

エキゾティック吸着表面の微視的トンネル物性

(研究課題番号 13640327)

平成13年度～平成15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16年6月

静岡大学附属図書館



000652353 4

研究代表者 山 口 豪

(静岡大学機器分析センター)



寄贈 山口豪（機器分

0006523534

エキゾテック吸着表面の微視的トンネル物性

課題番号 13640327

平成13年度～平成15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16年6月

研究代表者 山 口 豪
(静岡大学機器分析センター)

研究組織

研究代表者：山 口 豪（静岡大学機器分析センター）

研究経費

平成 13 年度	800 千円
平成 14 年度	700 千円
平成 15 年度	700 千円
計	2,200 千円

研究発表

(1) 学会誌等

- 1.M. Watanabe *et al.*, Study of Field Emission Characteristics of Carbon with the Scanning Atom Probe: Jpn. J. Appl. Phys. **41** p.7469-7475 2002 年.
- 2.T. Yamaguchi, Non-empirical Calculation of Electronic States of Impurity Polygon in Carbon Sheet: 1, 2 and 3 Pentagons, Surf. Sci. **493** p.597-603 2001 年.

(2) 口頭発表

1. 山口豪、エキゾテック吸着表面の微視的トンネル物性、名古屋工業大学計測分析センター高度技術セミナー「ナノを測る各種先端技術セミナー」2004 年 3 月

(3) 出版物

1. 藤間信久、山口豪、遷移金属クラスターの磁性、「新しいクラスターの科学—ナノサイエンスの基礎」、講談社サイエンティフィク、p.155-178、2002 年 5 月

目 次

1	はじめに	4
2	走査トンネル顕微鏡 (STM)	4
3	ナノチューブの電子状態	9
3.1	DV- $X\alpha$ 電子状態計算	10
3.1.1	ブロック対角化 sy.f	10
3.1.2	DV- $X\alpha$ 計算 dv.f	11
3.1.3	STO パラメタフィッティング pf.f	14
3.1.4	電荷密度 gr.f.	14
3.2	arm-chair 型ナノチューブ	14
3.2.1	原子構造	14
3.2.2	電子状態	14
3.3	zig-zag 型ナノチューブ	23
3.3.1	原子構造	23
3.3.2	電子状態	23
4	波動関数についての Lippmann-Schwinger 方程式	37
4.1	Lippmann-Schwinger 方程式	45
4.2	DV- $X\alpha$ 電子状態計算による Lippmann-Schwinger 方程式の数値計算	47
4.2.1	Lippmann-Schwinger 方程式 ls.f	47
4.2.2	電子散乱の定式化 1	48
4.3	フラーレン、ナノチューブによる電子散乱	49
4.3.1	電子散乱の定式化 2	49
4.3.2	電子散乱の LS 波動関数	52
4.4	フラーレン、ナノチューブからの電子放出	57
4.4.1	数学的準備	61
4.4.2	電子放出の定式化	63
4.4.3	半無限長さの金属線および半球と円筒の金属殻の電場	68
4.4.4	電子軌道	69
4.4.5	電子放出の LS 波動関数	71
A	電界放射の Fowler-Nordheim 理論	75
A.1	1次元系での WKB 近似 (準古典近似)	75
A.2	電界放射の近似理論	76
A.3	カーボン系の電界放射の実験	78

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、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。これまで、5 員環が 1、2、3 個ある系の電子状態を求めてきた。すなわち、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 [1]。5 員環 2、3 個の系の電子状態 [2] は、それぞれ、Si(001)2×1 表面上の C₆₀ 分子 [3]、Si(111)7×7 表面上の C₆₀ 分子 [4] のものと酷似している。

この研究においては、5 員環 6 個の系であるナノチューブの電子状態を求める。ところで、この系においては、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尖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。この研究におけるわれわれの系は、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「尖端部分」の電子状態を求めることは極めて重要だからである。

次にわれわれは、この研究テーマである「個々の原子のトンネル物性」の視点から、トンネル現象の重要な側面である電界放射について理論的に定式化する。そして、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述べる。すなわち、散乱体（分子）の占有状態からトンネル抜けした電子が、電場などによって散乱されてスクリーンに像を結ぶ過程を、いわゆる Lippmann-Schwinger 方程式によって定式化する [5]。さらに、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と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 [6] 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、ご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 1 nm オーダーの距離まで近づける。表面と探針間に 1 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って 1 nA オーダーの電流が流れるが、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平行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

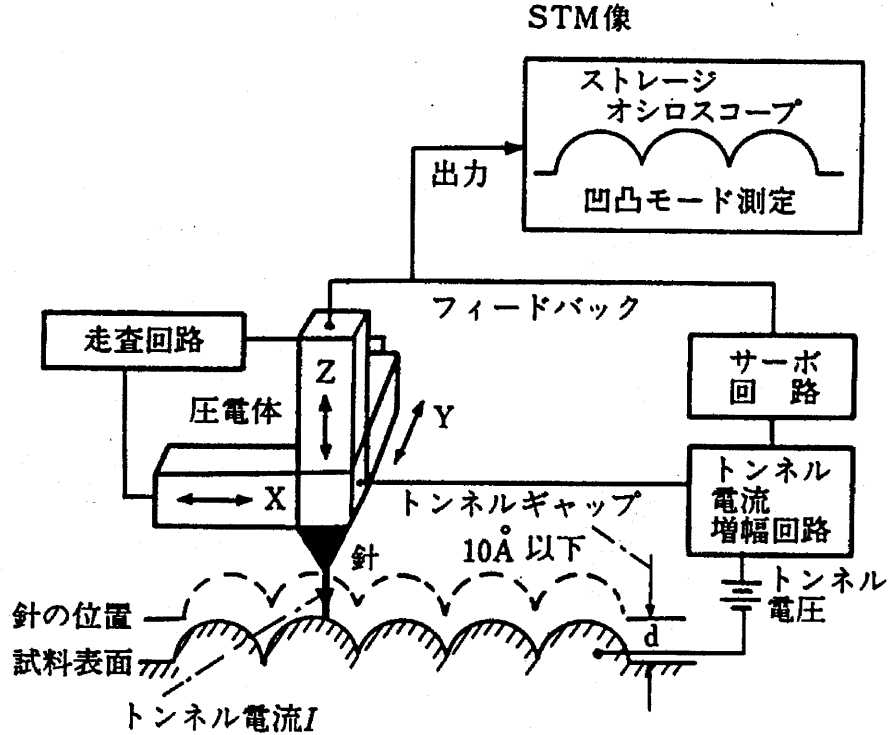


図 2.1: 走査トンネル顕微鏡 (STM) の概念図

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 \mathcal{H} とすると、

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

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 \mathbf{R} とし、 \mathbf{R} を座標原点とした探針の座標を $\boldsymbol{\rho}$ 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

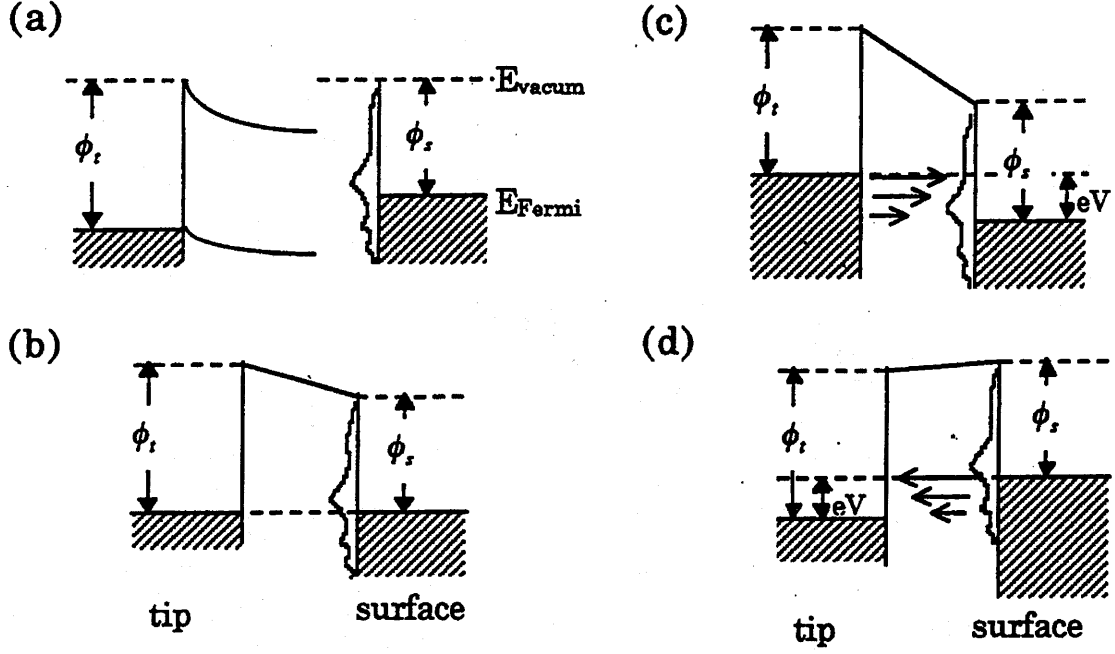


図 2.2: 表面—探針系のエネルギーバンドの模式図

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表面のポテンシャル V_s 、 Ψ_ν は (d) のように表面側を無視した探針のポテンシャル 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、表面側のポテンシャルによる Schrödinger 方程式（の複素共役）

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

を積分したもの（すなわち、ゼロ）を加えて、

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

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 [7]

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

を得る。ここで、 $f(E_\mu)$ はフェルミ分布関数、 $\delta(E_\mu - E_\nu)$ はトンネルするとき、エネルギー保存が成り立つ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とう便利であ

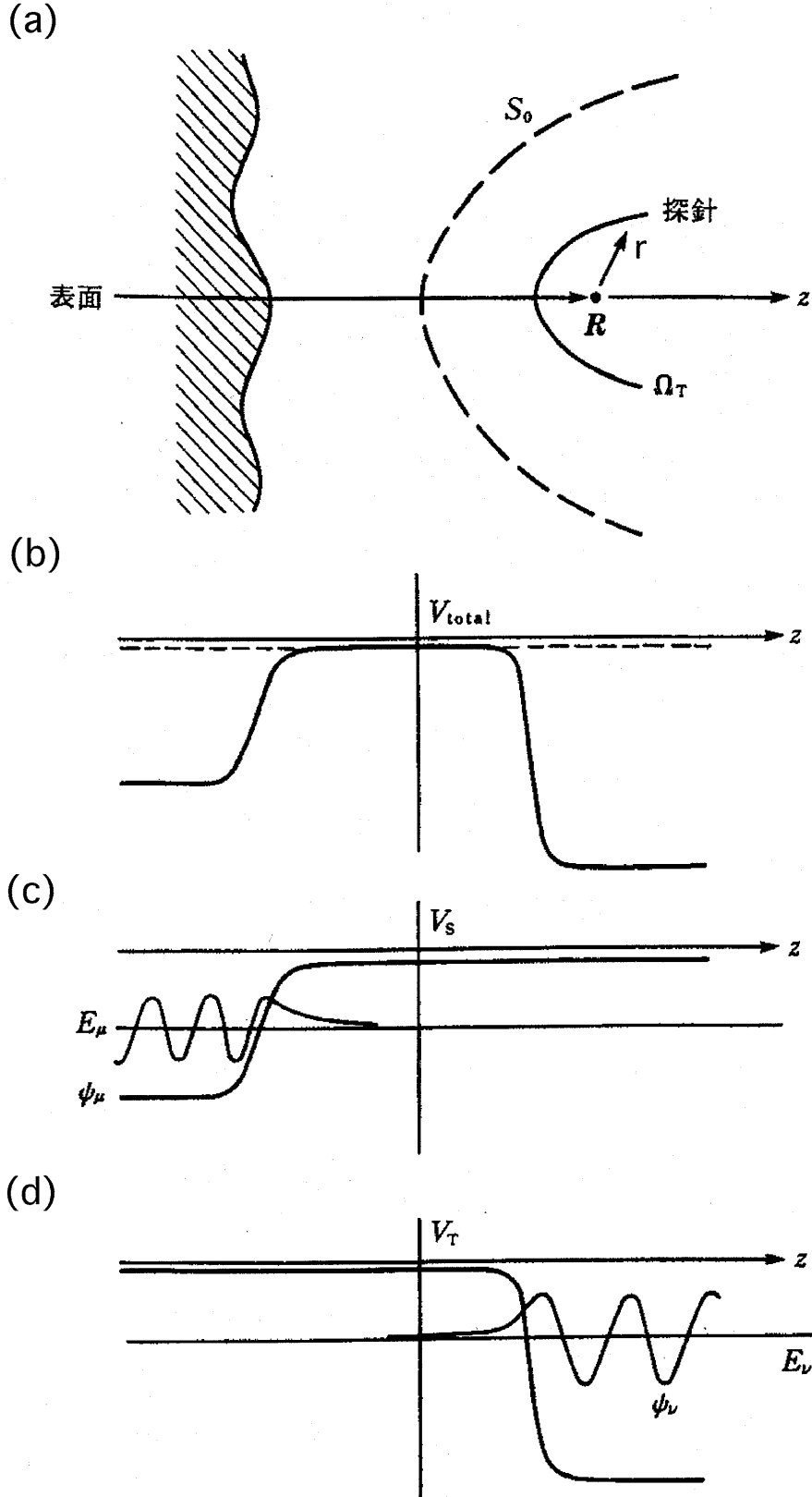


図 2.3: 表面—探針系の空間配置と表面、探針および全系エネルギーバンドの模式図。(a) 表面—探針系。表面垂直方向に z 軸をとり、探針の曲率中心の位置を R 、探針の張る空間を Ω_T 、曲率中心からの探針内の位置を r とする。 S_0 は表面—探針間の任意の曲面、(b) $V_{total} = V_S + V_T$ 、(c) 表面のポテンシャル V_S 、固有エネルギー E_μ 、波動関数 ψ_μ 、(d) 探針のポテンシャル V_T 、固有エネルギー E_ν 、波動関数 ψ_ν

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 \mathbf{R} であるときのトンネル電流は

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

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

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、定義から

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

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

である。したがって、任意の探針の位置 \mathbf{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 \mathbf{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反映しているのかについて、より直観的に考察しよう。 z 、 z' を \mathbf{r} 、 \mathbf{r}' の表面に垂直な成分とすると、表面のグリーン関数 $G^S(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}; E)$ は空間的に

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

のように減衰する。 $G^S(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}; E)$ を探針の原点 \mathbf{R} の付近で \mathbf{r} と \mathbf{r}' の双方についてテイラー展開すると、(2.7) は

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

となる。ここで ρ^S は表面の状態密度

$$\rho^S(\mathbf{R}; E) = G^S(\mathbf{R}, \mathbf{R}; E) \quad (2.11)$$

である。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

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

である。すなわち、トンネル電流は探針位置 \mathbf{R} での表面のフェルミ準位 E_F における局所状態密度 $\rho(\mathbf{R}, E_F)$ 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 [8] 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する必要がある。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 が有限の大きさであるときは、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

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

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

が得られる。コンダクタンス σ^T が一定の場合の (2.13) は、走査トンネルスペクトロスコピー STS の簡単な解釈に用いられる：

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

すなわち、STS で得られる $\frac{dI}{dV}$ は、局所状態密度 ρ に比例する。

3 ナノチューブの電子状態

Kroto らは、パルスレーザを用いて、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 [9]。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 [10] 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ユレン $C_{20}H_{10}$ 分子の原子構造が、 C_{60} 分子の原子構造の一部分たり得ることに基づいている。このコランニユレン分子は、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。5 員環が 2 個、3 個と増えると錐状の曲率は小さくなり、尖ってくる。5

員環の数が1～5個のものはナノホーンと呼ばれる。

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全空間が閉じること、6個あると空間が半分（立体角 π ）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るが、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、 C_{80} のように辺同士が向かい合う場合に分けられる。 C_{60} 、 C_{80} 共に、その対称性は、点群の中で最も高い I_h である。チューブの他端は、前者が arm-chair 型、後者が zig-zag 型になる [11]。

この章では、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 [12, 13, 14] [15] と比較・議論することを試みる。

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、“相当に歪んだ”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 をパラメタとしてインプットし、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° をパラメタとしてインプットして、平均2乗偏差値が極小になる構造を求める。

次節 §3.1 に述べる DV- $X\alpha$ 法によって得られる電子状態は、フラレン・ナノチューブ系に共通して、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、先端付近の5員環および端の原子付近で電荷密度が高い。このような共通点以外に、各系の価電子軌道の電荷分布は、§3.2.2、§3.3.2 に示すような特徴を示す。

3.1 DV- $X\alpha$ 電子状態計算

3.1.1 ブロック対角化 sy.f

DV- $X\alpha$ 法では、まず、プログラム sy.f により、系の対称性のデータをブロック対角化し、各分子軌道 CO の固有状態について、各原子軌道 AO の係数をセーブする。また、既約表現間の相互の対応関係もセーブする。

3.1.2 DV-X α 計算 dv.f

スレータ型軌道 STO DV-X α プログラム本体 dv.f では、サブルーチン DINP で、各原子の原子軌道 AO の線形結合 LC をベースとして選ぶ。AO の動径成分は、各原子に割り当てられたメッシュ点上で、不等価な原子 i ごとに、数値的に、Slater 型軌道 STO で次のように与えられる。

$$\chi_i^n(r) = \frac{(2\zeta_i)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^n e^{-\zeta_i r} \quad \therefore |\chi_i^n|^2 = \frac{(2\zeta_i)^{2n+1}}{(2n)!} r^{2n} e^{-(2\zeta_i)r} \quad (3.1)$$

STO を水素原子型軌道と比較すると

$$\left. \begin{aligned} R_{1s} &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0} r} \\ R_{2s} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{Z}{a_0} r} \\ R_{2p} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{1}{2} \frac{Z}{a_0} r} \\ &\dots \end{aligned} \right\} \propto e^{-\frac{r}{n}} \quad (3.2)$$

であり、すべて $e^{-\frac{r}{n}}$ の形をしている。また、水素原子のエネルギーは、原子単位で

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \equiv -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$$

である。したがって、 $\frac{1}{n} = \sqrt{\frac{-2E_n}{Z^2}}$ と表される。各メッシュ点における STO の絶対値の 2 乗を $RH(@D,@1)=RH$ (動径方向のメッシュ数, 不等価な原子数) にしまう。RH にその原子軌道のポピュレーションをかけ、さらに、原子軌道の和をとって、各メッシュ点における電荷を $RHO(@D,@1)$ にしまう。

サンプリングポイント サブルーチン PTGE で、次に述べる Fermi 分布に従って乱数を発生させ、大きさ @9=サンプリングポイント数 N_{\max} の領域にセーブする。サンプリングポイントは無秩序に、また、物理的に理にかなっているように選ぶ。すなわち、関数値の変化が激しい所では密にとる。したがって、動径方向にはフェルミ分布し、角度については均一に分布させる。 a_i 、 b_i 、 c_i を 0 から 1 の一様乱数[†] だとして、サンプリングポイントを極座標で r_i 、 θ_i 、 ϕ_i で表すと、まず

$$\phi_i = 2\pi c_i \quad (3.3)$$

である。次に、 θ は $P(\theta) \sim \sin \theta$ の分布になるので、

$$\int_0^\pi P(\theta) d\theta = 1 \quad \text{より、} \quad P(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta$$

だから

$$b_i = \frac{1}{2} \int_0^{\theta_i} \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta_i)$$

$$\therefore \cos \theta_i = 2b_i - 1 \quad (3.4)$$

[†] 3 次元乱数の発生方法は、 n を整数として $n(\sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{5})$ の小数部分を採用する。

最後に動径部分は次のようにして求める。 ν 番目の原子についての動径成分 r_ν はフェルミ分布

$$P(r_\nu) \sim \frac{1}{1 + \exp(r_\nu - R_0^\nu)}$$

で与えられ、規格化 $\int_0^\infty P(r_\nu) dr_\nu = 1$ より

$$\int_0^\infty \frac{dr_\nu}{1 + \exp(r_\nu - R_0^\nu)} = \ln \frac{\exp(r_\nu - R_0^\nu)}{1 + \exp(r_\nu - R_0^\nu)} \Big|_0^\infty = \ln \frac{1 + \exp(-R_0^\nu)}{\exp(-R_0^\nu)} \equiv \gamma_\nu$$

