

A.1.2節では、自由電子ガスのエネルギー積分についてエネルギー積分するとき、トンネル電子のエネルギーがフェルミエネルギーに近い場合、すなわち、 $|E_f - \epsilon| \ll \Phi$ の場合を考えて積分の中身の \exp の肩をテーラー展開して求めた。この積分は少し複雑にはなるが、以下のように、解析的に求めることができる：

$$\int_0^\epsilon P(E) dE = \int_0^\epsilon e^{-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar e F} (\Phi + E_f - E)^{\frac{3}{2}}} dE \quad (\text{A.30})$$

は、

$$c = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar e F} \quad \text{and} \quad t = c(\Phi + E_f - E)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{A.31})$$

と変数変換すると

$$\text{式 (A.30)} = (2/3)c^{-2/3} \int_{c(\Phi + E_f - \epsilon)}^{c(\Phi + E_f)} e^{-t} t^{-1/3} dt \quad (\text{A.32})$$

となる。次式 (A.33) で定義される不完全 Γ 関数 [26]

$$\Gamma(\alpha, z) \equiv \int_z^\infty e^{-t} t^{\alpha-1} dt \quad (\text{A.33})$$

は、合流型超幾何関数のひとつである Whittaker 関数 $W_{\mu, \mu+\frac{1}{2}}$ で表され、また、ラゲール関数 $L_n^{(\alpha)}$ で展開される。[27]

$$\Gamma(\alpha, z) = e^{-\frac{z}{2}} z^{\frac{\alpha-1}{2}} W_{\frac{\alpha-1}{2}, \frac{\alpha}{2}}(z) \quad (\text{A.34})$$

$$= e^{-z} z^\alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L_n^{(\alpha)}(z)}{n+1}. \quad (\text{A.35})$$

したがって、積分 (A.30) は

$$\text{式 (A.30)} = (2/3)c^{-2/3} \left[\Gamma\left(\frac{2}{3}, c(\Phi + E_f - \epsilon)^{\frac{3}{2}}\right) - \Gamma\left(\frac{2}{3}, c(\Phi + E_f)^{\frac{3}{2}}\right) \right] \quad (\text{A.36})$$

となる。単位時間当たり、単位面積当たりのトンネル電子数 (A.10) は、フェルミ分布関数が温度 $T=0$ で E_f までのステップ関数であることを使うと

$$n = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} (2/3)c^{-2/3} \left[\int_0^{E_f} \Gamma\left(\frac{2}{3}, c(\Phi + E_f - \epsilon)^{\frac{3}{2}}\right) d\epsilon - E_f \Gamma\left(\frac{2}{3}, c(\Phi + E_f)^{\frac{3}{2}}\right) \right] \quad (\text{A.37})$$

となる。[...] 内の第 1 項の積分は解析的に行うことができる。すなわち、

$$z = c(\Phi + E_f - \epsilon)^{3/2}$$

と変数変換すると

$$\begin{aligned} & \int_0^{E_f} \Gamma\left(\frac{2}{3}, c(\Phi + E_f - \epsilon)^{\frac{3}{2}}\right) d\epsilon \\ &= (2/3)c^{-2/3} \int_{c\Phi^{3/2}}^{c(\Phi+E_f)^{3/2}} z^{-1/3} \Gamma(2/3, z) dz \\ &= (2/3)c^{-2/3} \int_{c\Phi^{3/2}}^{c(\Phi+E_f)^{3/2}} dz z^{-1/3} \int_z^\infty e^{-t} t^{-1/3} dt \\ &= (2/3)c^{-2/3} \left[\frac{z^{2/3}}{2/3} \int_z^\infty e^{-t} t^{-1/3} dt \Big|_{z=c\Phi^{3/2}}^{c(\Phi+E_f)^{3/2}} + \int_{c\Phi^{3/2}}^{c(\Phi+E_f)^{3/2}} \frac{z^{2/3}}{2/3} \left[e^{-t} t^{-1/3} \right]_{t=z} dz \right] \end{aligned}$$

$$= c^{-2/3} \left[\left(c(\Phi + E_f)^{3/2} \right)^{2/3} \Gamma \left(2/3, c(\Phi + E_f)^{3/2} \right) - \Gamma \left(4/3, c(\Phi + E_f)^{3/2} \right) \right. \\ \left. - \left(c\Phi^{3/2} \right)^{2/3} \Gamma \left(2/3, c\Phi^{3/2} \right) + \Gamma \left(4/3, c\Phi^{3/2} \right) \right] \quad (\text{A.38})$$

となる。ただし、この式の4行目の式は t についての積分と z についての積分を入れ換えた。したがって、単位時間、単位面積当たりのトンネル電子数は

$$n = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} (2/3) c^{-4/3} \left[c^{2/3} \Phi \Gamma \left(2/3, c(\Phi + E_f)^{3/2} \right) - \Gamma \left(4/3, c(\Phi + E_f)^{3/2} \right) \right. \\ \left. c^{2/3} \Phi \Gamma \left(2/3, c\Phi^{3/2} \right) + \Gamma \left(4/3, c\Phi^{3/2} \right) \right] \quad (\text{A.39})$$

のように、解析的に表すことができる。

金属表面のように表面の曲率 r_0 ($\equiv V/F$) (式 (A.13) を参照)、すなわち、(A.31) のパラメータ c が十分大きなときは、Wittaker 関数の漸近展開式

$$W_{\kappa, \kappa+1/2}(z) = e^{-z/2} z^\kappa \left[1 + O(z^{-1}) \right]$$

を用いて

$$n \approx \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \left[c^{-2} \Phi^{-1} e^{-c\Phi^{3/2}} - (2/3) c^{-1} \Phi (\Phi + E_f)^{-1/2} e^{-c(\Phi + E_f)^{3/2}} \right] \quad (\text{A.40})$$

となる。この (A.40) の第1項は、パラメータ c の表式を代入すると、Fowler-Nordheim の (A.11) と一致することが分かる。こうして、高電界下の金属表面のトンネル障壁をトンネル抜けする電界放出の解析的な表式は、(A.39) で与えられることが分かる。

A.1.5 議論：1次元の実験系

以上の電界放射の理論が当てはまる系は、平坦な金属表面に垂直に電場をかけたものである。すなわち、図 A. 3 に示すように、負に帯電した金属表面に平行に置かれた電位 0 の極板へのトンネル電子移動である。

実際の電界放射では電場を大きくするためにティップ先端を鋭く尖らせる。さらに、近似的にこのティップ先端を微小な球と仮定する。そこでは、(A.13) の r_0 はティップ先端の曲率である。このティップ先端表面の各位置にある電子は、局所的に無限大の曲率をもった表面に垂直方向の電場を感じて、トンネル抜けする。

A.2 伝導性回転楕円体の電界放射の式

A.2.1 楕円体座標

ランダウ・リフシッツの電磁気学の教科書 [28] にあるように、帯電した伝導性楕円体の電場を求める問題、および、一様な外部電場の中に楕円体をおいたときの問題は、いわゆる楕円体

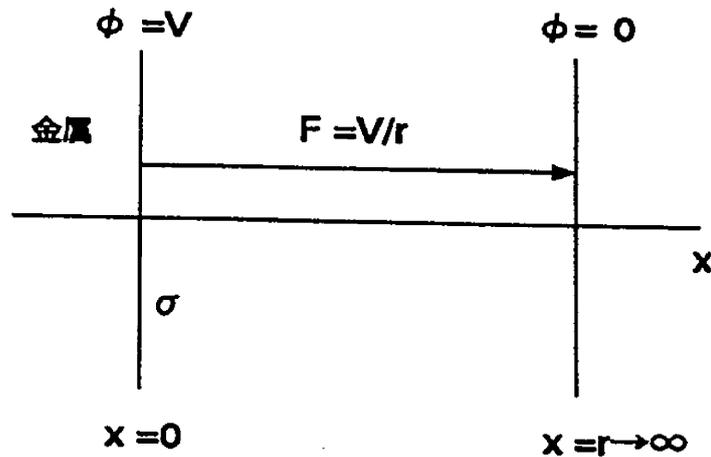


図 A.3: 1次元系の電界放射

座標を使って解くことができる。われわれの場合は、回転楕円体の形をした超微粒子からの電界放射の理論を作ることであり、そのために必要なのは前者の「電荷 q に帯電した回転楕円体のまわりの電場を求めること」であるが、より一般的に解析理論を構築しよう。

デカルト座標系 (x, y, z) と楕円体座標系 (ξ, η, ζ) との関係は、次の (A.41) 式で与えられる。

$$\frac{x^2}{a^2+u} + \frac{y^2}{b^2+u} + \frac{z^2}{c^2+u} = 1 \quad \text{where } a > b > c. \quad (\text{A.41})$$

この方程式は u について3次式で、3つの相異なる実根 $u = \xi, \eta, \zeta$ をもっている。それぞれは次の領域にある。

$$\xi \geq -c^2, \quad -c^2 \geq \eta \geq -b^2, \quad -b^2 \geq \zeta \geq -a^2. \quad (\text{A.42})$$

この3つの根が x, y, z の楕円体座標である。これらの幾何学的意味は次のようになる。図 A.4 に示すように、 ξ, η, ζ が一定値をとる表面はそれぞれ楕円体、1葉双曲面体、2葉双曲面体で、いずれも