だから、 $P(r_\nu) = \gamma_\nu^{-1} \frac{1}{1 + \exp(r_\nu - R_0^\nu)}$ となる。したがって

$$a_i = \int_0^{r_i} P(r_\nu) dr_\nu = \gamma_\nu^{-1} \left[\ln \frac{\exp(r_\nu - R_0^\nu)}{1 + \exp(r_\nu - R_0^\nu)} \right]_0^{r_i} = \gamma_\nu^{-1} \ln \frac{[1 + \exp(-R_0^\nu)] \exp(r_i)}{1 + \exp(r_i - R_0^\nu)} \quad (3.5)$$

となる。これから逆に、 r_i を a_i で表すと

$$\exp(\gamma_\nu a_i) [1 + \exp(r_i - R_0^\nu)] = [1 + \exp(-R_0^\nu)] \exp(r_i)$$

から

$$r_i = \ln \frac{\exp(\gamma_\nu a_i)}{1 + [1 - \exp(\gamma_\nu a_i)] \exp(-R_0^\nu)} \quad (3.6)$$

である。

こうして、サンプリングポイントの座標は

$$r_i = (3.6)$$

$$z_i = r_i \cos \theta_i = r_i (2b_i - 1) \quad (3.7)$$

$$x_i = \sqrt{r_i^2 - z_i^2} \cos \phi_i = 2r_i \sqrt{b_i(1 - b_i)} \cos(2\pi c_i) \quad (3.8)$$

$$y_i = 2r_i \sqrt{b_i(1 - b_i)} \sin(2\pi c_i) \quad (3.9)$$

で与えられる。

サンプリングポイント密度 $D(\mathbf{r})$ は原子 ν に分配される比率 t_ν を用いて、[†]

$$\begin{aligned} D(\mathbf{r}) &= \sum_{\nu}^{N_{\text{atom}}} t_\nu d_\nu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\nu}^{N_{\text{atom}}} t_\nu \frac{\gamma_\nu^{-1}}{4\pi r_\nu^2 [1 + \exp(r_\nu - R_0^\nu)]} \\ &= \text{subroutine PTGET の den}(i) \end{aligned} \quad (3.10)$$

となる。ここで、 r_ν は原子 ν とサンプリングポイント間の距離、 R_0^ν は原子半径程度の適当な値である。数値積分の重みは $\omega(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\text{max}}} D(\mathbf{r})$ である。ここで、 N_{max} はサンプリングポイントの総数である。この密度 D を規格化する。[§]

[†] プログラムでの $\text{tick}(i)$ は $t_\nu = \frac{R_0^\nu}{\sum_{\nu} R_0^\nu} \sim \frac{1}{N_{\text{atom}}}$

[§] チェック： N を決めるべき規格化定数として

$$1 \equiv N \iiint \omega(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N}{N_{\text{max}}} \iiint D(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N}{N_{\text{max}}} \iiint \sum_{\nu}^{N_{\text{atom}}} \frac{t_\nu \gamma_\nu^{-1}}{4\pi r_\nu^2 [1 + \exp(r_\nu - R_0^\nu)]} d\mathbf{r} = \frac{N}{N_{\text{max}}} \sum_i^{N_{\text{max}}} \text{den}(i)$$

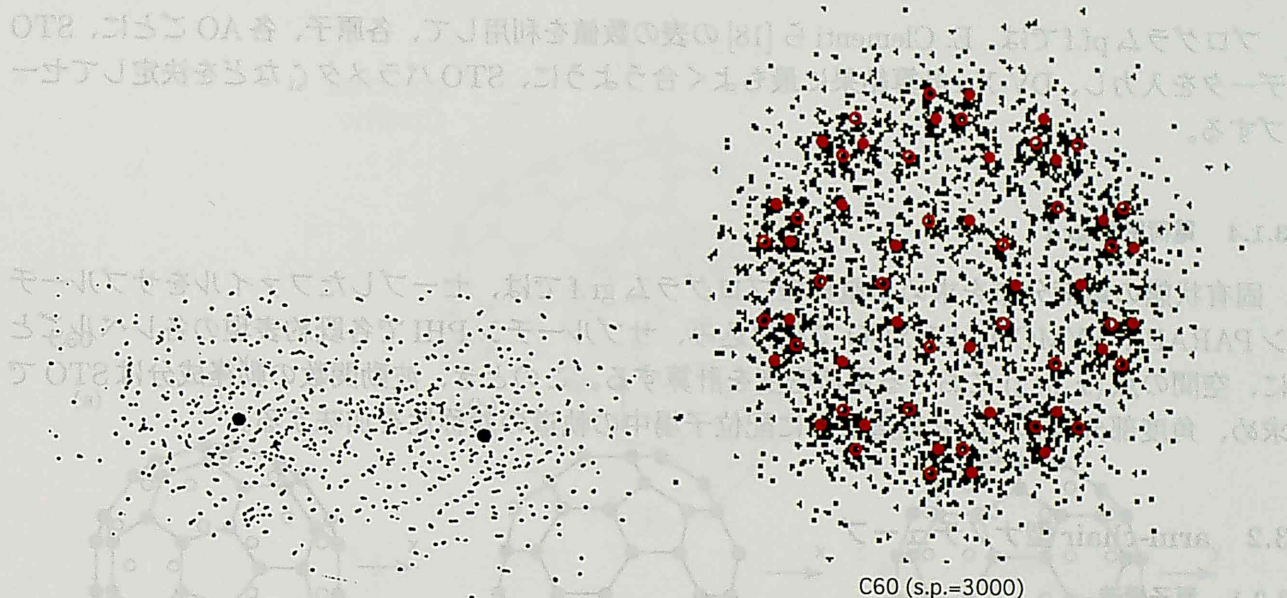


図 3.1: DV サンプルングポイントの乱数分布。赤丸は原子位置を示す。(a) 2 原子分子、(b) C₆₀

実際にサンプルングポイントを求めると、2 原子分子では図 [3.1(a)] のように分布し、原子付近や結合領域の電荷密度の高い領域に乱数が多く発生していることが分かる [16]。C₆₀ については、図 [3.1(b)] のようになる。††

波動関数とポテンシャル セーブしたファイルからサンプルング・ポイントを読み出し、サブルーチン FOCKM、BASGET、INTERQ、POTGET で各サンプルング・ポイントについて波動関数とポテンシャルを求める。さらに、この波動関数を使って、サブルーチン FOCK で (3 次元積分を) 疑似乱数積分で行い、ハミルトニアン行列 \mathcal{H}_{ij} 、重なり積分 S_{ij} を計算する。

対角化 サブルーチン EMER で $\|\mathcal{H}_{ij} - \epsilon_i S_{ij}\|$ を対角化する。こうして得た CO データをサブルーチン MWRITE で書き込む。

サブルーチン OCCU でエネルギー準位 ϵ_l に下から順に電子を詰める。対角化して得た固有関数 C_l を各 AO にかけたものが、準位 ϵ_l に対応する固有状態 ψ_l である。結果を、サブルーチン JUDGE で input/output charge データとして書き出す。また、サブルーチン SUBWRT で、

を得る。ただし、積分の中身はサブルーチン PTGET で求めたサンプルングポイント i での密度 $\text{den}(i)$ なのでこれに変換し、積分をサンプルングポイントについての和で表した。こうして、規格化したサンプルングポイント密度は (当然のことながら)

$$\text{den1}(i) = \frac{N_{\max}}{\sum_i N_{\max} \text{den}(i)} \text{den}(i) \quad (3.11)$$

である。

†† サブルーチン FOCKM では、行列要素 $\mathcal{H}_{i,j}$ 、 $S_{i,j}$ を求めるのに $1/\text{den}(i)$ をかけてサンプルングポイントについて和をとっている。足立ら [17] も、FOCKM から呼ぶサブルーチン HSMATX で行列要素に $1/\text{den}(i)$ をかけて、DEGEN で $1/N_{\max}$ しているが、その理由は、HSMATX でサンプルングポイント密度の逆数をかけたので、サンプルングポイントの総数分大きな値になっている。HSMATX はサンプルングポイントの数だけ呼ばれるので、この中でサンプルングポイントに依存しない量の演算を行うのは、CPU 的に無駄である。そこで、DEGEN で正しい DV 数値積分値を求めている。HSMATX では対称性が縮退しているときはその分足し込んでいたので、この DEGEN ではその分だけ割っているからである。

CO 固有値その他を書き込む。

3.1.3 STO パラメタフィッティング pf.f

プログラム pf.f では、E. Clementi ら [18] の表の数値を利用して、各原子、各 AO ごとに、STO データを入力し、DV- $X\alpha$ 計算結果に最もよく合うように、STO パラメタ ζ_i などを決定してセーブする。

3.1.4 電荷密度 gr.f

固有状態の電荷分布を求める電算機プログラム gr.f では、セーブしたファイルをサブルーチン PARAFI、SYMCO、DVXCO で読み込み、サブルーチン PHI で各既約表現の各レベルごとに、空間の点 (x, y, z) における電荷密度を計算する。このとき、波動関数の動径成分は STO で求め、角度部分は s 、 p 、 d 軌道ごとに配位子場中の軌道の対称性を加味する。

3.2 arm-chair 型ナノチューブ

3.2.1 原子構造

図 [3.2(a), (b), (c)] に示した 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 [3.3] 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 [3.4] 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。こうして得られたチューブの半径は、一般に、おおよそ $3.39 \times (n + 1)$ Å で与えられる。図 [3.5] は 2 つのチューブを組み合わせた 2 層チューブである。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。3 番目に細いチューブ $C_{720}H_{30}$ の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さらに少し減少し、局所的に平面に近づく。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 3 層チューブを、図 [3.6(a), (b), (c)] に示す。ところで、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。

3.2.2 電子状態

最も細い $n = 0$ の arm-chair 型 $C_{190}H_{10}$ のフェルミ準位付近のレベルの電子配置を表 [3.1] に示す。フェルミ準位付近の 4 本の占有準位は外側の 5 員環近傍では電荷密度が高いものの、中心の 5 員環近傍では電荷密度が低い。中心の 5 員環付近で電荷密度が高いのは、5th HOMO グループのトップである 5th HOMO レベル (Γ_3^{15})、5th HOMO グループの下の方のレベル (Γ_3^{11})、および、2nd LUMO レベル (Γ_3^{16}) である。

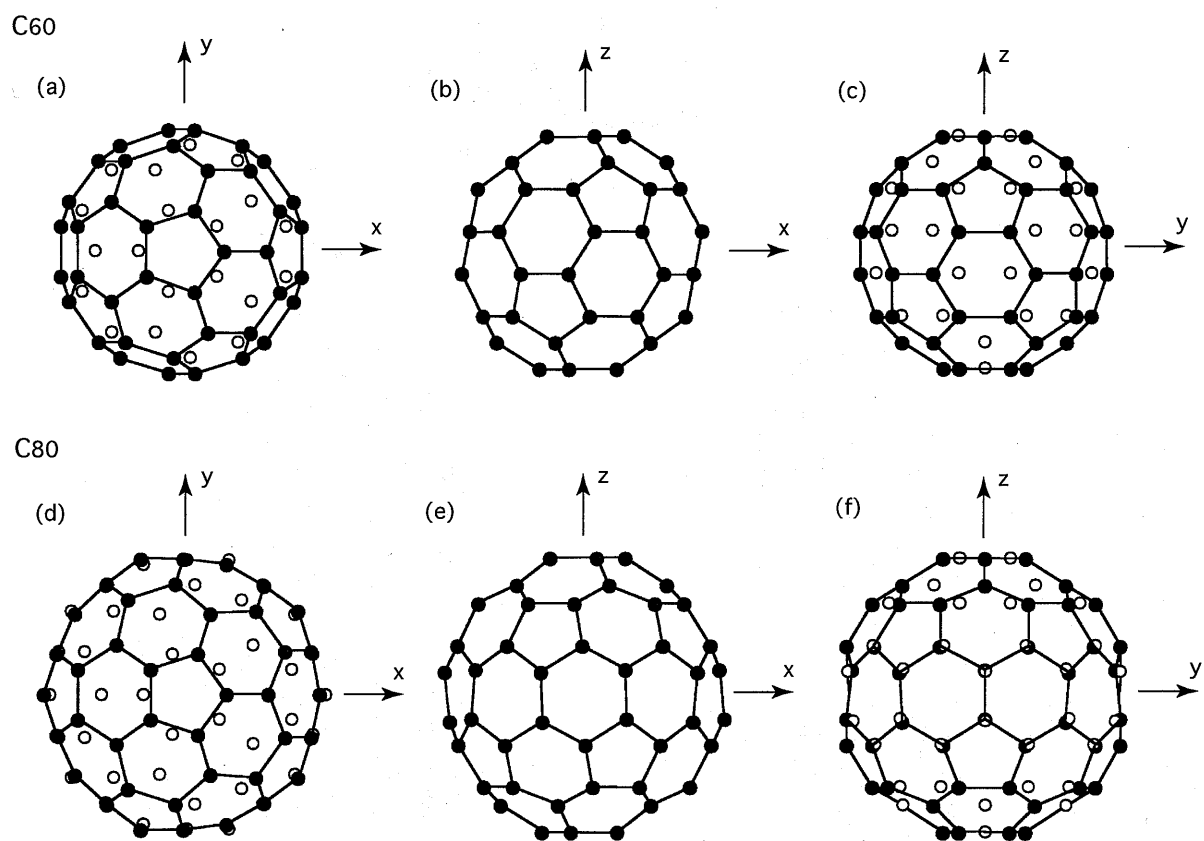


図 3.2: I_h 対称 C_{60} と C_{80} 。 (a), (b), (c) C_{60} 、(d), (e), (f) C_{80}

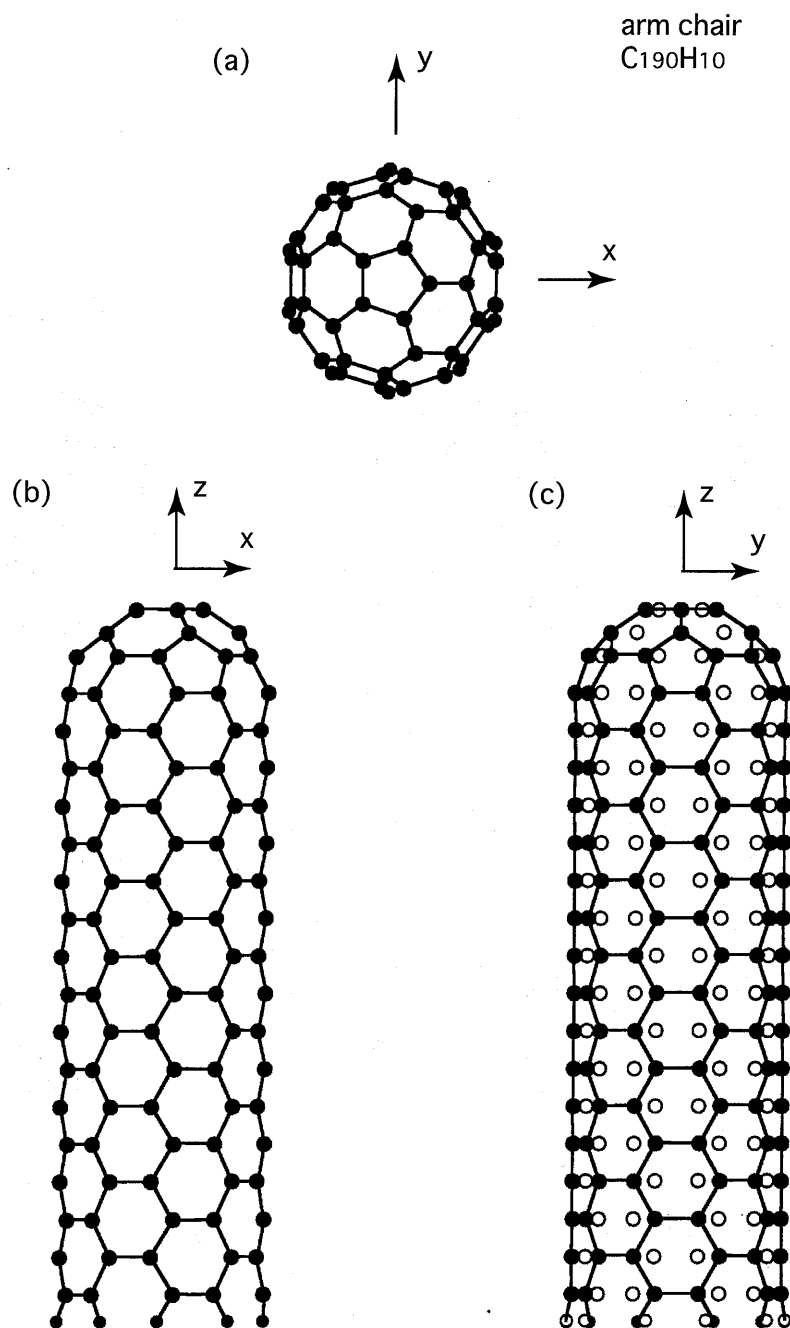


図 3.3: arm-chair 型単層ナノチューブ ($C_{190}H_{10}$) の原子構造。黒丸は視線手前側、白丸は遠方の原子を示す。小さな丸はターミネイトした H 原子である。(a) トップビュー、(b) サイドビュー 1、(c) サイドビュー 2

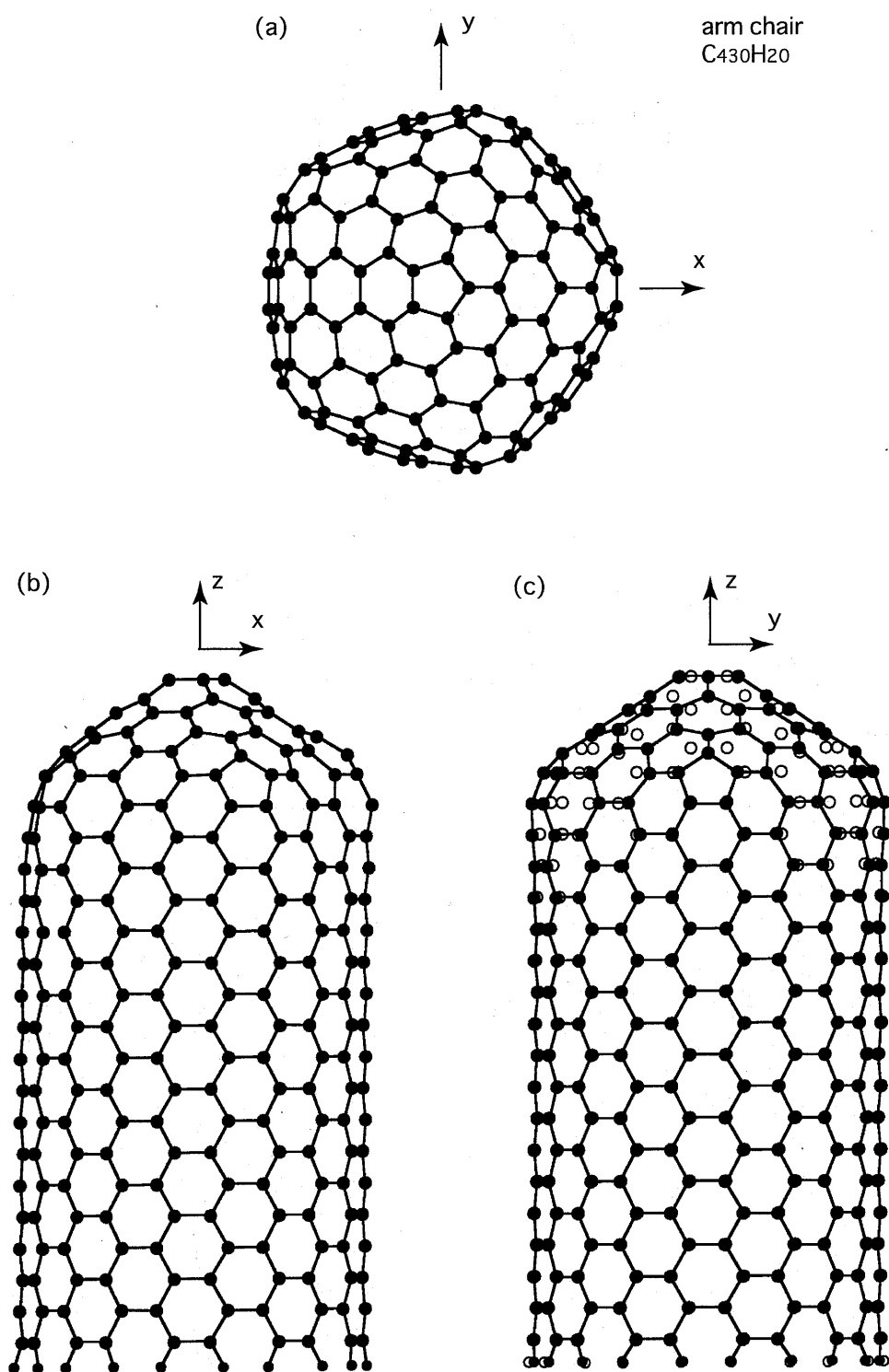


図 3.4: arm-chair 型単層ナノチューブ ($C_{430}H_{20}$) の原子構造。(a) トップビュー、(b) サイドビュー 1、(c) サイドビュー 2