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (\text{A.43})$$

の楕円体と共焦点である。空間のどの点もこれらの3つの曲面群のうちのそれぞれ1つずつの曲面が通っていて、これらは互いに直交している。楕円体座標からデカルト座標への変換式は、(A.41) の形の3つの方程式を同時に解いて得られる：

$$x = \pm \left[\frac{(\xi + a^2)(\eta + a^2)(\zeta + a^2)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)} \right]^{1/2},$$

$$y = \pm \left[\frac{(\xi + b^2)(\eta + b^2)(\zeta + b^2)}{(a^2 - b^2)(b^2 - c^2)} \right]^{1/2}$$

$$z = \pm \left[\frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)(\zeta + c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \right]^{1/2} \quad (\text{A.44})$$

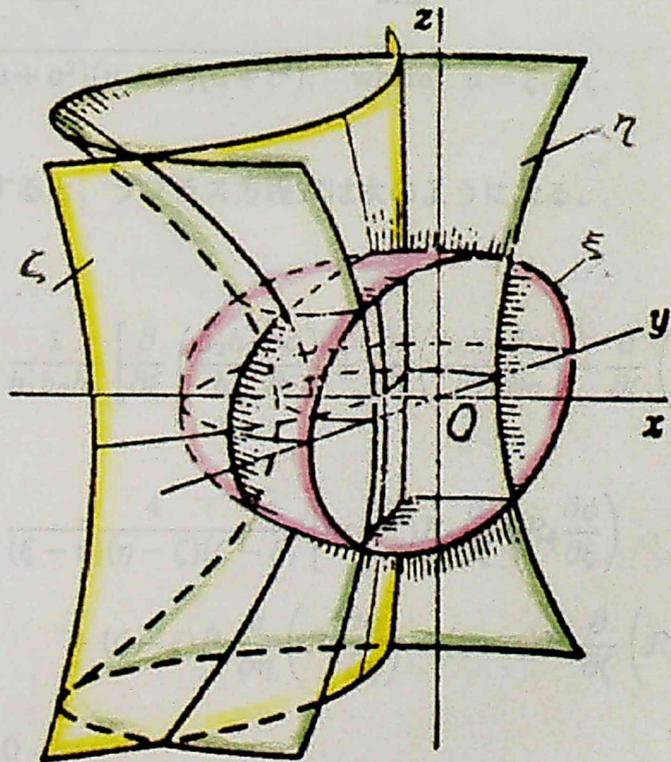
楕円体座標における線要素は、次のようになる。

$$d\ell^2 = h_1^2 d\xi^2 + h_2^2 d\eta^2 + h_3^2 d\zeta^2$$

$$h_1 = \frac{\sqrt{(\xi - a)(\xi - b)(\xi - c)}}{2R_\xi}, \quad h_2 = \frac{\sqrt{(\eta - a)(\eta - b)(\eta - c)}}{2R_\eta}, \quad h_3 = \frac{\sqrt{(\zeta - a)(\zeta - b)(\zeta - c)}}{2R_\zeta}$$

$$R_\xi = \sqrt{(a + \xi)(a - \xi)(b + \xi)(b - \xi)(c + \xi)(c - \xi)} \quad (\text{A.45})$$

ポテンシャルを ϕ とする



(A.46)

ところで、3つの a, b, c の中の2つが等しければ、楕円体座標系は縮退する。すなわち、 $a = b > c$ のときは扁平回転楕円体座標 (アンパン型) で、 $a > b = c$ のときは圓長回転楕円体座標 (梨型) である。

図 A.4: 楕円体座標

表面が (A.43) で与えられる帯電した楕円体の電場を求めよう。楕円体座標でこれは $\zeta = 0$ の座標面である。したがって、 ζ だけの関数の形に電場のポテンシャルを求めると、すべての $\xi = \text{const}$ である楕円面は自動的に等ポテンシャル面になり、導体表面もその中に入っている。ラプラス方程式 (A.40) はこのとき次の式になる。

$$\frac{d}{d\xi} \left(R_\xi \frac{d\phi}{d\xi} \right) = 0$$

この式を積分して

$$\begin{aligned}
y &= \pm \left[\frac{(\xi + b^2)(\eta + b^2)(\zeta + b^2)}{(c^2 - b^2)(a^2 - b^2)} \right]^{1/2}, \\
z &= \pm \left[\frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)(\zeta + c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \right]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{A.44}$$

楕円体座標における線要素は、次のようになる。

$$d\ell^2 = h_1^2 d\xi^2 + h_2^2 d\eta^2 + h_3^2 d\zeta^2,$$

$$h_1 = \frac{\sqrt{(\xi - \eta)(\xi - \zeta)}}{2R_\xi}, \quad h_2 = \frac{\sqrt{(\eta - \zeta)(\eta - \xi)}}{2R_\eta}, \quad h_3 = \frac{\sqrt{(\zeta - \xi)(\zeta - \eta)}}{2R_\zeta},$$

$$R_u = \sqrt{(u + a^2)(u + b^2)(u + c^2)}, \quad \text{where } u = \xi, \eta, \zeta. \tag{A.45}$$

ポテンシャルを ϕ とすると、ラプラス方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned}
\nabla^2 \phi &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) \right] \\
&= \frac{4}{(\xi - \eta)(\eta - \zeta)(\zeta - \xi)} \left[(\eta - \zeta) R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \left(R_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right. \\
&\quad \left. + (\zeta - \xi) R_\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(R_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) + (\xi - \eta) R_\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(R_\zeta \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) \right] \\
&= 0
\end{aligned} \tag{A.46}$$

ところで、3つの a, b, c の中の2つが等しければ、楕円体座標系は縮退する。すなわち、 $a = b > c$ のときは扁平回転楕円体座標（アンパン型）で、 $a > b = c$ のときは扁長回転楕円体座標（葉巻型）である。

表面が (A.43) で与えられる帯電した楕円体の電場を求めよう。楕円体座標でこれは $\xi = 0$ の座標面である。したがって、 ξ だけの関数の形に電場のポテンシャルを求めると、すべての $\xi = \text{const}$ である楕円面は自動的に等ポテンシャル面になり、導体表面もその中に入っている。ラプラス方程式 (A.46) はこのとき次の式になる：

$$\frac{d}{d\xi} \left(R_\xi \frac{d\phi}{d\xi} \right) = 0.$$

この式を積分して

$$\phi(\xi) = A \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}}$$

を得る。積分の上限は、無限遠で電場がゼロになるように選んだ。積分定数 A は距離 r が大きくなったとき、電場がクーロン場になるように選ぶ。すなわち、 $\phi \approx q/4\pi\epsilon_0 r$ である。ここで q は導体の全電荷である。 $r \rightarrow \infty$ は $\xi \rightarrow \infty$ に対応し、このとき $r^2 \approx \xi$ である。一方、 ξ が大きければ $R_{\xi} \approx \xi^{3/2}$ および $\phi \approx 2A/\sqrt{\xi} = 2A/r$ である。ゆえに $A = q/8\pi\epsilon_0$ だから、結局、ポテンシャル ϕ は

$$\phi(\xi) = \frac{q}{8\pi\epsilon_0} \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{R_{\xi}} \quad (\text{A.47})$$

である。この積分 (A.47) は、第1種の楕円積分で表される。電磁気学が教えるように [29]、導体表面は $\xi = 0$ に相当する。楕円体表面上の電荷密度分布は、ポテンシャルの法線方向の微分で与えられる。

$$\sigma = -\epsilon_0 \left. \frac{\partial \phi}{\partial n} \right|_{\xi=0} = -\epsilon_0 \left(\frac{1}{h_1} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = \frac{q}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\eta \zeta}}$$

ところで、(A.44) から $\xi = 0$ のときは

$$\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4} = \frac{\eta \zeta}{a^2 b^2 c^2}$$

だから

$$\sigma = \frac{q}{4\pi} \frac{1}{abc} \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4} \right)^{-1/2} \quad (\text{A.48})$$

である。

2軸性の楕円体では、積分 (A.47) は初等関数で表される。すなわち、扁長回転楕円体 ($a > b = c$) では、電場のポテンシャルは

$$\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{a^2 - b^2}} \tanh^{-1} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{\xi + a^2}} \quad (\text{A.49})$$

で与えられ、扁平回転楕円体 ($a = b > c$) では

$$\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{a^2 - c^2}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{\xi + c^2}} \quad (\text{A.50})$$

である。

A.2.2 回転楕円体表面近傍での電場

伝導性回転楕円体に電荷 q を与え、無限遠に対して電位を V にしたとき、表面近傍での電場を求めよう [28]。ガウスの法則を使って電場 F を表面電荷密度 σ で表し、この電荷密度を (A.48) を使って電荷 q で表し、さらに、(A.49) あるいは (A.50) によって電位 V で表す。すなわち、

$$F = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 abc} \frac{1}{\sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} + \frac{z^2}{c^4}}}. \quad (\text{A.51})$$

したがって、扁長回転楕円体 ($a > b = c$) では

$$\begin{aligned} F &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 ab} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{a^2 - b^2}{a^2} \frac{x^2}{a^2}}} \\ &= \frac{V}{a \frac{\sqrt{1 - k^2}}{k} \tanh^{-1} k \sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}}}. \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