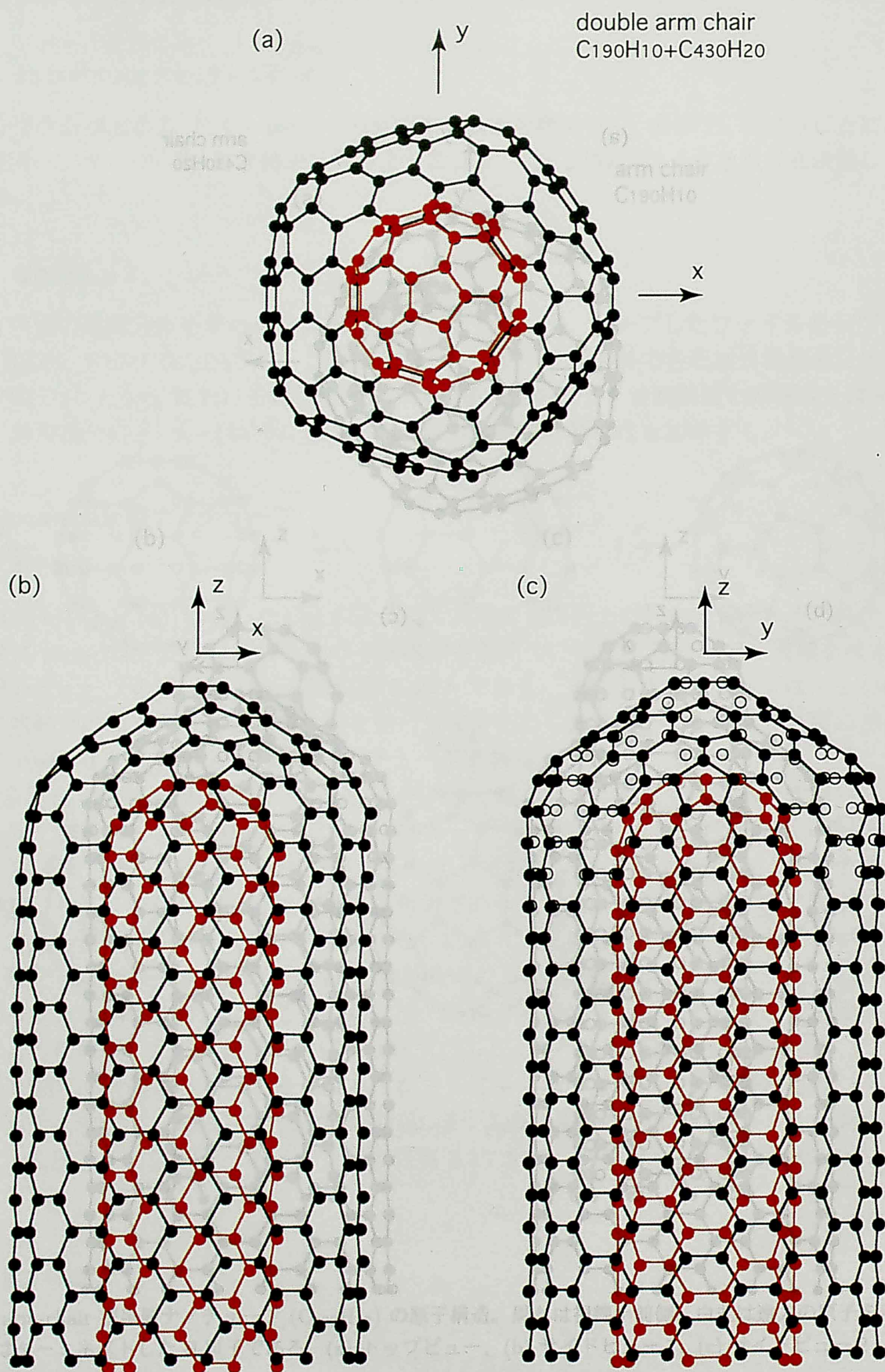


図 3.5: arm-chair 型 2 層ナノチューブ ($C_{190}H_{10}+C_{430}H_{20}$) の原子構造。(a) トップビュー、(b) サイドビュー 1、(c) サイドビュー 2

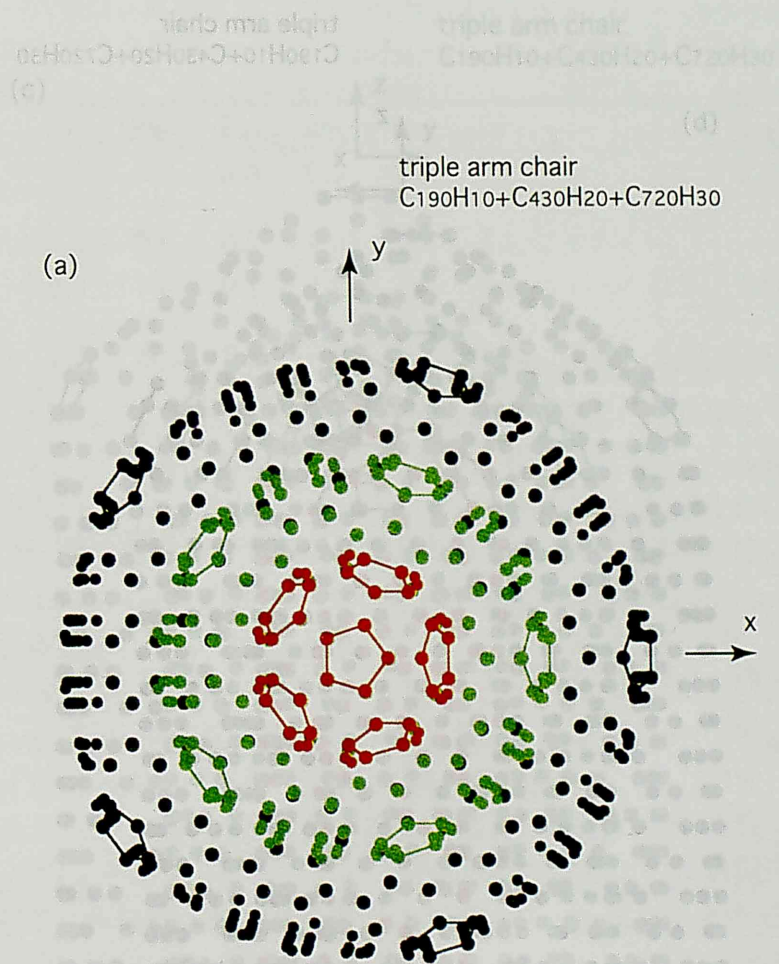


図 3.6: arm-chair 型 3 層ナノチューブ ($C_{190}H_{10} + C_{430}H_{20} + C_{720}H_{30}$) の原子構造 (a) トップビュー

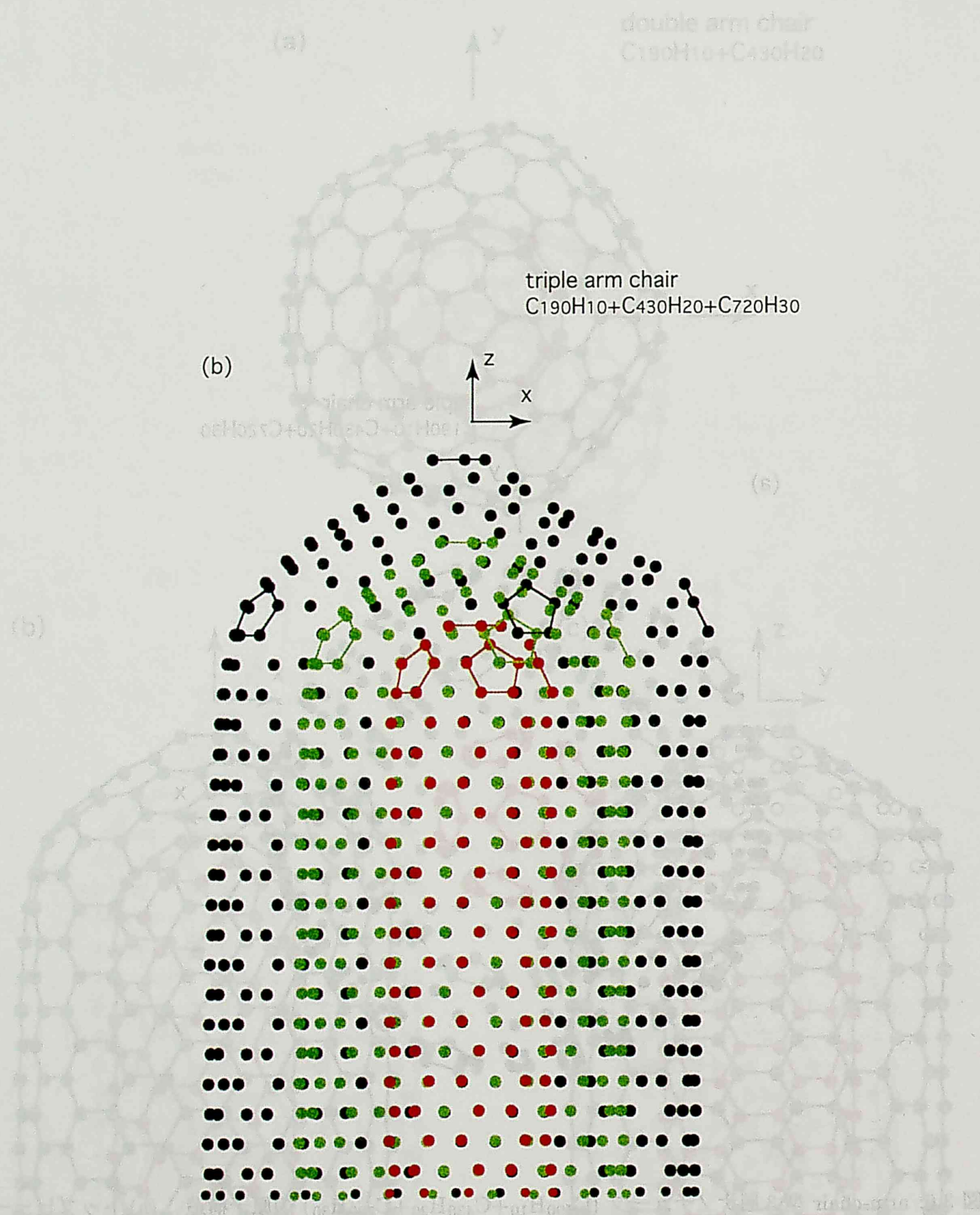


図 3.7: continued. (b) サイドビュー 1

図 3.5: arm-chair 型 2 層ナノチューブ ($C_{190}H_{10} + C_{430}H_{20}$) の原子構造。(a) トップビュー、(b) サイドビュー 1、(c) サイドビュー 2

図[3.9]、図[3.10]に、arm-chair型ナノチューブのエネルギー準位を示す。

最も細い $n=0$ の arm-chair 型チューブ $C_{60}H_{12}$ の占有準位、空準位の電荷密度分布を、図[3.11]に示す。占有、空準位共に5組の HOMO、LUMO グループについて示した。占有準位については、上から3組の HOMO グループは中心5員環付近では分布が低い、5th HOMO グループは中心5員環付近での分布が高い。空準位については、3rd および 5th LUMO グループが中心5員環付近での分布が高い。

図[3.14]、図[3.15]は、2層チューブの triple arm chair $C_{190}H_{10}+C_{430}H_{20}+C_{720}H_{30}$ これらの図は、

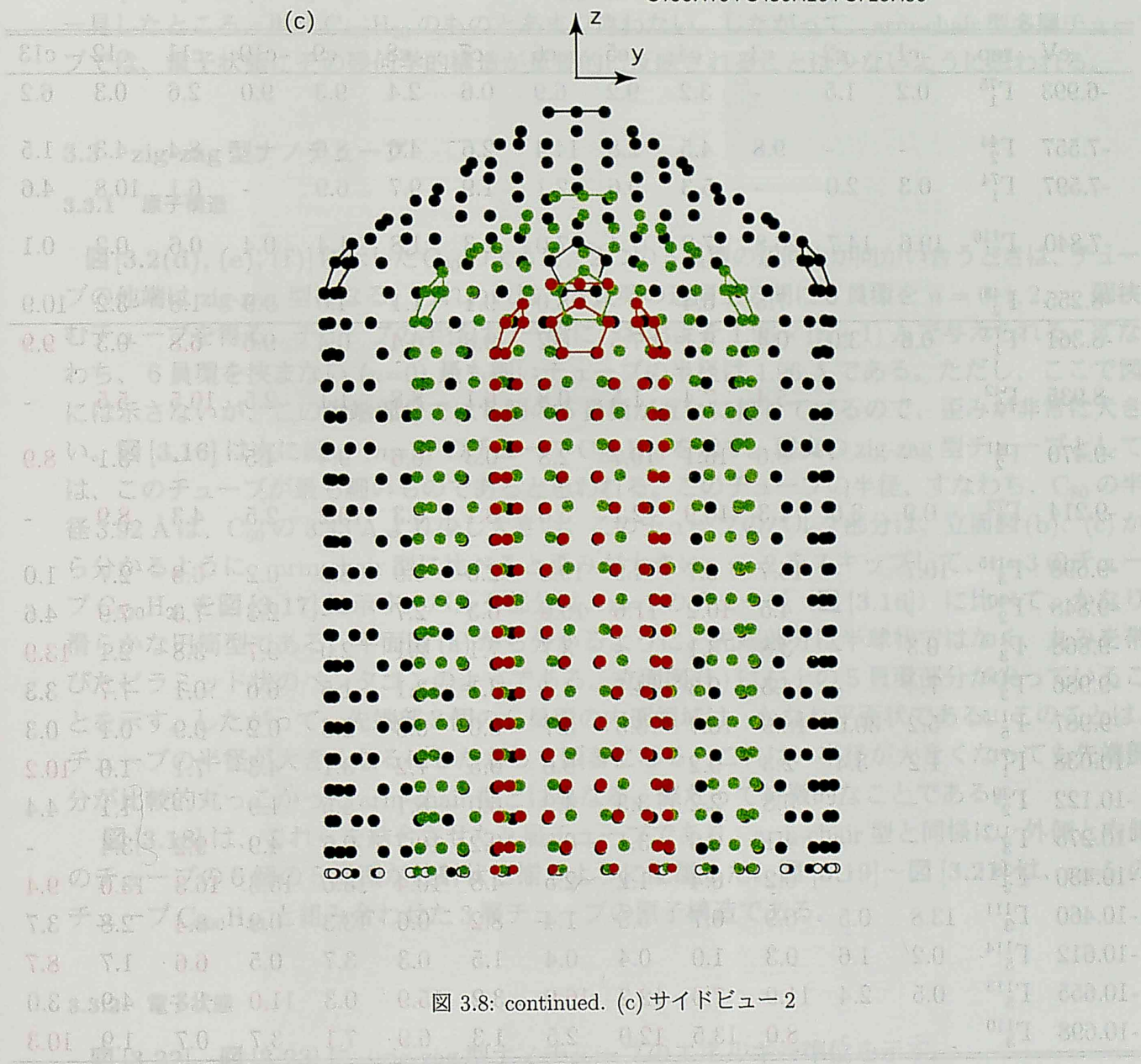


図 3.8: continued. (c) サイドビュー 2

図[3.24]は、 $n=1$ の zig-zag 型チューブ $C_{240}H_{40}$ の5組の HOMO グループ、3組の LUMO グループの電荷分布を示す。2nd HOMO グループは、中心5員環付近の分布は高いが、周りの5員環付近の分布は低い。4th HOMO グループは、中心および周りの5員環付近で分布が高い。

図[3.25]は $n=3$ の zig-zag 型チューブ $C_{720}H_{60}$ の4組の HOMO グループの電荷分布を示す。上から3組のグループについては、中心の5員環付近は電荷分布が低く、周囲の5個の5員環付

表 3.1: arm-chair 型 $C_{190}H_{10}$ のフェルミ準位付近のレベルの電子配置 (単位%)。20 種の不等価な C 原子のうち 13 種を記し、その内の緑で示した C1 から C4 は 5 員環を構成する原子である。全体の 5 % を越えるものを、空準位は青、占有準位は赤で示す。“-” は 1 % 以下のものを示す。

eV	rep.	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11	c12	c13
-6.993	Γ_1^{75}	0.2	1.5	-	3.2	9.2	6.9	0.6	2.4	9.3	9.0	2.6	0.3	6.2
-7.557	Γ_2^{44}	-	-	9.8	4.5	2.8	14.4	2.6	4.6	8.6	-	8.4	4.3	1.5
-7.597	Γ_1^{74}	0.3	2.0	-	5.3	9.6	2.1	1.9	9.7	6.9	-	6.1	10.8	4.6
-7.840	Γ_3^{116}	19.6	14.7	26.8	17.2	7.4	7.0	2.3	1.8	1.4	0.4	0.6	0.2	0.1
-8.255	Γ_2^{43}	-	-	7.5	6.4	-	8.0	9.1	1.1	4.0	9.9	1.8	3.2	10.9
-8.361	Γ_1^{73}	0.6	3.0	0.4	9.1	7.5	0.2	9.8	6.4	0.4	9.6	6.8	0.3	9.9
-8.935	Γ_2^{42}	-	-	5.4	7.4	1.5	0.8	6.1	8.8	1.1	2.5	10.5	5.5	-
-9.470	Γ_2^{41}	-	-	8.6	16.1	10.7	2.8	0.3	6.6	9.4	4.5	-	3.1	8.9
-9.214	Γ_1^{72}	0.9	3.6	1.3	10.9	2.1	5.6	8.1	0.3	10.2	2.5	4.3	8.9	-
-9.698	Γ_3^{115}	10.7	-	15.7	6.7	4.9	19.3	2.6	5.9	8.9	0.2	6.3	2.7	1.0
-9.848	Γ_2^{40}	-	-	4.5	10.2	11.6	10.6	6.3	2.7	-	2.3	7.3	7.9	4.6
-9.868	Γ_3^{114}	0.3	-	3.8	3.1	-	3.7	7.1	2.1	2.0	9.7	3.8	2.1	13.9
-9.986	Γ_3^{113}	7.4	-	4.5	0.3	4.7	1.4	3.1	3.1	1.5	6.0	0.1	7.7	3.3
-9.987	Γ_5^{115}	5.2	30.6	18.9	16.7	13.5	3.7	6.0	0.8	2.6	0.2	0.9	0.1	0.3
-10.038	Γ_1^{71}	1.2	3.4	2.3	9.2	-	9.0	0.5	7.2	3.1	4.3	7.1	1.0	10.2
-10.122	Γ_2^{39}	-	-	0.8	2.2	3.3	4.9	6.0	8.1	5.5	1.9	-	1.1	4.4
-10.275	Γ_3^{112}	-	-	4.1	6.0	3.1	0.8	10.2	10.7	0.5	4.9	9.2	3.4	-
-10.430	Γ_2^{38}	-	-	0.2	0.4	1.2	2.5	4.8	10.4	13.6	15.3	16.3	13.0	9.4
-10.460	Γ_3^{111}	13.8	0.5	6.9	0.7	5.5	1.4	8.2	0.6	13.3	0.9	8.4	2.8	3.7
-10.612	Γ_5^{114}	0.2	1.6	0.3	1.0	0.4	0.4	1.5	0.3	3.7	0.5	6.6	1.7	8.7
-10.655	Γ_5^{113}	0.5	2.4	11.9	7.0	12.2	16.9	3.2	15.9	0.3	11.0	1.3	4.9	3.0
-10.698	Γ_3^{110}	-	-	8.0	13.5	12.0	2.5	1.3	6.9	7.1	3.7	0.7	1.9	10.3

図 [3.9]、図 [3.10] に、arm-chair 型ナノチューブのエネルギー準位を示す。

最も細い $n = 0$ の arm-chair 型チューブ $C_{190}H_{10}$ の占有準位、空準位の電荷密度分布を、図 [3.11] に示す。占有、空準位共に 5 組の HOMO、LUMO グループについて示した。占有準位については、上から 3 組の HOMO グループは中心 5 員環付近では分布が低い、5th HOMO グループは中心 5 員環付近での分布が高い。空準位については、3rd および 5th LUMO グループが中心 5 員環付近での分布が高い。

次に細い $n = 1$ の $C_{430}H_{20}$ の電荷分布を、図 [3.12]、図 [3.13] に示す。2nd HOMO グループ、1st LUMO グループが中心 5 員環付近での分布が高い。

図 [3.14]、図 [3.15] は、2 層チューブ $C_{190}H_{10}+C_{430}H_{20}$ の電荷分布である。これらの図は、一見したところ、単層 $C_{430}H_{20}$ のものとあまり変わらない。したがって、arm-chair 型多層チューブでは、電子状態にその幾何学的構造が重疊的に反映されることは少ないように思われる。

3.3 zig-zag 型ナノチューブ

3.3.1 原子構造

図 [3.2(d), (e), (f)] に示した C_{80} のように、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 $1.96 \times (n+1) \text{ \AA}$ 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 \AA である。ただし、ここで図には示さないが、この先端部分では 6 個の 5 員環が互いに接しているので、歪みが非常に大きい。図 [3.16] は次に細い ($n=1$) 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、すなわち、 C_{80} 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。 $n=2$ をスキップして、 $n=3$ のチューブ $C_{520}H_{20}$ を図 [3.17] に示す。バルク部分は、 $n=1$ のチューブ (図 [3.16]) 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、かなり平面状である。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 [3.18] は、これらを結合させた 2 層チューブであり、arm-chair 型と同様に、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 [3.19]～図 [3.21] は、 $n=5$ のチューブ $C_{900}H_{30}$ と組み合わせた 3 層チューブの原子構造である。

3.3.2 電子状態

図 [3.22]、図 [3.23] に、zig-zag 型ナノチューブのエネルギー準位を示す。

図 [3.24] は、 $n=1$ の zig-zag 型チューブ $C_{220}H_{10}$ の 5 組の HOMO グループ、3 組の LUMO グループの電荷分布を示す。2nd HOMO グループは、中心 5 員環付近の分布は高いが、周りの 5 員環付近の分布は低い。4th HOMO グループは、中心および周りの 5 員環付近で分布が高い。

図 [3.25] は $n=3$ の zig-zag 型チューブ $C_{520}H_{20}$ の 4 組の HOMO グループの電荷分布を示す。上から 3 組のグループについては、中心の 5 員環付近は電荷分布が低く、周囲の 5 個の 5 員環付

arm chair

Energy (eV)

10

0

-10

-20



(a) C190H10

(b) C430H20

(c) double tube

図 3.9: arm-chair 型ナノチューブのエネルギー準位。赤は占有準位、青は空準位。(a) C190H10、(b) C430H20、(c) 2層チューブ C190H10+C430H20

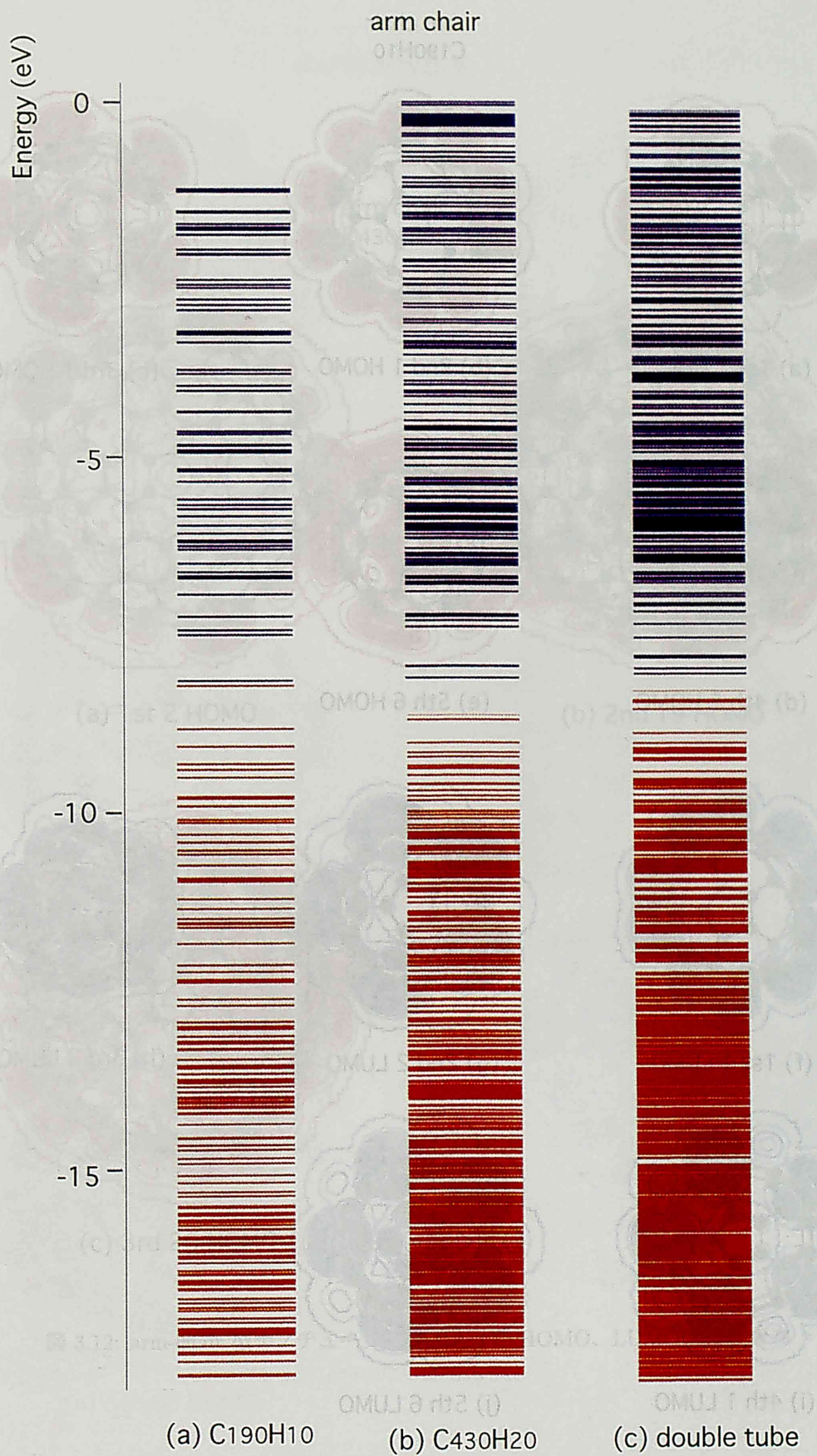
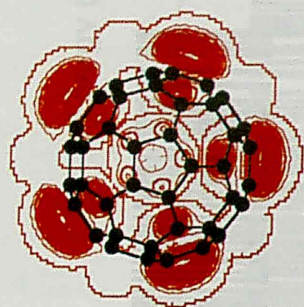
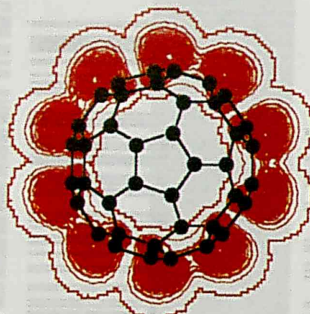


図 3.10: continued. 拡大図

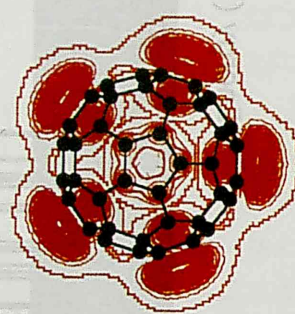
arm chair
C₁₉₀H₁₀



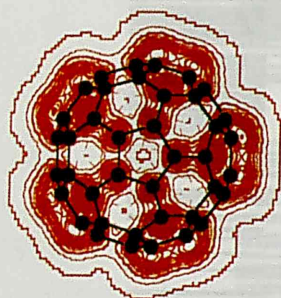
(a) 1st 1 HOMO



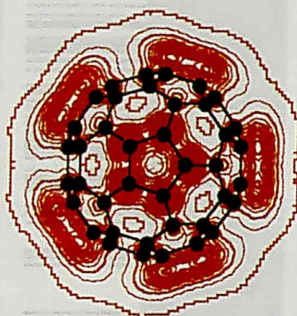
(b) 2nd 1 HOMO



(c) 3rd 1 HOMO



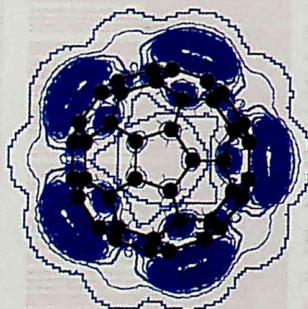
(d) 4th 5 HOMO



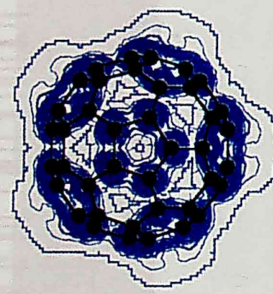
(e) 5th 6 HOMO



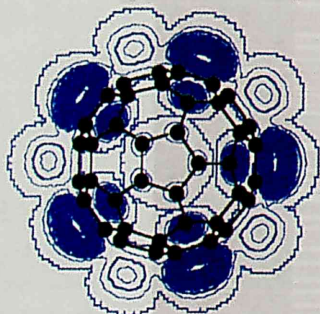
(f) 1st 1 LUMO



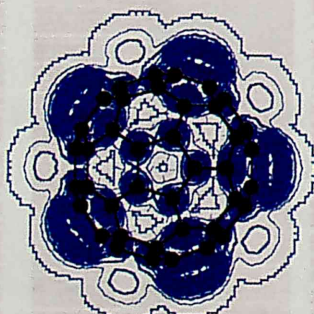
(g) 2nd 2 LUMO



(h) 3rd 2 LUMO



(i) 4th 1 LUMO

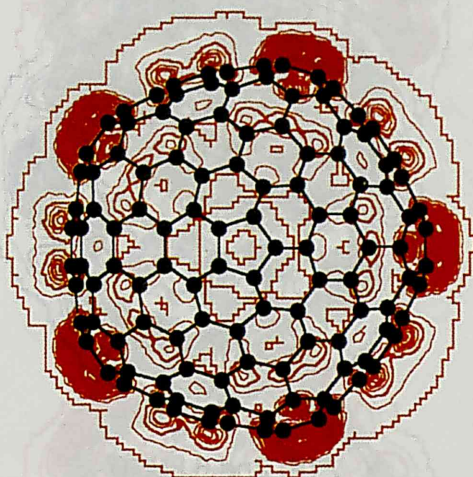


(j) 5th 6 LUMO

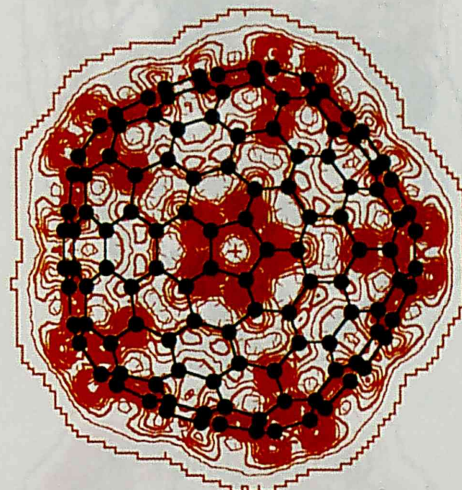
図 3.11: arm-chair 型ナノチューブ (C₁₉₀H₁₀) の HOMO、LUMO の電荷分布。赤色、空色の等高線で、それぞれ、HOMO、LUMO を示す。

double arm chair

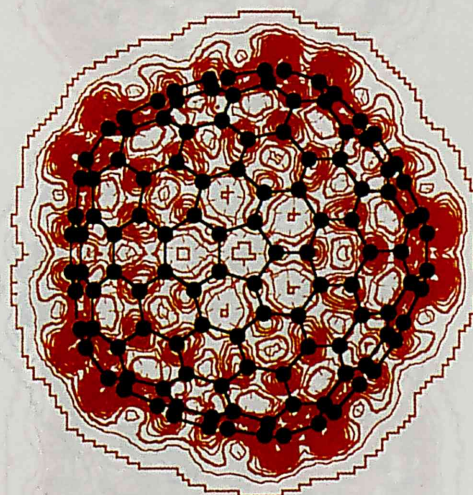
arm chair
C₄₃₀H₂₀



(a) 1st 2 HOMO



(b) 2nd 19 HOMO



(c) 3rd 20 HOMO

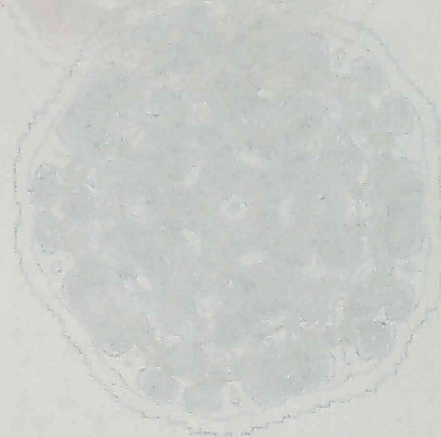


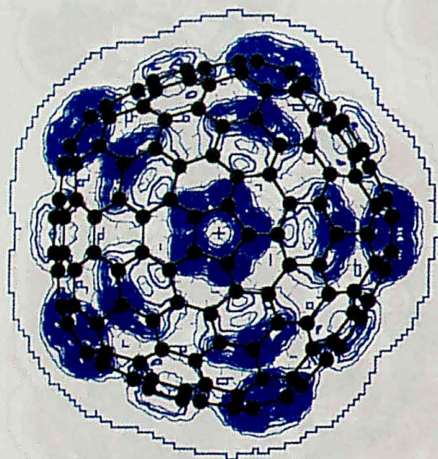
図 3.12: arm-chair 型ナノチューブ (C₄₃₀H₂₀) の HOMO、LUMO の電荷分布

(e) 5th 62 HOMO

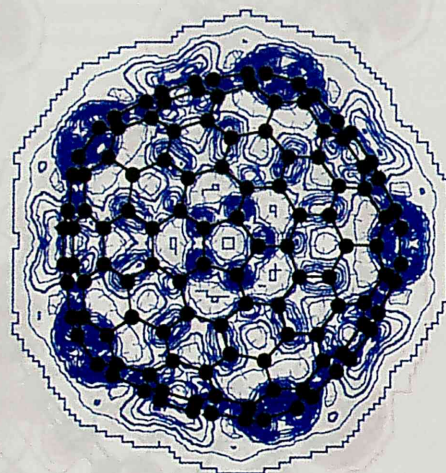
図 3.14: arm-chair 型 2 層ナノチューブ (C₁₀₀H₁₀+C₁₀₀H₂₀) の HOMO、LUMO の電荷分布

arm chair
C190H10

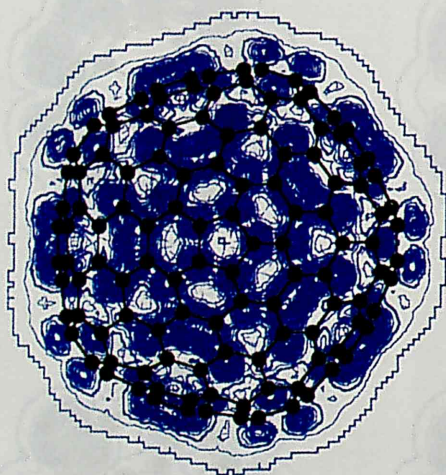
arm chair
C430H20



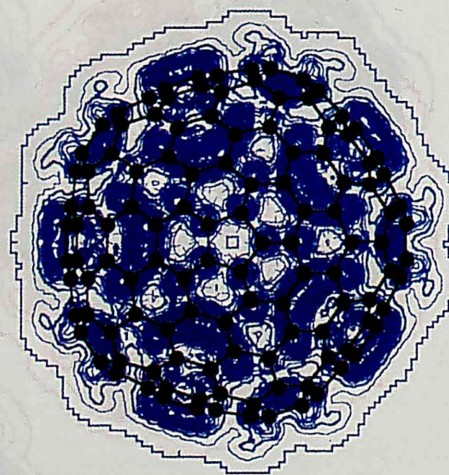
(d) 1st 4 LUMO



(e) 2nd 6 LUMO



(f) 3rd 9 LUMO

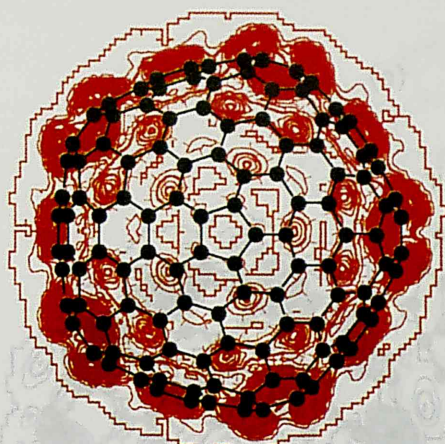


(g) 4th 10 LUMO

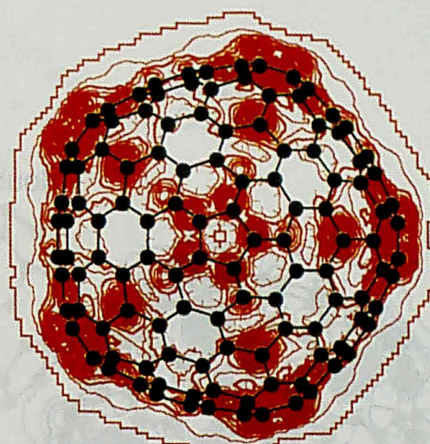
図 3.13: continued.