ただし、離心率 k は次の式で定義される。

$$k^2 = \frac{a^2 - b^2}{a^2}, \quad 0 \leq k \leq 1. \quad (\text{A.53})$$

扁平回転楕円体 ($a = b > c$) では

$$\begin{aligned} F &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 ac} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a^2 - c^2}{c^2} \frac{z^2}{c^2}}} \\ &= \frac{V}{a \frac{\tan^{-1} k'}{k'} \sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}}}. \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

ただし、離心率 k' は次の式で定義される。

$$k'^2 = \frac{a^2 - c^2}{c^2}, \quad 0 \leq k' \leq \infty. \quad (\text{A.55})$$

したがって、回転楕円体の“形”を示すパラメタ τ_0 を次の式で定義すると

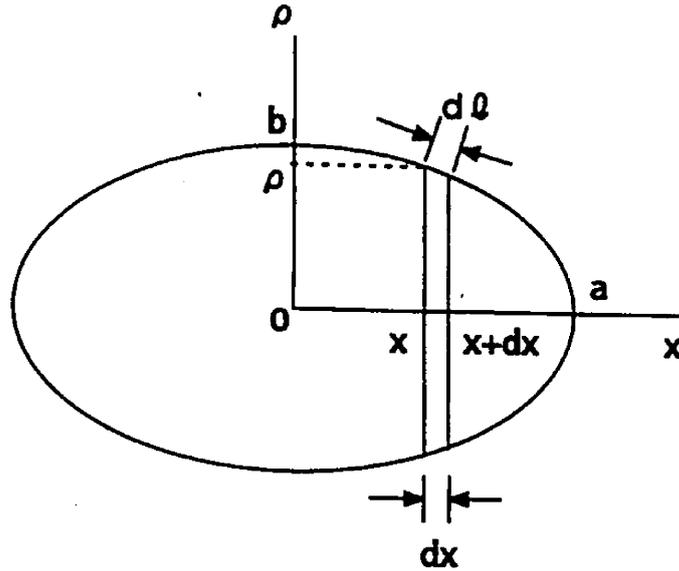


図 A.5: 扁長回転楕円体 (葉巻型)

$$F \equiv \frac{V}{r_0}, \quad (\text{A.56})$$

r_0 は、扁長、扁平回転楕円体の場合に、それぞれ、

$$r_0 = a \frac{\sqrt{1-k^2}}{k} \tanh^{-1} \sqrt{1-k^2} \frac{x^2}{a^2}, \quad k^2 = \frac{a^2-b^2}{a^2}, \quad a > b = c, \quad (\text{A.57})$$

$$r_0 = a \frac{\tan^{-1} k'}{k'} \sqrt{1+k'^2} \frac{z^2}{c^2}, \quad k'^2 = \frac{a^2-c^2}{c^2}, \quad a = b > c \quad (\text{A.58})$$

で与えられる。

A.2.3 全トンネル電流の電位依存性

式 (A.52)、(A.54) で与えられた電場の表式を Fowler-Nordheim の式 (A.12) に代入して回転楕円体からの電界放射の式を得よう。式 (A.12) の曲率 r_0 は (A.52)、(A.54) の分母である。この表式を回転楕円体表面について面積分して、回転楕円体からの電界放射の式を得よう。

扁長回転楕円体 (葉巻型) のときは、図 A. 5 に示すように、

$$\rho = \sqrt{y^2 + z^2} = b \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}$$

$$dl = dx \frac{\sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}}}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}}$$

$$dS = 2\pi\rho dl = 2\pi b \sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}} dx$$

だから、全トンネル電流は

$$I = 2 \int_0^a idS$$

$$= 2 \frac{e^3 V^2}{8\pi^2 \hbar \Phi} \frac{k^2}{b^2 (\tanh^{-1} k)^2} \int_0^a \frac{2\pi b \sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}} dx}{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}}$$

$$\times \exp \left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{eV} b \frac{\tanh^{-1} k}{k} \sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}} \right) \quad (\text{A.59})$$

である。ここで、右辺の積分の中の \exp の係数を

$$A = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{eV} b \frac{\tanh^{-1} k}{k}; \quad b = a\sqrt{1 - k^2} \quad (\text{A.60})$$

とおくと、(A.59) は次のようになる。

$$I = \frac{e^3 V^2}{2\pi \hbar \Phi} \frac{k^2}{a\sqrt{1 - k^2} (\tanh^{-1} k)^2} \int_0^a \frac{\exp \left(-A \sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}} \right)}{\sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}}} dx. \quad (\text{A.61})$$