図 3.11: arm chair 型ナノチューブ ($C_{190}H_{10}$) の HOMO、LUMO の電荷分布。赤色、青色の等高線で、それぞれ、HOMO、LUMO を示す。

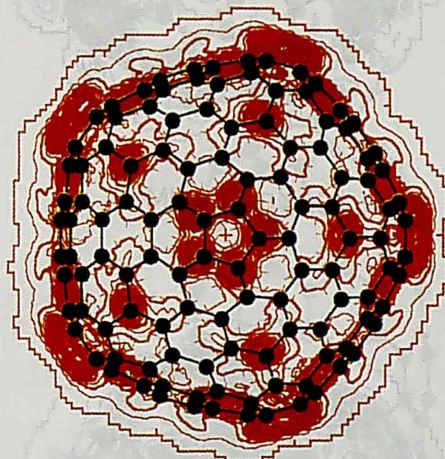
double arm chair



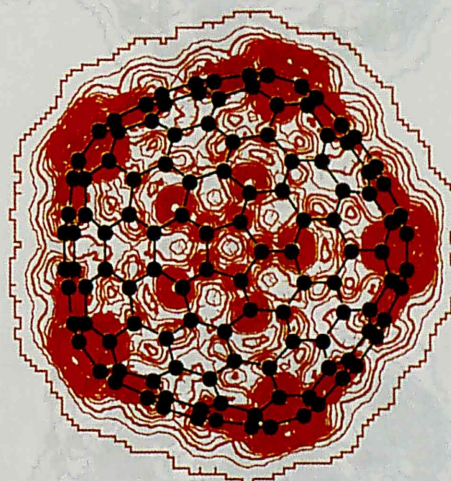
(a) 1st 4 HOMO



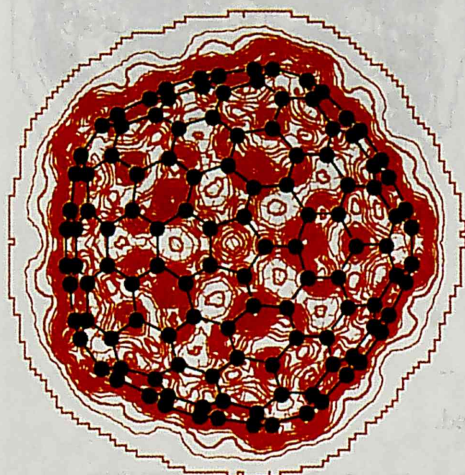
(b) 2nd 12 HOMO



(c) 3rd 14 HOMO

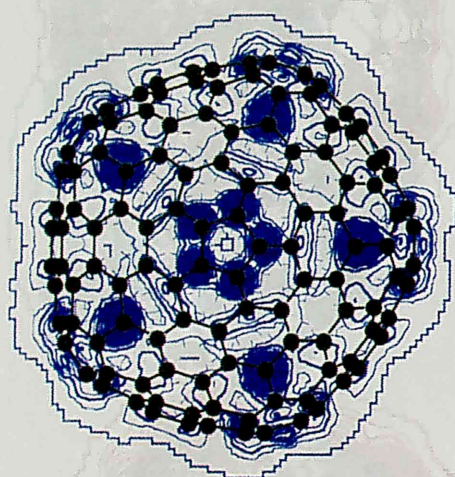


(d) 4th 15 HOMO

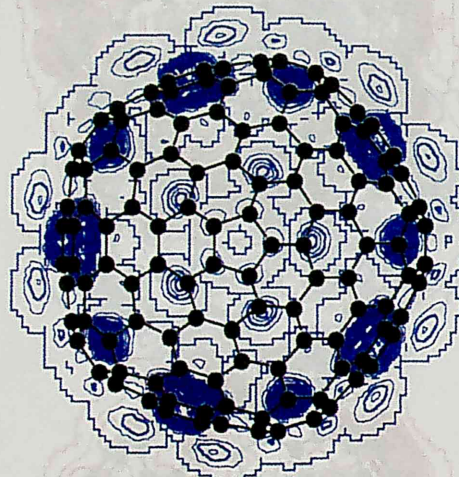


(e) 5th 62 HOMO

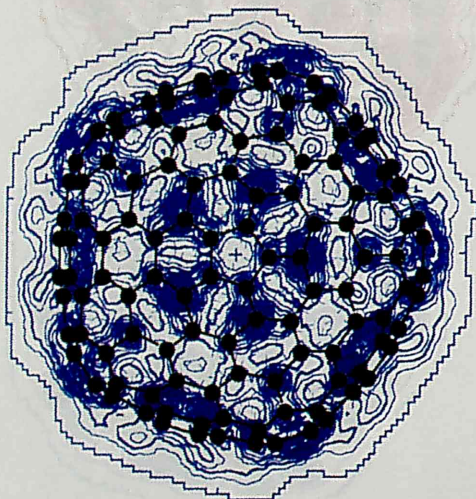
図 3.14: arm-chair 型 2 層ナノチューブ ($C_{190}H_{10}+C_{430}H_{20}$) の HOMO、LUMO の電荷分布



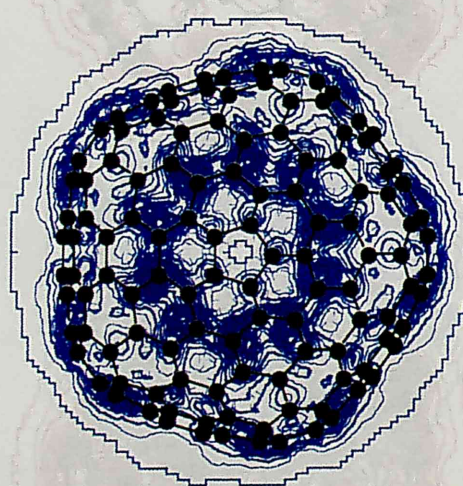
(f) 1st 5 LUMO



(g) 2nd 1 LUMO



(h) 3rd 10 LUMO



(i) 4th 9 LUMO

図 3.15: continued.

図 3.15: continued.

(e) 5th 65 HOMO

図 3.14: arm-chair 型 C₄₀H₁₂₀ の HOMO, LUMO の分子軌道図 (C₄₀H₁₂₀ の HOMO, LUMO の分子軌道図)

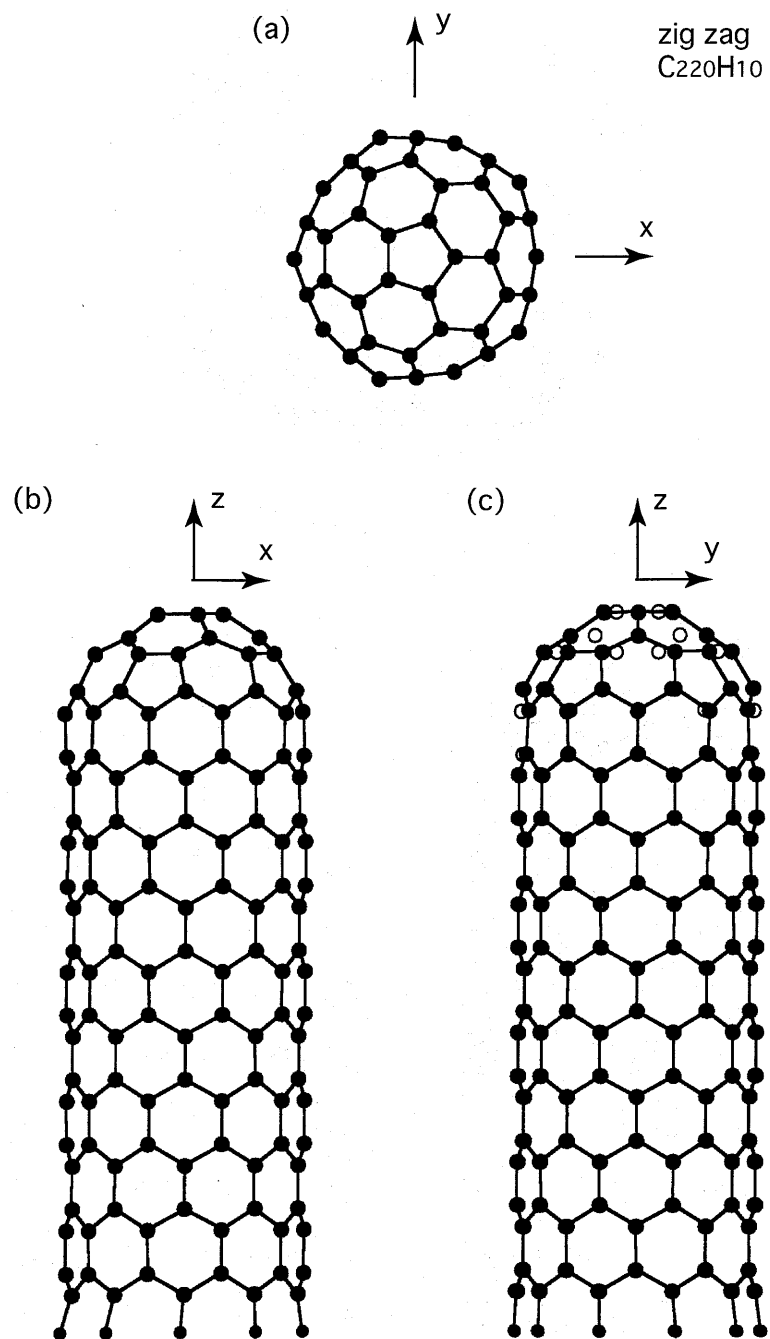


図 3.16: zig-zag 型単層ナノチューブ ($C_{220}H_{10}$) の原子構造。(a) トップビュー、(b) サイドビュー 1、(c) サイドビュー 2

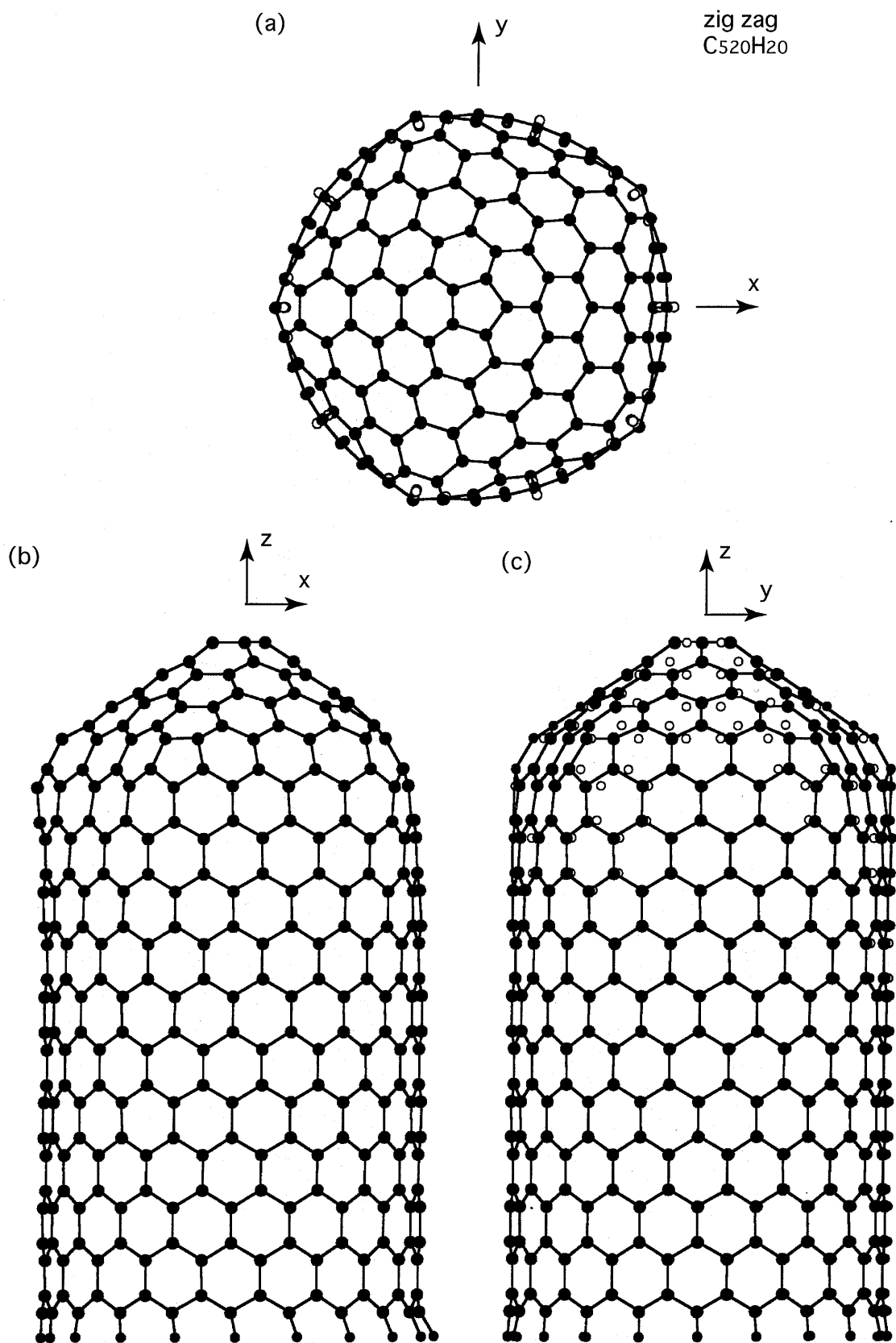


図 3.17: zig-zag 型単層ナノチューブ ($C_{520}H_{20}$) の原子構造。(a) トップビュー、(b) サイドビュー1、(c) サイドビュー2

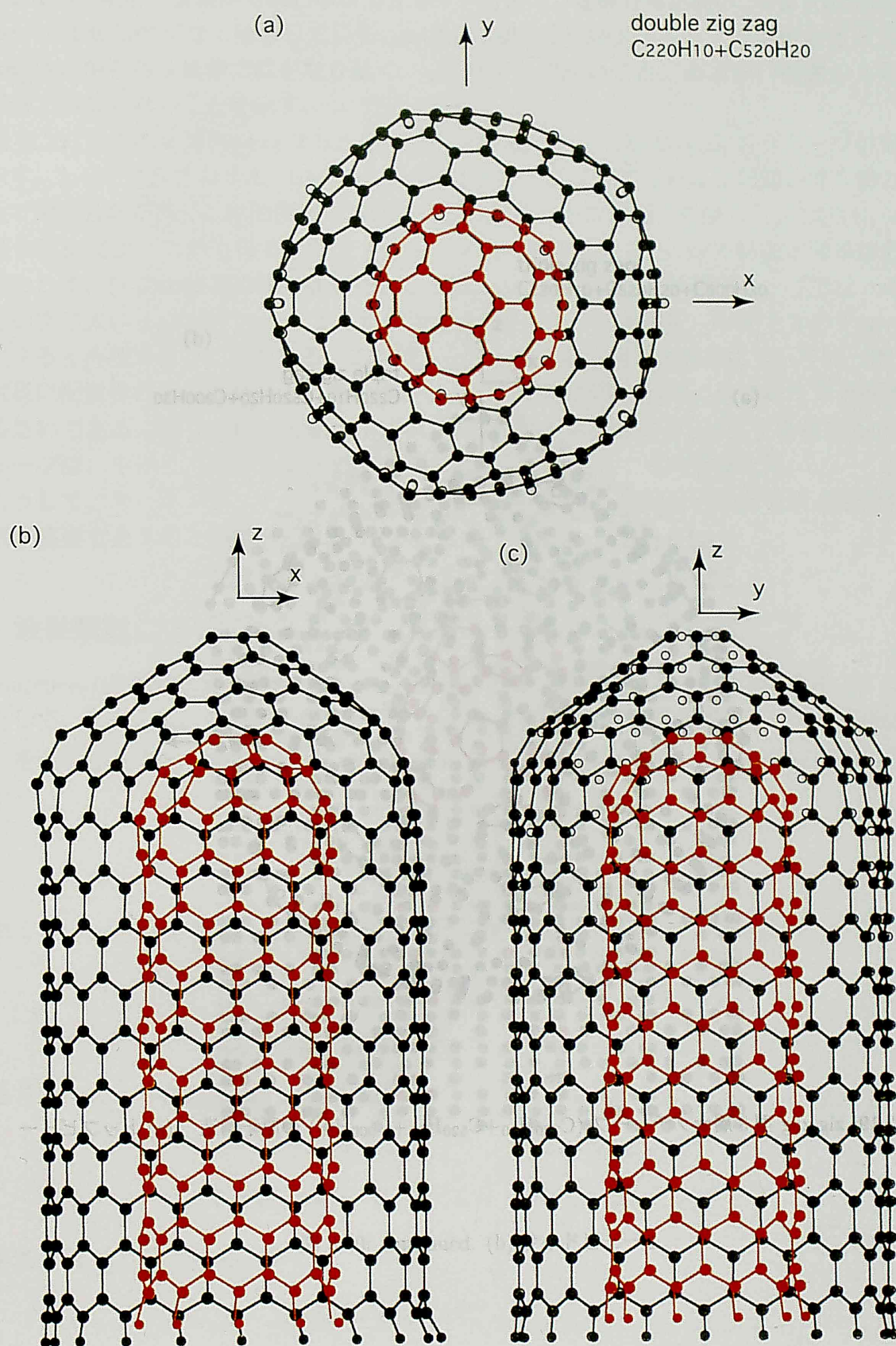


図 3.18: zig-zag 型 2 層ナノチューブ ($C_{220}H_{10}+C_{520}H_{20}$) の原子構造。(a) トップビュー、(b) サイドビュー 1、(c) サイドビュー 2

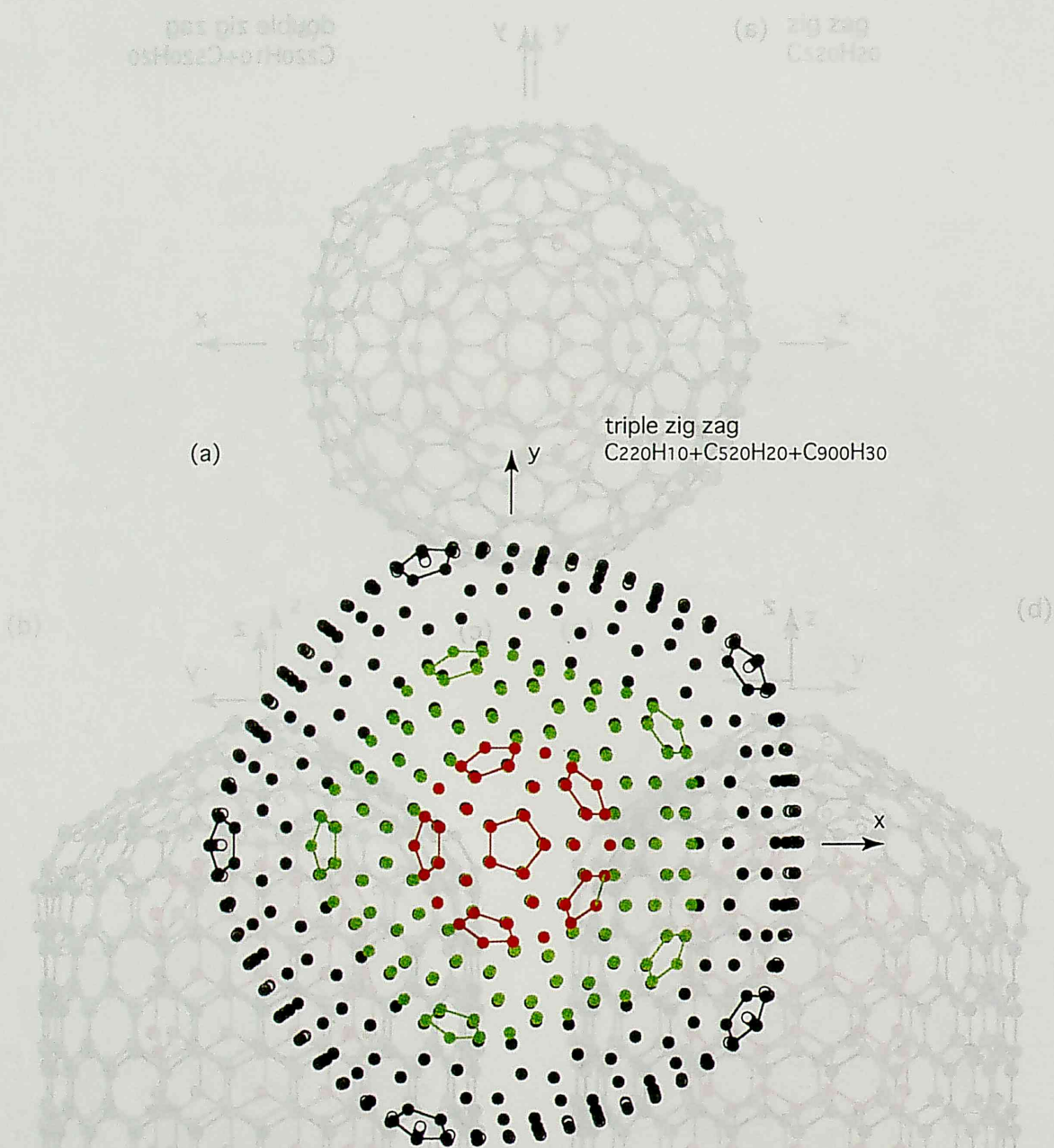
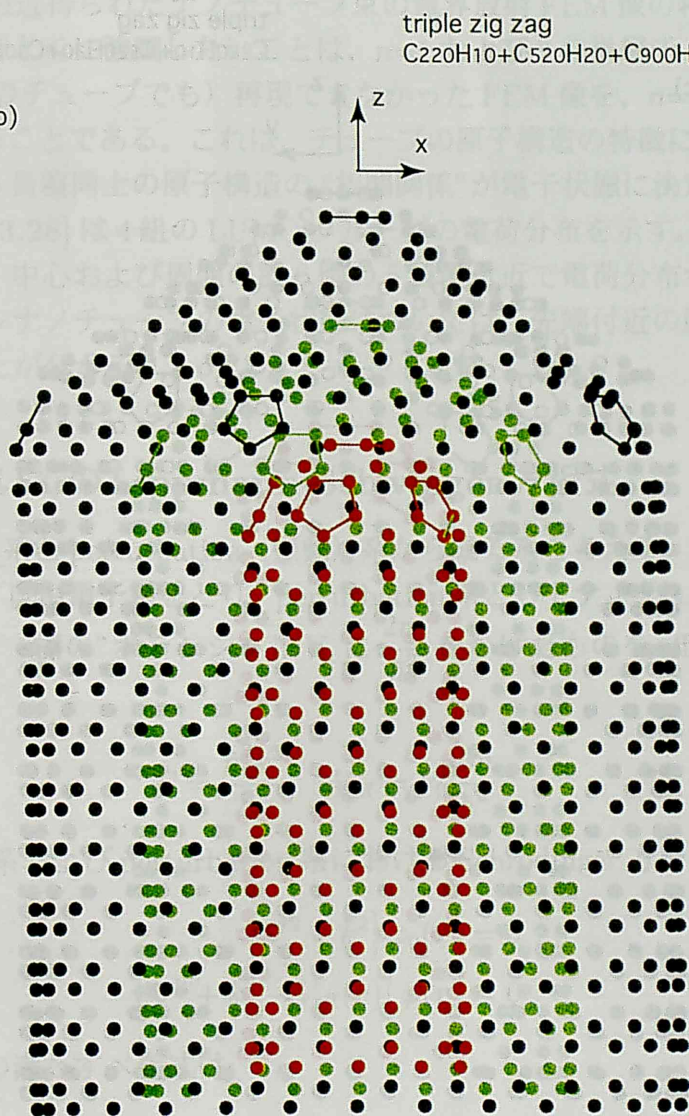


図 3.19: zig-zag 型 3 層ナノチューブ ($C_{220}H_{10} + C_{520}H_{20} + C_{900}H_{30}$) の原子構造 (a) トップビュー

図 [3.27] はこの 2 型 zig-zag チューブ ($C_{220}H_{10} + C_{520}H_{20}$) の 3 型 HOMO グループの電荷分布を示す。2、3、5 番目の 9nd、4th、6th HOMO グループは、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、中間領域では低い。この電荷分布は、細、井原ら [12, 13, 14]、および、大島ら [15] によって最近得られた単一チューブ中の電荷密度 STM 像の特徴と関係があるように思われる。1 型 zig-zag チューブ ($C_{220}H_{10} + C_{520}H_{20} + C_{900}H_{30}$) では、一対の 5 員環

こうして、カーボンナノチューブの分子構造と、最近の電子構造を取り入れた



35

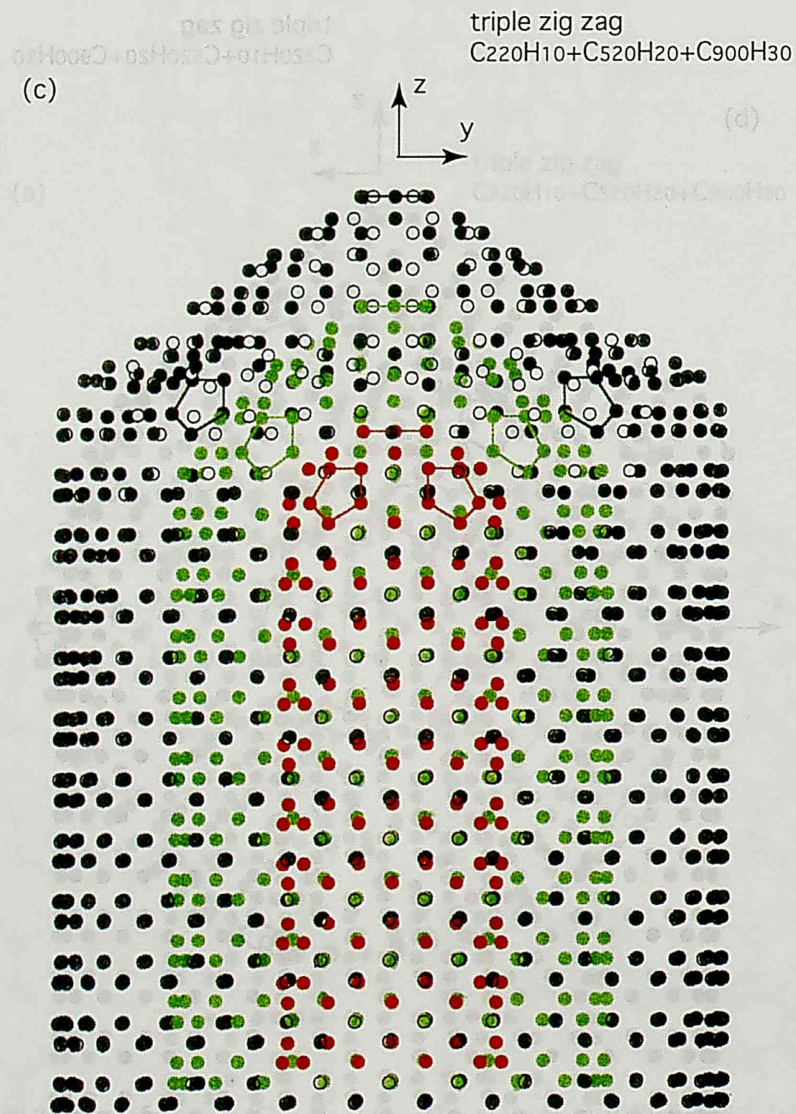


図 3.21: continued. (c) サイドビュー 2

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。4番目の5th HOMO グループはまんべんなく分布している。一方、4組の LUMO グループの電荷分布を示した図 [3.26] 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。

図 [3.27] はこの2層 zig-zag チューブ $C_{220}H_{10}+C_{520}H_{20}$ の5組の HOMO グループの電荷分布を示す。2、3、5番目の3rd、4th、6th HOMO グループは、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、中間領域では低い。この電荷分布は、畑、斉藤ら [12, 13, 14]、および、大島ら [15] によって最近得られたナノチューブ束の電界放射 FEM 像の特徴と関係があるように思われる。[†] 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。図 [3.28] は4組の LUMO グループの電荷分布を示す。1番目の2nd HOMO グループは、やはり、中心および周囲の計6個の5員環付近で電荷分布が高い。

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考察が重要であることが分かる。

4 波動関数についての Lippmann-Schwinger 方程式

reference（非摂動）系と perturbation（摂動）系から成る系を考える。われわれは、reference 系として、たとえば、自由電子系をとり、perturbation 系としてナノチューブなどの散乱体（分子）を含む系をとる。“裸の”ポテンシャル V_0 に $\frac{2m}{\hbar^2}$ をかけたものを effective ポテンシャルとして

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad V_{\text{eff}} = V_0 \frac{2m}{\hbar^2}$$

とおくと、reference 系および perturbation 系における Schrödinger 方程式は

$$\begin{aligned} [\nabla^2 + k^2] \varphi_0(\mathbf{r}) &= 0 \\ [\nabla^2 + k^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (4.1)$$

であり、Green 関数の満たすべき式は

$$\begin{aligned} [\nabla^2 + k^2] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ [\nabla^2 + k^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.2)$$

である。(4.2) から、Green 関数は

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= [\nabla^2 + k^2]^{-1} \\ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= [\nabla^2 + k^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})]^{-1} \end{aligned} \quad (4.3)$$

[†] §2 の走査トンネル顕微鏡 STM 理論の (2.12) によれば、トンネル電流は局所状態密度 ρ に比例するので、われわれの電荷密度は STM 像を反映する。一方、電界放射 FE 像のメカニズムはより複雑で、後述する §4.3、§4.4 で定式化される。最も単純に考えると、FE も局所状態密度に比例するものと思われる。

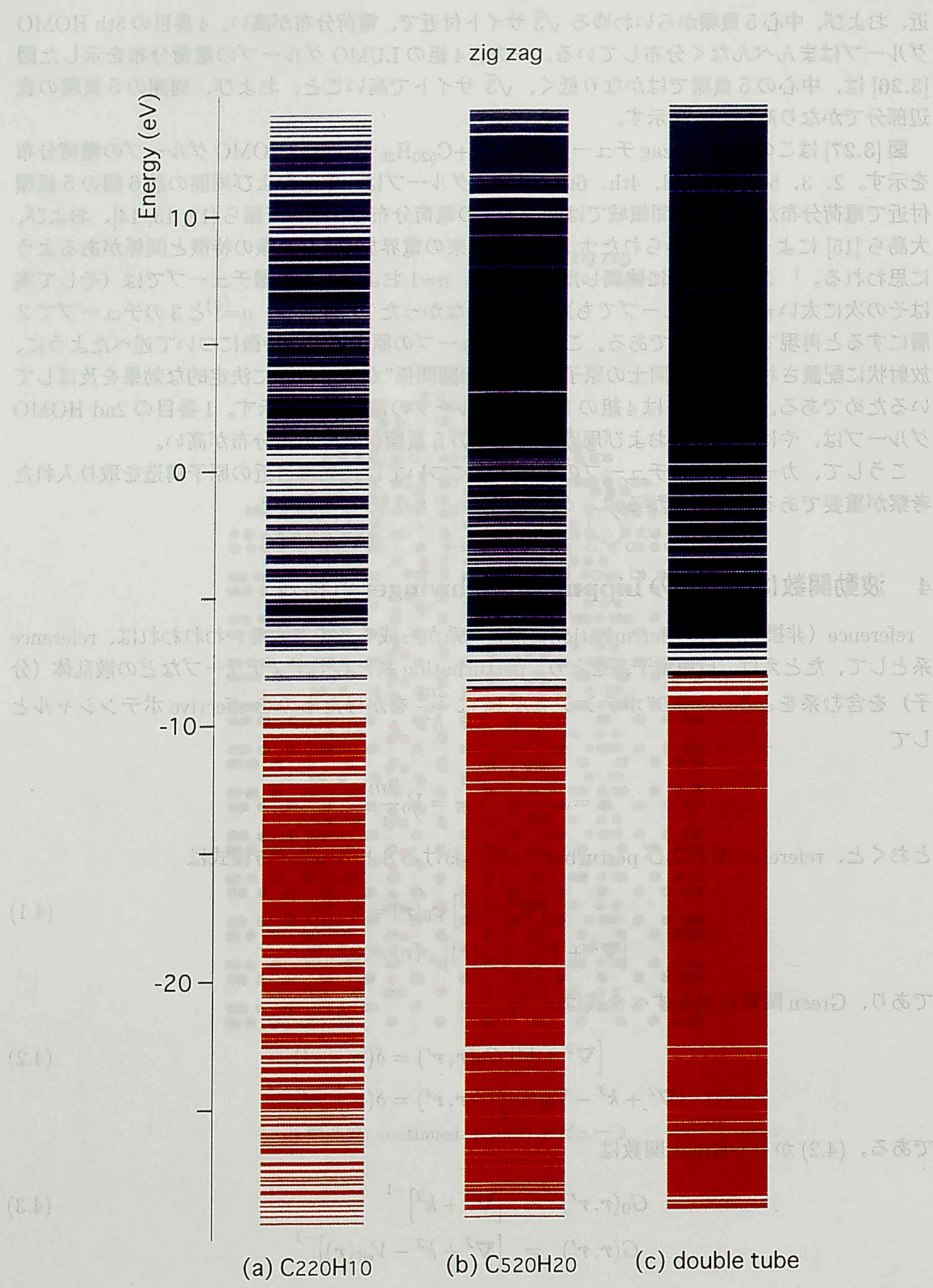


図 3.22: zig-zag 型ナノチューブのエネルギー準位。(a) C₂₂₀H₁₀、(b) C₅₂₀H₂₀、(c) 2 層チューブ C₂₂₀H₁₀+C₅₂₀H₂₀

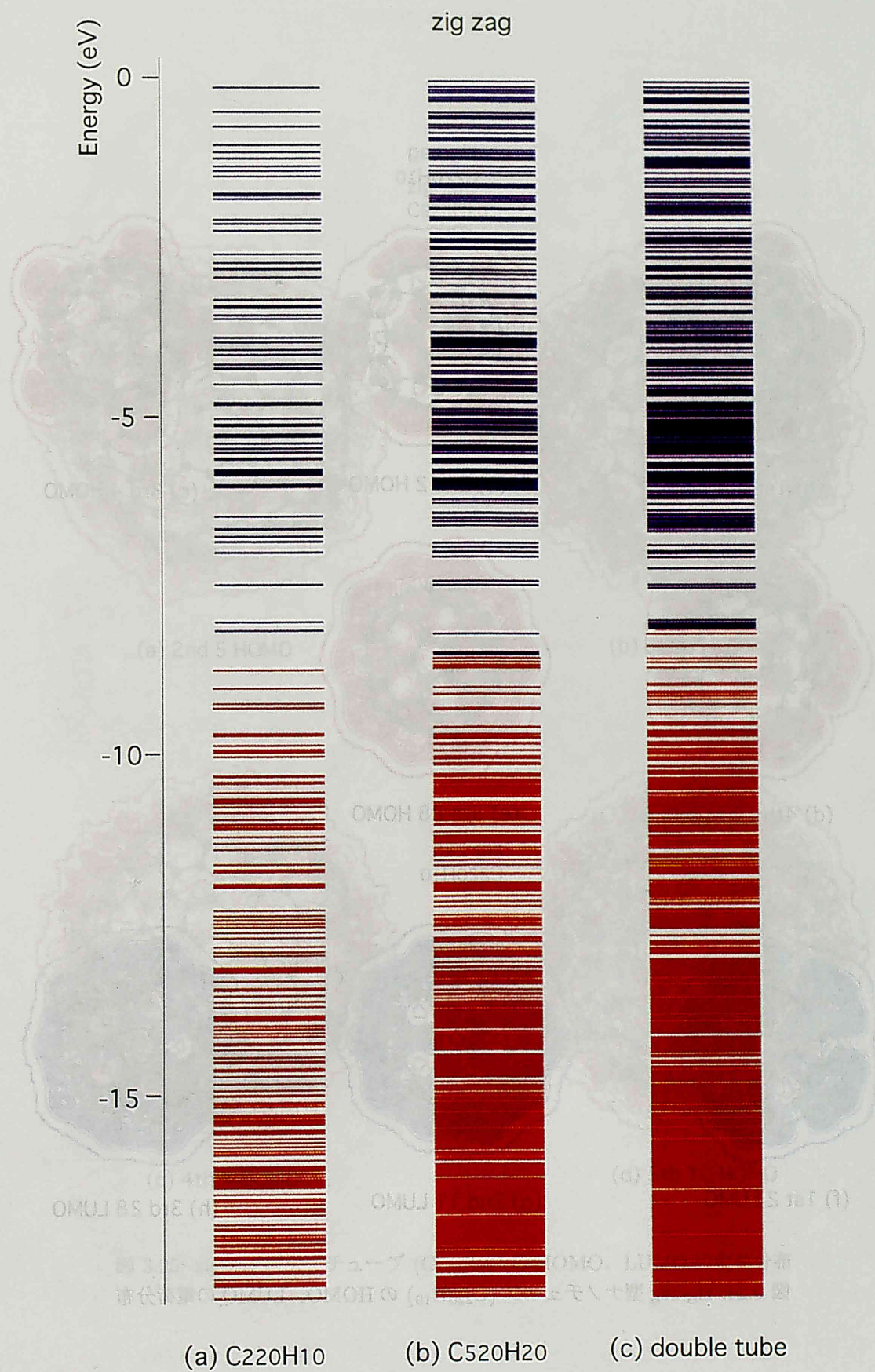


図 3.23: continued. 拡大図

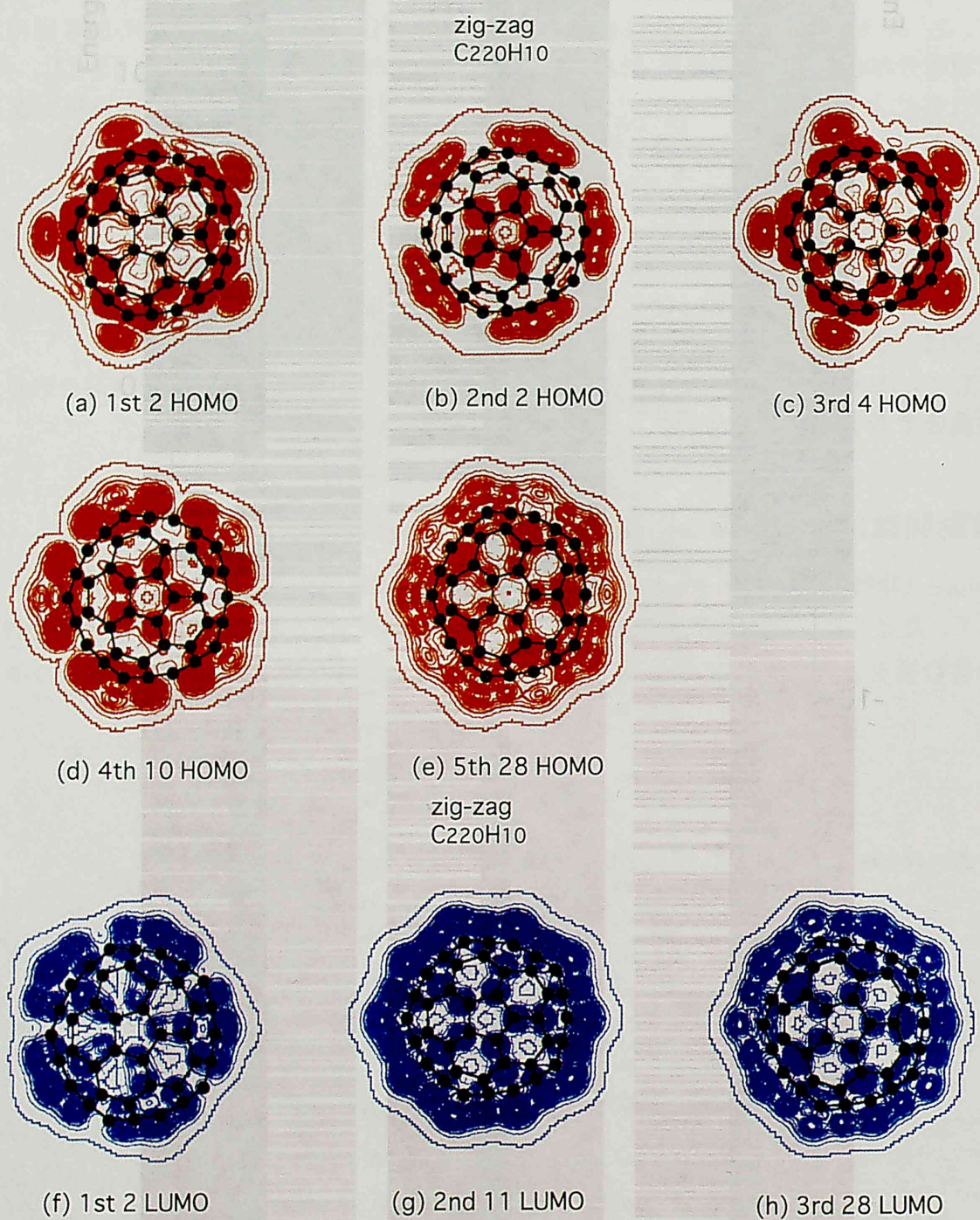
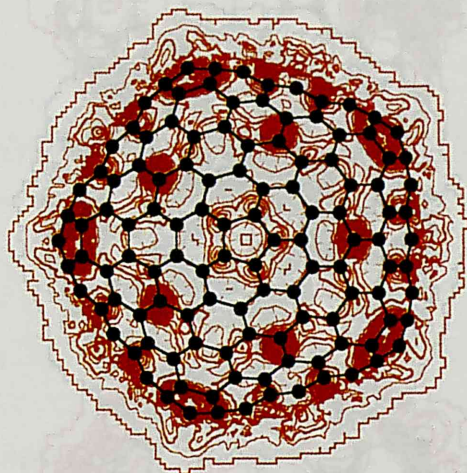