この積分は

$$u = \sqrt{1 - k^2 \frac{x^2}{a^2}}$$

と変数変換すると

$$\frac{a}{k} \int_{\sqrt{1 - k^2}}^1 \frac{e^{-Au}}{\sqrt{1 - u^2}} du$$

となり、さらに、

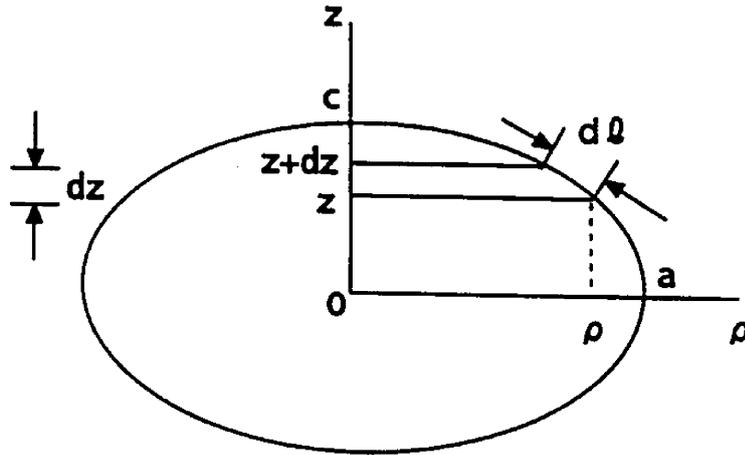


図 A.6: 扁平回転楕円体 (アンパン型)

$$u = \cos \theta$$

と変数変換すると

$$\frac{a}{k} \int_0^{\sin^{-1} k} e^{-A \cos \theta} d\theta$$

となる。解析的な解はここまでである。

ところで、仕事関数 Φ は数 eV のオーダーであり、電位 V は数千 eV のオーダーであるから、 $A \ll 1$ である。したがって、パラメタ A についてテーラー展開して積分すると

$$\begin{aligned} \frac{a}{k} \int_0^{\sin^{-1} k} e^{-A \cos \theta} d\theta &\approx \frac{a}{k} \int_0^{\sin^{-1} k} (1 - A \cos \theta) d\theta = \frac{a}{k} (\sin^{-1} k - Ak) \\ &= a \frac{\sin^{-1} k}{k} \left(1 - A \frac{k}{\sin^{-1} k}\right) \approx a \frac{\sin^{-1} k}{k} \exp\left(-A \frac{k}{\sin^{-1} k}\right) \end{aligned}$$

を得る。全トンネル電流は

$$I = \frac{e^3 V^2}{2\pi \hbar \Phi \sqrt{1-k^2}} \frac{k \sin^{-1} k}{(\tanh^{-1} k)^2} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{eV} a \sqrt{1-k^2} \frac{\tanh^{-1} k}{\sin^{-1} k}\right) \quad (\text{A.62})$$

と与えられる。

扁平回転楕円体 (アンパン型) のときは、図 A. 6 に示すように

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2} = a \sqrt{1 - \frac{z^2}{c^2}}$$

$$dl = dz \frac{\sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}}}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{c^2}}}$$

$$dS = 2\pi\rho dl = 2\pi a \sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}} dz$$

だから、上と同様にして、

$$I = 2 \int_0^c idS$$

$$= 2 \frac{e^3 V^2}{8\pi^2 \hbar \Phi} \frac{k'^2}{a^2 (\tan^{-1} k')^2} \int_0^c \frac{2\pi a \sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}} dz}{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}}$$

$$\times \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3} \frac{\Phi^{3/2}}{\hbar} \frac{\tan^{-1} k'}{eV} a \frac{1}{k'} \sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}}\right),$$

$$A' = \frac{4\sqrt{2m}}{3} \frac{\Phi^{3/2}}{\hbar} \frac{\tan^{-1} k'}{eV} a \frac{1}{k'}; \quad a = c\sqrt{1 + k'^2},$$

$$I = \frac{e^3 V^2}{2\pi^2 \hbar \Phi} \frac{k'^2}{a (\tan^{-1} k')^2} \int_0^c \frac{\exp\left(-A' \sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}}\right)}{\sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}}} dz,$$

$$u = \sqrt{1 + k'^2 \frac{z^2}{c^2}},$$

$$\frac{c}{k'} \int_1^{\sqrt{1+k'^2}} \frac{e^{-A'u}}{\sqrt{u^2 - 1}} du,$$

$$u = \cosh \theta,$$

$$\frac{c}{k'} \int_0^{\sinh^{-1} k'} e^{-A' \cosh \theta} d\theta$$

$$\begin{aligned} \frac{c}{k'} \int_0^{\sinh^{-1} k'} e^{-A' \cosh \theta} d\theta &\approx \frac{c}{k'} \int_0^{\sinh^{-1} k'} (1 - A' \cosh \theta) d\theta = \frac{c}{k'} (\sin^{-1} k' - A' k') \\ &= c \frac{\sinh^{-1} k'}{k'} \left(1 - A' \frac{k'}{\sinh^{-1} k'} \right) \approx c \frac{\sinh^{-1} k'}{k'} \exp \left(-A' \frac{k'}{\sinh^{-1} k'} \right) \end{aligned}$$