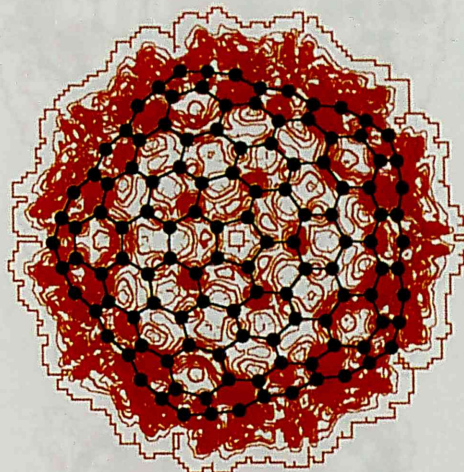
図 3.24: zig-zag 型ナノチューブ (C₂₂₀H₁₀) の HOMO、LUMO の電荷分布

double zig-zag

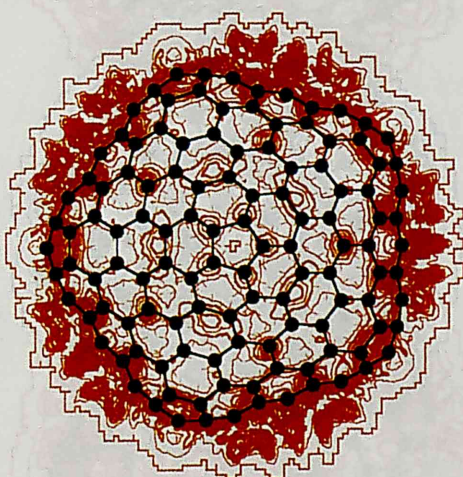
zig-zag
 $C_{520}H_{20}$



(a) 2nd 5 HOMO



(b) 3rd 3 HOMO



(c) 4th 4 HOMO



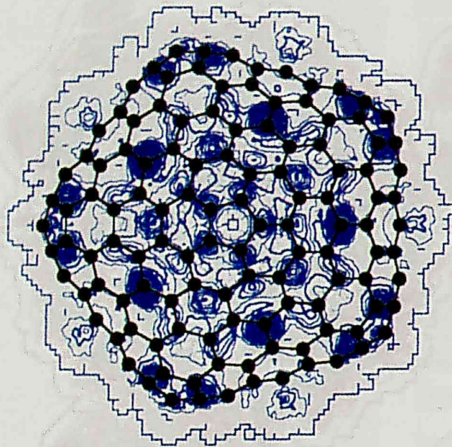
(d) 5th 10 HOMO

図 3.25: zig-zag 型ナノチューブ ($C_{520}H_{20}$) の HOMO、LUMO の電荷分布

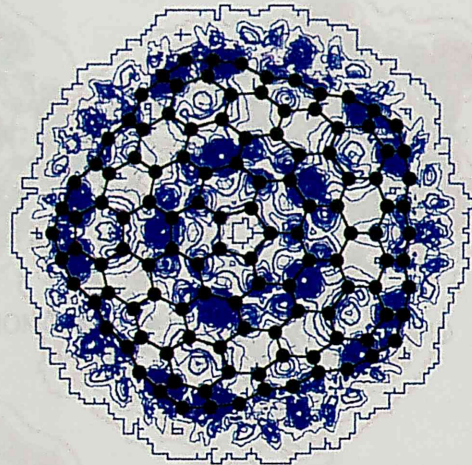
(e) 6th 30 HOMO

図 3.27: zig-zag 型ナノチューブ ($C_{520}H_{20}$) の HOMO、LUMO の電荷分布

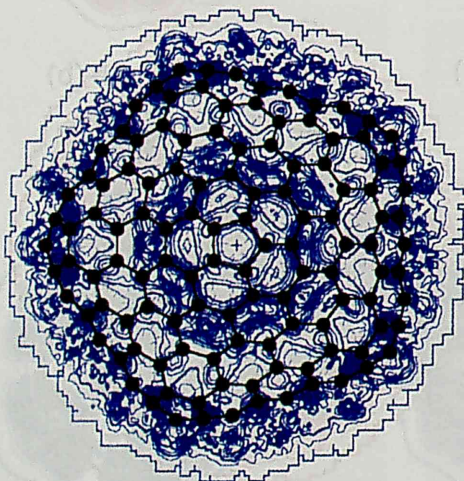
zig-zag
C₅₂₀H₂₀



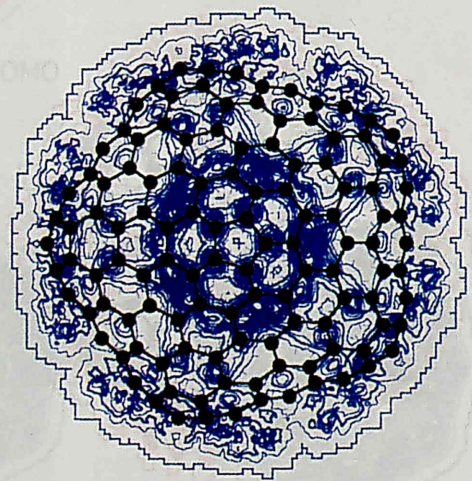
(e) 1st 3 LUMO



(f) 2nd 2 LUMO



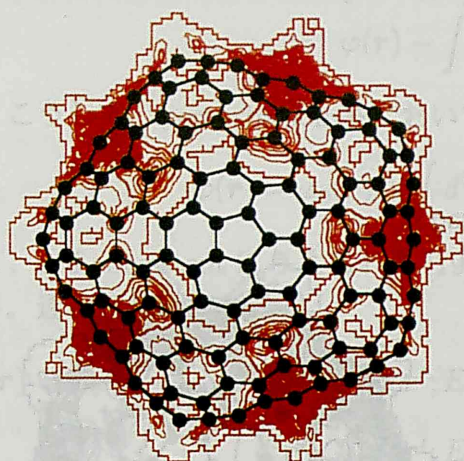
(g) 3rd 4 LUMO



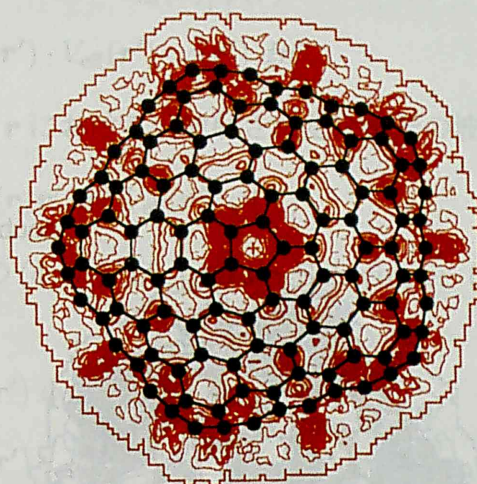
(h) 4th 8 LUMO

図 3.26: continued. 図 3.26: zig-zag 型大/チューブ (C₅₂₀H₂₀) の HOMO, LUMO の電荷分析

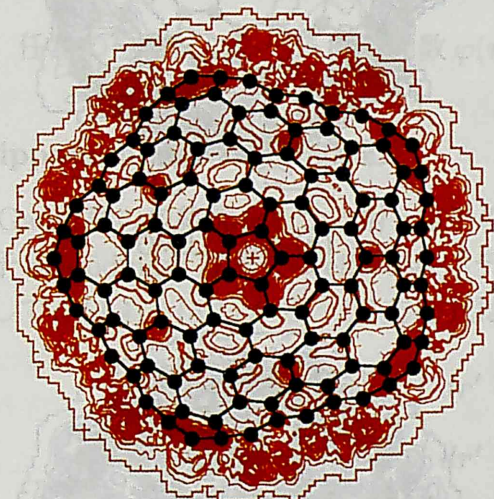
double zig-zag



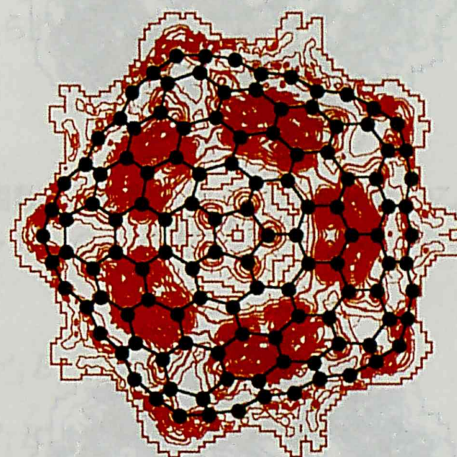
(a) 2nd 2 homo



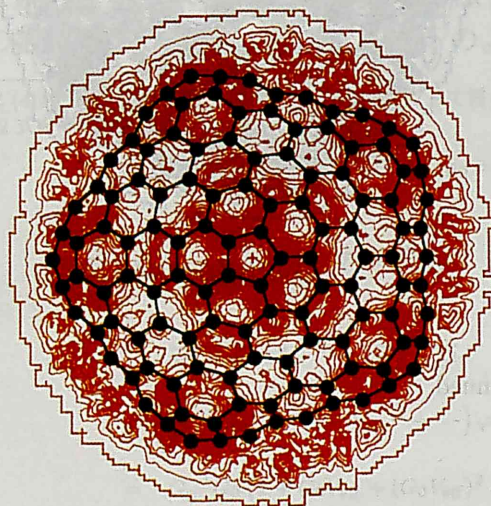
(b) 3rd 6 HOMO



(c) 4th 13 HOMO



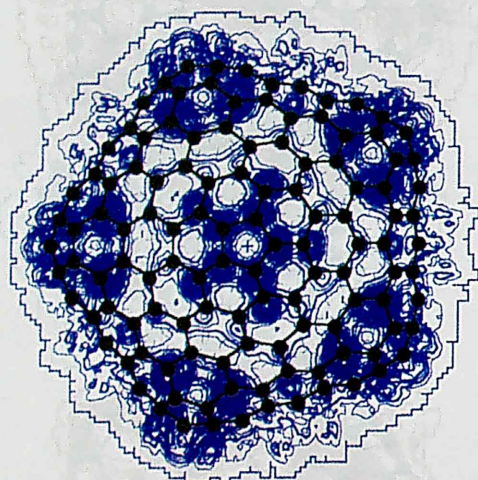
(d) 5th 2 HOMO



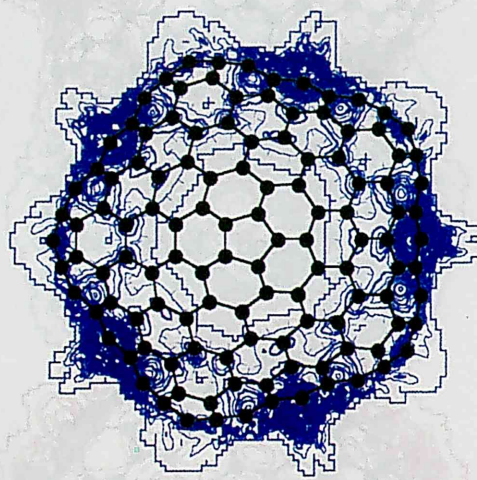
(e) 6th 30 HOMO

図 3.27: zig-zag 型 2 層ナノチューブ ($C_{220}H_{10}+C_{520}H_{20}$) の HOMO、LUMO の電荷分布

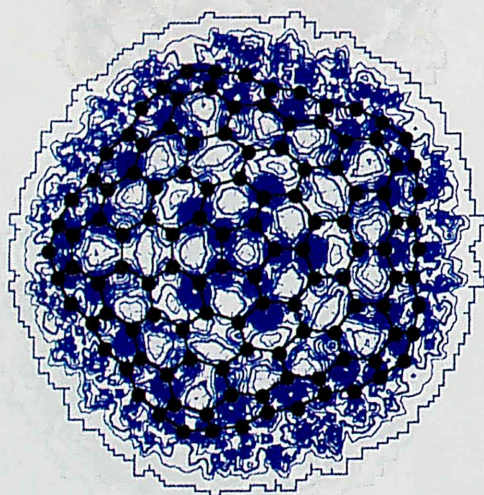
double zig-zag



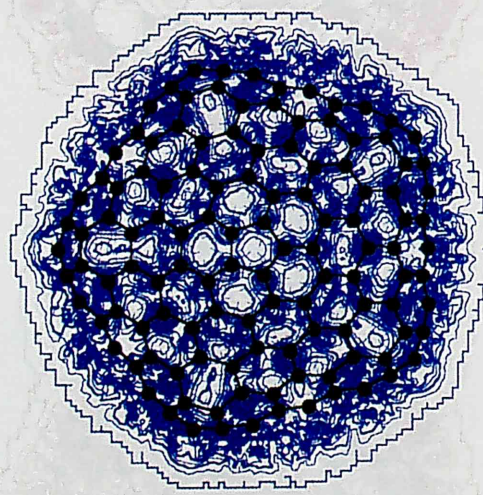
(f) 2nd 4 LUMO



(g) 3rd 2 LUMO



(h) 4th 9 LUMO



(i) 5th 36 LUMO

図 3.28: continued.

である。(4.1)の2式を等しいとおくと

$$\begin{aligned}\varphi_0(\mathbf{r}) &= [\nabla^2 + k^2]^{-1} [\nabla^2 + k^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) \\ &= \varphi(\mathbf{r}) - \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \cdot \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'\end{aligned}$$

を得る。こうして、perturbation 系において座標 \mathbf{r} における（放射された）電子の波動関数は

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \quad (4.4)$$

によって、self-consistent に与えられる [19]。この (4.4) を **Lippmann-Schwinger (LS) 方程式** という。逐次近似法では

$$\begin{aligned}\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) &+ \int d^3\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \varphi_0(\mathbf{r}') \\ &+ \int d^3\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \int d^3\mathbf{r}'' G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}'') \varphi_0(\mathbf{r}'') \\ &+ \dots\end{aligned} \quad (4.5)$$

となる。任意の位置 \mathbf{r} における波動関数 $\varphi(\mathbf{r})$ が得られれば、電流密度を求めることができる。

4.1 Lippmann-Schwinger 方程式

φ_0 を Gauss 型の包絡線をもつ入射 s 電子の波動関数、 φ を散乱電子の波動関数、 V_{eff} を散乱体の一電子 Schrödinger 方程式の effective ポテンシャル、 G_0 、 G をそれぞれ真空、全系の Green 関数として、(4.4)、(4.1) から、LS 方程式は

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \quad (4.6)$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \varphi_0(\mathbf{r}') \quad (4.7)$$

のように2組の式で表される [20]。[§] (4.6) に従い、散乱体の空間をメッシュに分け、 N 次連立方程式を解いて解を求める Adessi らの方法 [20] はうまく機能するが、電算機の容量のためメッシュ点の数の制限がある。そこで、以下のように Green 関数 G を自己無頓着 SCF に求めるこ

[§] (4.6) は (4.4) と同じものであり、(4.7) は次のようにして得られる。
(4.1) の2式を等しいとおくと

$$(\nabla^2 + k^2)\varphi_0 = (\nabla^2 + k^2 - V_{\text{eff}})\varphi$$

だから

$$\begin{aligned}\varphi &= \frac{1}{\nabla^2 + k^2 - V_{\text{eff}}} (\nabla^2 + k^2) \varphi_0 \\ &= \frac{1}{\nabla^2 + k^2} \left(1 + V_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{\nabla^2 + k^2} + V_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{\nabla^2 + k^2} \cdot V_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{\nabla^2 + k^2} + \dots \right) (\nabla^2 + k^2) \varphi_0 \\ &= (1 + G_0 V_{\text{eff}} + (G_0 V_{\text{eff}})^2 + \dots) \varphi_0 \\ &= G_0^{-1} G_0 (1 + G_0 V_{\text{eff}} + (G_0 V_{\text{eff}})^2 + \dots) \varphi_0 \\ &= G_0^{-1} G \varphi_0\end{aligned}$$

を得る。したがって

$$G_0 \varphi = G \varphi_0$$

だから、(4.6) から (4.7) を得る。

とができれば、(4.7) から散乱波 φ を得て、これを (4.6) に代入して、任意の位置における φ を得ることができる。したがって、限界はメッシュ点の数ではなく、Green 関数 G をいかに精度よく求めることができるかどうかで決まる。よく知られているように、理論的には G_0 、 G は

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (4.8)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\psi_l(\mathbf{r}) \psi_l^*(\mathbf{r}')}{E - \epsilon_l} \quad (4.9)$$

で与えられる。ただし、 $k = \sqrt{(2m/\hbar^2)E}$ である。ここで、 ψ_l は散乱体の固有関数、 ϵ_l は固有エネルギーである。和は不連続状態については実際に和であり、連続状態については積分になる。しかし、現実には、有限のベースで張られた空間の占有状態および空状態の不連続状態についての有限な和に縮約される。そして、入射電子が散乱体の電子状態に及ぼす影響は考えない。なぜなら、入射電子のエネルギーは価電子エネルギーに比べてずっと大きいからである。こうして、問題は散乱体の電子状態を解くことに帰着する。(4.9) を (4.7) に代入して、散乱体内の散乱波 φ を次のように得る。^{††}

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}') &= \varphi_0(\mathbf{r}') + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\psi_l(\mathbf{r}')}{E - \epsilon_l} \int d\mathbf{r}'' \psi_l^*(\mathbf{r}'') V_{\text{eff}}(\mathbf{r}'') \varphi_0(\mathbf{r}'') \\ &= \varphi_0(\mathbf{r}') + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A_l}{E - \epsilon_l} \psi_l(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.10)$$

(4.10) を (4.6) の代入して、散乱体から遠く離れた位置での散乱波

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \varphi_0(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \varphi_0(\mathbf{r}') \\ &\quad + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A_l}{E - \epsilon_l} \int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \psi_l(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.11)$$

を得る。ただし、係数 A_l はポテンシャルの非対角要素

$$A_l = \int d\mathbf{r} \psi_l^*(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

である。(4.11) の右辺第 2 項は散乱の Born 近似に対応し、第 3 項は多重散乱に対応する。なお、第 3 項の l についての和は、勿論、Born 展開を意味するのではなく、散乱体の電子状態の完全系を指す。

後節 §4.3 に述べるようにわれわれは第一原理からの計算によって電子状態を得るが、Adessi ら [21] は以下のように取り扱う。すなわち、次の一電子 Schrödinger 方程式を SCF に解く：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{el}}} \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})$$

occupied

^{††} この波動関数が散乱体から遠く離れたスクリーン上での散乱波を示すわけではない。なぜなら、和を有限に縮約して動径方向の大きな運動量 (連続状態) を捨ててしまったので、散乱波の漸遠的描像を再現することができないからである。

電荷密度 ρ の和は占有状態について行う。原子の core ポテンシャル v_{ext} は pseudo-potential 法で求める [22]。 v_{coul} は電荷密度 ρ を用いて

$$v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

で求める。交換相関ポテンシャル v_{xc} は ρ の汎関数として LDF で求める [23][24]。 N_{el} は散乱体の全電子数である。 Adessi ら [21] は Slater 型原子軌道 STO をベースに用いる。したがって、 Gaussian 軌道と違って、 Hamiltonian 行列要素を解析的に計算することはできない。 C_{600} もの大きな散乱体に適用するために、さらに次のような近似をする。すなわち、第 1 の近似は Hamiltonian の中の 3 中心積分をすべて無視すること、第 2 の近似は 2 中心積分の中の最近接以外のものを無視することである。こうして、まず、3 中心積分を無視して電子状態を 1 原子サイトで展開する。この Hamiltonian 行列が収束したら、電子状態を最近接原子サイト間で展開する。この取り扱いは spheroidal coordinate で行う。なお、ベースとして $2s, 2p, 3s, 3p$ を選ぶ。[§]