なので、全トンネル電流は

$$I = \frac{e^3 V^2}{2\pi \hbar \Phi} \frac{k'}{\sqrt{k'^2 + 1}} \frac{\sinh^{-1} k'}{(\tan^{-1} k')^2} \exp \left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{eV} a \frac{\tan^{-1} k'}{\sinh^{-1} k'} \right) \quad (\text{A.63})$$

と与えられる。

式 (A.62)、(A.63) が扁長、扁平回転楕円体表面からの全トンネル電流の表式で、Fowler-Nordheim の式 (A.11) に対応する。

A.2.4 議論：3次元の実験系

A. 2. 1 節での1次元系に対して、この A. 2. 2 節の3次元の回転楕円体からの電界放射の理論が当てはまる系は、次のようなものである。すなわち、微小な回転楕円体金属を負に帯電させ、電位を負の高電圧にする。この微小回転楕円体を内部中心に含み、相似で大きな回転楕円体極板を電位ゼロにする。電場ベクトルは内部の回転楕円体表面から垂直に出て、外部の回転楕円体極板に垂直に入る。内部の微小回転楕円体表面の各位置にいる電子は、局所的に無限大の曲率をもった表面に垂直方向の電場を感じて、トンネル抜けする。

A.3 電界放射の実験結果の議論

電界放射のトンネル電流密度の電位依存性が、(A.12) の形に与えられる1次元系の Fowler-Nordheim の式を使って実験結果について議論しよう。A. 1. 5 節で述べたように、実際の電界放射ではティップ先端を鋭く尖らせて電場を大きくするので、(A.12) の r_0 は (A.13) のようにティップ先端の曲率であった。3次元系での全トンネル電流は、(A.62) や (A.63) のように与えられ、回転楕円体の曲率 r_0 は形に依存していた。3次元系の式は厳密には1次元系の式と一致はしないが、似たような形をしている。

Fowler-Nordheim の式を使って実験結果を図示する Fowler-Nordheim Plot (F-N Plot) では、横軸に $1/V$ をとり、縦軸に $\log i/V^2$ をとる。式 (A.12) から、この F-N Plot の「傾き S 」と「切片 I 」は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned} S &= -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar} \Phi^{3/2} r_0 \\ I &= \log \left(\frac{e^2}{4\pi\Phi} \frac{1}{r_0^2} \right) = -\log \left(\frac{4\pi\Phi}{e^2} r_0^2 \right) \end{aligned}$$

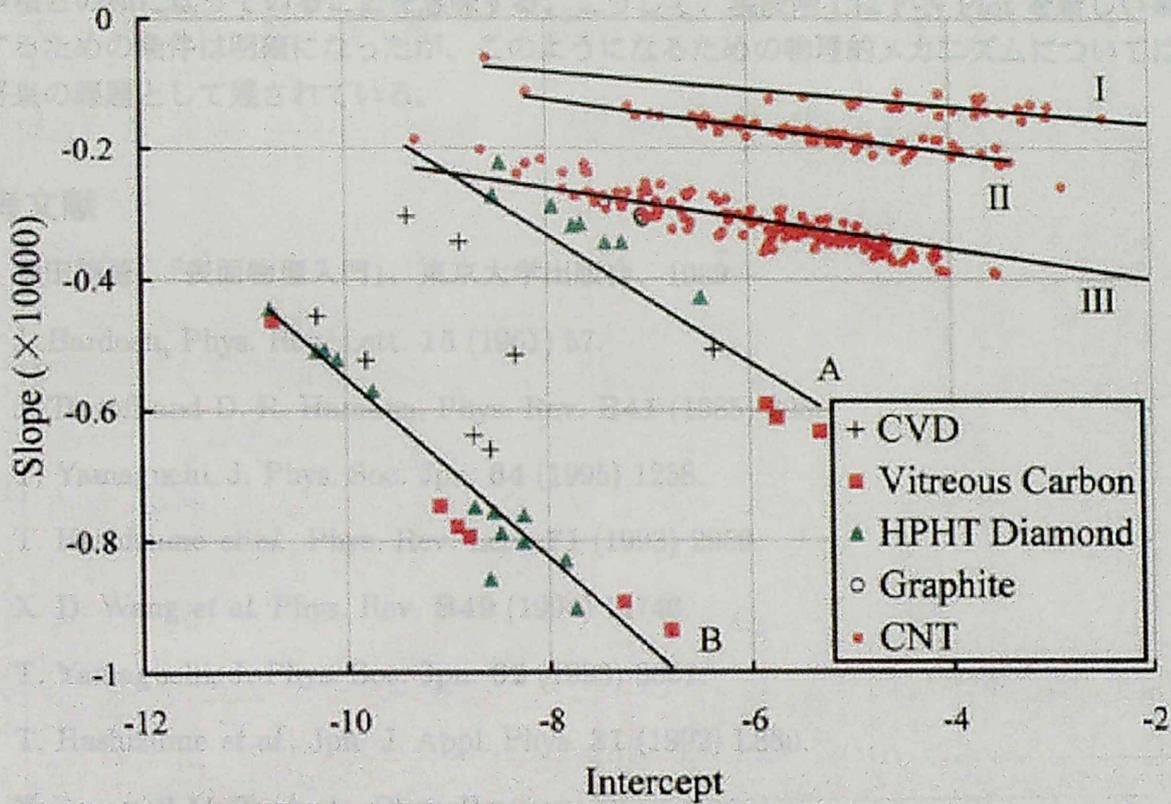


図 A.7: Fowler-Nordheim Plot の「傾き S」 - 「切片 I」 Plot

後者の式から

$$\frac{4\pi\Phi r_0^2}{e^2} = e^{-I}$$

だから、

$$S = \frac{4}{3} \left(\frac{4\pi\Phi}{e^2} r_0^2 \right) \frac{\sqrt{2m} e\Phi^{1/2}}{\hbar} \frac{1}{4\pi r_0} = -\frac{e\sqrt{2m} \Phi^{1/2}}{3\pi\hbar r_0} e^{-I} \quad (\text{A.64})$$

となる。こうして、横軸に切片の対数 $\log I$ 、縦軸に傾き S をとる “S-I Plot” の傾きは

$$\frac{\Phi^{1/2}}{r_0}$$

で与えられる。すなわち、探針の物性量（電子状態）である仕事関数 Φ と探針の幾何学的な形を示す r_0 で決定される。この「SとIが比例関係にある」ことは、図 A. 7に示す西川ら [30] の電界放射の実験の特徴を再現する。

つぎに、S-I Plot の「S切片」について考察してみよう。 $I=0$ すなわち $4\pi\Phi r_0^2/e^2 = 1$ のときに S 切片が有限の値に残るには、(A.64) の右辺が Φr_0^2 に依らない項との和になっていなく

ればならない。このことは、元の Fowler-Nordheim 式の \exp の中身が、 Φr_0^2 に依る項と依らない項との和になっていることを意味する。こうして、現段階では F-N Plot を新しい系に適用するための条件は明確になったが、このようになるための物理的メカニズムについては、近い将来の課題として残されている。

参考文献

- [1] 塚田捷著、「表面物理入門」、東京大学出版会、1989
- [2] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **15** (1961) 57.
- [3] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. **B41** (1985) 805.
- [4] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 1258.
- [5] T. Hashizume *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2959.
- [6] X. D. Wang *et al.* Phys. Rev. **B49** (1994) 14746.
- [7] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3651.
- [8] T. Hashizume *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L880.
- [9] Yajima and M. Tsukada, Phys. Rev.
- [10] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 749.
- [11] M. Kanai *et al.* Surf. Sci.
- [12] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1321.
- [13] M. Kasaya and T. Kawai, Surf. Sci.
- [14] 吉村雅満、私信.
- [15] R. Tamura *et al.*, Phys. Rev. **B49** (1994) 7697; *ibid* **B56** (1997) 1404.
- [16] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3975.
- [17] T. Yamaguchi, Surf. Sci. in printing.
- [18] T. Yamaguchi, 科研費 創成的基礎研究「表面・界面—異なる対称性の接点の物性」研究会、東京、2001年1月.
- [19] Y. Saito, K. Hata and T. Murata, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L271.
- [20] 大島忠平、私信.
- [21] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London **A119** (1928) 173.
- [22] たとえば、ランダウ、リフシッツ著、佐々木、好村訳、「量子力学1 — 非相対論的理論 —」理論物理学教程 改訂新版、東京図書、1983、p. 208.

- [23] たとえば、塚田捷編著、「表面における理論Ⅱ 吸着と動的過程」表面科学シリーズ、丸善、1995、p. 171.
- [24] 文献 22、p. 350.
- [25] たとえば、森口、宇田川、一松著、「岩波数学公式Ⅲ」、岩波、1960、p. 145.
- [26] 文献 25、p. 14.
- [27] 文献 25、p. 71.
- [28] ランダウ、リフシッツ著、井上、安河内、佐々木訳、「ランダウ・リフシッツ 電磁気学」物理学選書、東京図書、1962、p. 26.
- [29] たとえば、文献 28、p. 3.
- [30] 西川治、私信.