4.2 DV-X α 電子状態計算による Lippmann-Schwinger 方程式の数値計算

DV-X α 計算 sy.f, dv.f, pr.f, gr.f の概要は §3.1 に述べた。そこで次に、前節 §4.1 の定式を数値プログラム化する。そこで §3.1.4 の gr.f を改訂して、前節 §4.1 の (4.10)、(4.11) から LS 方程式の解を直接求めるプログラムを作成する。

4.2.1 Lippmann-Schwinger 方程式 ls.f

まず、adessi ら方法 [20] に準拠する。 i をスクリーン上の観測点の番号、 j を散乱体のメッシュ点の番号 (総数 N 、体積要素 Δ_j) として、固有状態の番号 l (プログラムでは、既約表現 Γ の番号を in、その既約表現の中での下からの順番 ins、既約表現の次元数 ind について和は $\sum_{\text{in}} \sum_{\text{ins}} \sum_{\text{ind}}$ になる) とする。

まず、(4.10) から散乱体内の散乱波 $\tilde{\varphi}$ を求めると

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_j) = \varphi_0(\mathbf{r}_j) + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A_l}{E - \epsilon_l} \psi_l(\mathbf{r}_j) \quad (4.13)$$

$$A_l = \sum_{j=1}^N \psi_l^*(\mathbf{r}_j) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \varphi_0(\mathbf{r}_j) \Delta_j \quad (4.14)$$

となる。 E は入射電子のエネルギーであり、固有値 ϵ_l は原子単位でセーブされていて、STO 波動関数 ψ_l はプログラム gr.f のサブルーチン PHI をそのまま使う。入射電子の波動関数 φ_0 は、たとえば散乱問題においては、次のようにとることができる：波源位置 $\mathbf{R}_0 = (-R_0, 0, 0)$ で強度 1 に規格化した z 方向に進む Gaussian envelope の入射波は

$$\varphi_0(\mathbf{r}_j) = \frac{e^{ik|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_0|}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_0|} \exp\left[-\frac{x_j^2 + y_j^2}{((z_j + R_0)/2)^2}\right] \quad (4.15)$$

である。[†] ここで、Gaussian envelope の幅は、Adessi ら [20] のシミュレーションに一致するようにとる。

[§] 励起状態 $3s, 3p$ を取り入れることは重要である。

[†] au での $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ の大きさは次のようになる。

$$k = \frac{\sqrt{2 \times 9.1093897 \times 10^{-31} [\text{kg}] E \times 1.60217733 \times 10^{-19} [\text{J}]}}{1.05457266 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]} = \dots \times 10^9 \sqrt{E} [\text{m}^{-1}] = \dots \sqrt{E} [\text{nm}^{-1}]$$

(4.14) の散乱体のポテンシャル V_{eff} は、electron-nucleus Coulomb int., electron-electron Coulomb int., exchange int. の 3 項からなる。まず、空間の各位置について、電子波動関数 ψ_i を STO の和として、やはり gr.f のサブルーチン PHI で求める。この絶対値の 2 乗を占有状態について和をとったものが電荷密度 ρ である。こうして、Coulomb int. が得られる。[§] exchange int. は電荷密度の 1/3 乗で得られる。

次に、この散乱体内の散乱波を使って、スクリーン上の波動関数を (4.11) により求める：

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}_i) = & \varphi_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^N G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \varphi_0(\mathbf{r}_j) \Delta_j \\ & + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A_l}{E - \epsilon_l} \left(\sum_{j=1}^N G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \psi_l(\mathbf{r}_j) \Delta_j \right) \end{aligned} \quad (4.16)$$

ここで、真空の Green 関数 G_0 は、球面波の形 (4.8) で与えられる。

4.2.2 電子散乱の定式化 1

分子のメッシュ点のとり方として最も簡単なものは、 $m_x \times m_y \times m_z$ 個にとることである。

次に簡単で有用なメッシュ点の取り方として、散乱体の原子位置 [25] (総数 N_A) にとり、メッシュ点についての積分要素は原子間距離の 3 乗にとる。こうすると、散乱体ポテンシャル V_{eff} の計算においてメッシュ点上での値を定義しなければならない。このうち、electron-nucleus Coulomb int. を原子の 1s 軌道のエネルギーの $-Z$ [a.u.] 倍に選ぶ。また、同一原子上での “self” electron-electron Coulomb int. は 1/2 [a.u.] 離れた位置のものであると仮定する。すなわち

● ポテンシャル V_{eff} の各項の値

前述のように、ポテンシャル V_{eff} は electron-nucleus、electron-electron、exchange の 3 項からなる。

まず、異なるサイトについては有限であるが、同一サイトの電子—電子相互作用 e-e は発散するので、この大きさを次のように見積もる。電子波動関数は、(3.1) のように、Slater 軌道で与えられる。1s 軌道は、(3.2) のように

$$|R_{1s}|^2 = 4\alpha^3 e^{-2\alpha r} \quad \text{where} \quad \alpha = \frac{Z}{a_0}$$

だから、動径 r の平均値は

$$\langle r_{1s} \rangle = 4\alpha^3 \int_0^\infty r e^{-2\alpha r} r^2 dr = 4\alpha^3 \frac{\Gamma(4)}{(2\alpha)^4} = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3a_0}{2Z} \quad (4.17)$$

を得る。ただし、数学公式 [26] により、 Γ 関数の定義式

$$\int_0^\infty e^{-ax} x^\alpha dx = \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{a^{\alpha+1}}$$

$$= \frac{\dots \sqrt{E}}{10 \times .529177249} [\text{au}^{-1}] = \frac{\sqrt{2 \times 9.1093897 \times 1.60217733} E}{1.05457266 \times 10 / 0.529177249} [\text{au}^{-1}] = 0.271106285 \sqrt{E} [\text{au}^{-1}]$$

[§] Coulomb int. $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}$ は au では $\frac{e_i e_j}{r_{ij}}$ と表されることが、次のようにして分かる。

$$\frac{(1.60217733 \times 10^{-19})^2 [\text{C}^2]}{4\pi \times 8.854187817 \times 10^{-12} [\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}] \times 0.529177249 \times 10^{-10} [\text{m}]} = \dots [\text{J}] = \dots / 4.3597482 \times 10^{-18} [\text{au}] = 1 [\text{au}]$$

表 4.1: Slater の effective screening charge $Z_{\text{eff}}(2s, 2p)$ for C atom

	C	H
absolute	6	1
effective	3.25	1.0

を使った。したがって、同一サイトの electron-electron 相互作用を、原子単位 a.u. で

$$V_{e-e} = \frac{\rho^2}{\langle r_{1s} \rangle} = \frac{2Z \rho^2}{3a_0} \quad (4.18)$$

で与えられるものとする。

同一サイトの電子—核相互作用 electron-nucleus の大きさについては、(3.2) から

$$|R_{2p}|^2 = \frac{\alpha^5}{24} r^2 e^{-\alpha r}$$

$$\langle r_{2p} \rangle = \frac{\alpha^5}{24} \int_0^\infty r^5 e^{-\alpha r} dr = \frac{\alpha^5 \Gamma(6)}{24 \alpha^6} = \frac{5}{\alpha} = \frac{5a_0}{Z} \quad (4.19)$$

$$V_{e-n} = -\frac{Z \rho}{\langle r_{2p} \rangle} = -\frac{Z^2 \rho}{5a_0} \quad (4.20)$$

を得る。

- Slater の effective screening charge

価電子の effective charge については、Slater[27] の規則がある。すなわち

1. Nothing from any shell outside the one considered.
2. An amount 0.35 from each other electron in the group considered (except in the 1s group, where 0.30 is used instead)
3. If the shell considered is an s, p shell, an amount 0.85 from each electron with total quantum number less by 1, and an amount 1.00 from each electron still further in; but in a $3d$ shell, an amount 1.00 from every electron inside it

である。結局、C および H 原子の価電子の effective charge は、表 [4.1] のようになる。

まず、Gaussian envelope の電子波源で、平面・球面スクリーンとパラメタの関係を図 [4.1] に示す。電子散乱では、遠方からの電子線を散乱体に当てて（球面）スクリーンに写し出すので、球面スクリーンの中心は散乱体の位置が尤もらしい。また、次節 §4.3、§4.4 で求めるトンネル放出の場合も散乱体位置であるので、図 (b) の配置にする。

われわれは、積分のメッシュ点として（電子放出の primitive な計算の §4.4.2 では原子位置に取る）以後はサンプリングポイントに取るが、この Devel らの方法 [25] を基本的に採用する。

4.3 フラーレン、ナノチューブによる電子散乱

4.3.1 電子散乱の定式化 2

われわれは積分のメッシュ点を DV- $X\alpha$ 計算のサンプリングポイントにとって計算する。

まず、DV- $X\alpha$ 計算の各サンプリングポイントにおける 確率密度、サブルーチン phiphi によ

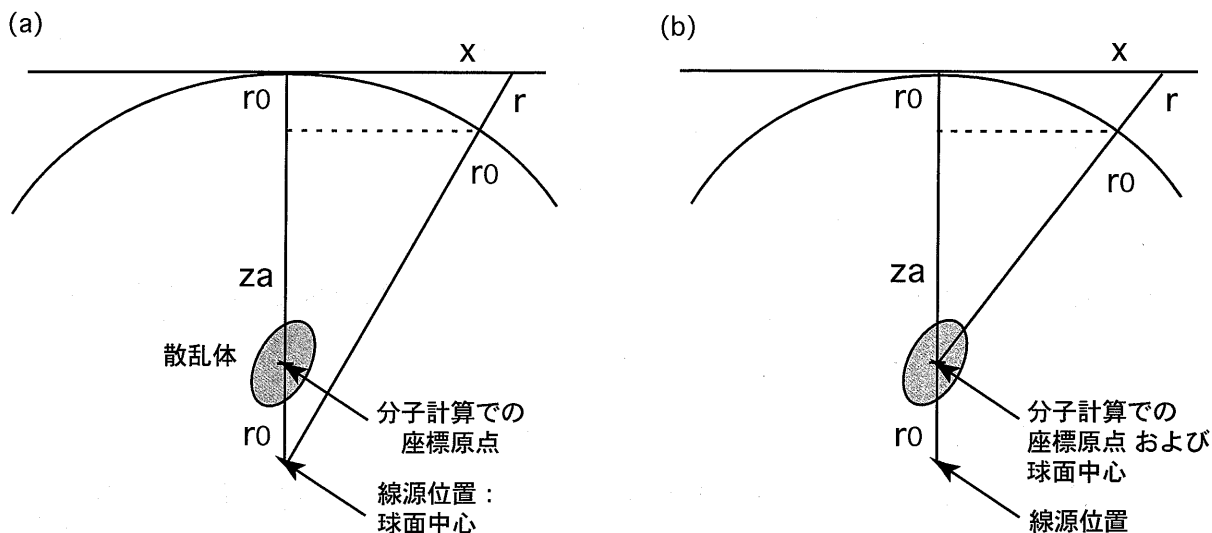


図 4.1: 平面スクリーンと球面スクリーン (a) 入射波源を中心、(b) 分子を中心

る電荷密度について考察する。表 [4.2] に示したように、 $t\text{den} = \sum_i \text{den}(i)$ を $\text{den}(i) \leq 0.1$ のみの場合と全部について求める。DV 計算におけるサンプリングポイントは、波動関数の変化の大きな（すなわち、原子核に近い）部分について $\text{den}(i)$ を大きくするような、フェルミ分布に従って確率分布していた。したがって、 $t\text{den}$ には $\text{den}(i) \geq 0.1$ の寄与が大きいことが分かる。 $\text{den}(i) \leq 0.1$ 、all の 2 つの場合の $t\text{den}$ は、おおむねサンプリングポイント数に比例する。なお、サンプリングポイントは $(n\sqrt{2}, n\sqrt{3}, n\sqrt{5})$ where $n = 1, 2, \dots, N$ の小数部分をとる。以後の計算においては、 $\text{den}(i)$ は和が 1 になるように規格化し、サンプリングポイントの座標 (x_p, y_p, z_p) と共にファイルとしてセーブする。また、次の V_{eff} の計算で用いるために、各サンプリングポイントがどの原子に属するかを示すパラメタ $\text{nsp}(i)$ をファイルにセーブする。

次に、電荷密度を求めるのに、 $\text{den}(j)$ をかけるべきか、かけざるべきかの問題について吟味する。 $\rho(\ell, j) \equiv \text{ch0}(\ell) \times \text{ppp}(\ell, j)^2$ の和は、サンプリングポイント数におおむね比例する。 $\text{den}(j) \leq 0.1$ 、all の 2 つの場合の比は、おおむね一定で、約 1.2~1.3 である。一方、規格化した $\text{den}(j)$ をかけた $\rho(\ell, j) \times \text{den}(j)$ の和は、ほぼ一定であり、 $\text{den}(j) \leq 0.1$ かどうかによって決まる。 C_{60} については両者は殆ど等しい。（われわれは C_5 についても計算したが） C_5 と C_{60} について、後者が前者の 12 倍になるのではなく、ほぼ同じ値を与えるのは、これらは系の大きさで決まるのではなく、サンプリングポイントで決まる物理量だからである。われわれは、以後の計算では $\rho(\ell, j) \times \text{den}(j)$ を採用する。得られた結果、たとえば、 C_5 でサンプリングポイント数 10000 のとき、1/10 領域の 884 点についての 0.18333 に比例定数をかけて、全価電荷 $t\text{ch}=30$ にする。また、この電荷密度の計算においては、5 回対称性を利用してサンプリングポイントの領域を $\frac{1}{10}$ に限ってもよいことも分かる。こうして、各既約表現 ℓ 、各サンプリングポイント j についての STO (パラメタ $\text{chp}(\ell, j)$)、すなわち、 $\psi_\ell(\mathbf{r}_j) = \text{ppp}_{\text{in,ins,ind}}(j_p)$ をセーブして、以後の計算ではこれを読み込んで利用する。[†] なお、サブルーチン phiphi によって電荷密度 ppp を計算するのが（後の vefvef , wflwfl と共に）最も CPU を要する。

そして、最も難しい全エネルギー計算 V_{eff} について考察する。計算は、5 回対称性を考慮し

[†] 既約表現 ℓ についての和はプログラムでは次のようになる：
$$\sum_{\ell=1}^{\infty} = \sum_{\text{in}=1}^{\text{nir}} \sum_{\text{ins}=1}^{\text{irco}(\text{in})} \sum_{\text{ind}=1}^{\text{irdim}(\text{in})}$$

表 4.2: C_{60} において (右から) DV サンプルングポイント j における確率密度 $\text{den}(j)$ の和 tden 、サブルーチン phiphi による価電子レベルの電荷密度 $\text{rho}(\ell, j) \equiv \text{ch0}(\ell) \times \text{ppp}(\ell, j)^2$ の和、および、これらの積 $\text{rho}(\ell, j) \times \text{den}(j)$ の和。 N は計算に寄与するサンプルングポイント数。なお、region が 1/20 であることの意味は、 I_h 対称性を考慮して、1/20 の領域について計算したことである。ここで、DV- $X\alpha$ 計算のサンプルングポイント数 s.p. は 10000 である。

s.p.	region	den(j)	N	$\sum_{\ell,j} \text{rho}(\ell, j) \times \text{den}(j)$	$\sum_{\ell,j} \text{rho}(\ell, j)$	$\text{tden} = \sum_i \text{den}(j)$
1000	1/20	≤ 0.1	47	0.2757224E+00	0.8425148E+01	0.2760423E+00
		all	47	0.2757224E+00	0.8425148E+01	0.2760423E+00
	whole	≤ 0.1	964	0.2645324E+00	0.1629278E+03	0.3066097E+01
		all	1000	0.2103423E+00	0.1724842E+03	0.5127432E+05
10000	1/20	≤ 0.1	495	0.2672322E+00	0.8159098E+02	0.1677270E+01
		all	511	0.2132458E+00	0.8567038E+02	0.6587157E+03
	whole	≤ 0.1	9633	0.2661084E+00	0.1615242E+04	0.3224726E+02
		all	10000	0.2107570E+00	0.1710542E+04	0.7033432E+05

た $\frac{1}{10}$ 領域および全領域で行う。なお、比較のために、DV- $X\alpha$ 計算の価電子レベルの和、インプット AO レベルの和も求める。

表 [4.3] に示したように、交換相互作用 exch は、 $\text{den}(j) \leq 0.1$ の値は $\text{den}(j) = \text{all}$ の値の約 1.5 倍である。これは、 $0.1 \leq \text{den}(j) \leq 1$ のサンプルングポイントは、原子核に近いので、 $\text{den}(j)$ には大きな寄与をするが、 $\text{chp}(j)$ には小さな寄与しかしないからである。ここで、それぞれの場合に、 $\text{den}(j)$ は 1 に規格化され、 $\text{chp}(j)$ は tch に規格化されていることに注意しよう。ところが、 exch の大きさが coul1 、 coul2 に比べて 1 ~ 2 桁小さいことは、 $X\alpha$ 計算が不十分であることを意味する。

価電子電荷と原子核間のクーロン相互作用 coul1 は、 C_5 も C_{60} もサンプルングポイント数 s.p. によらず、殆ど一定である。これは、サンプルングポイントが 1 に規格化されているためであり、もっともなことである。

価電子電荷 i, j 間のクーロン相互作用 coul2 は、 C_{60} の計算から、相棒の電荷 j については $\text{den}(j)$ をかけて和をとるべきであることが分かる。なぜなら、そのときだけ、 coul1 と coul2 の大きさが同程度になるからである。calc.A、B、C の結果を比べると、calc.C でのみ、 coul1 、 coul2 、したがって、 V_{eff} が尤もらしい大きさになるので、サンプルングポイント i についても $\text{den}(j)$ をかけて和をとるべきであることも分かる。

C_{60} の計算に関するかぎりでは、LS 計算のサンプルングポイント数 1000 or 10000、 $\frac{1}{20}$ or whole、および $\text{den}(j) \leq 0.1$ or all の 8 つの場合のどれも尤もらしい値になり、どれを採用すべきか判定できない。そこで、 C_5 、 C_{10} について計算すると、 V_{eff} は 8 つのうち、3 つの場合で V_{eff} が負になる。 V_{eff} が正になる理由は、系が小さいのでサンプルングポイントが集中して、価電子間の斥力 coul2 が大きな値になるためだと思われる。 C_5 、 C_{10} については、whole 領域で、 $\text{den}(j) \leq 0.1$ がいいことが分かる。このことから、全エネルギーの計算においては、 $\text{den}(j) \leq 0.1$ のサンプルングポイントのみについて、和をとるときは $\text{den}(j)$ をかけて計算する。以下においては、計算は s.p.=10000 で行う。

calc.DV は DV- $X\alpha$ 計算で得た価電子レベル $\text{ee0}(\ell)$ に占有数 $\text{ch0}(\ell)$ をかけて和をとったもの

表 4.3: C_{60} において、 $V_{\text{eff}}(j)$ のサンプリングポイント j についてのポテンシャルの和 $\sum_j V_{\text{eff}}(j)$ 。ただし、 $V_{\text{eff}} = \text{coul1}(\text{e-n}) + \text{coul2}(\text{e-e}) + \text{exch}$ である。ここで、coul1 は点 i の価電子電荷と原子核 j とのクーロン引力、coul2 は点 i と点 j の価電子電荷間の斥力、exch は点 i の価電子電荷の $X\alpha$ モデルによる交換力である。“calc.A” ($= \text{coul1} + \text{coul2} + \text{exch}$) では V_{eff} をそのまま和をとり、“B” ($= \text{coul1} + \text{coul2} \times \text{den}(j) + \text{exch}$) では価電子間の斥力に $\text{den}(j)$ をかけて和をとり、“C” ($= \text{den}(j) \times [\text{coul1} + \text{coul2} \times \text{den}(j) + \text{exch}]$) ではさらに全体に $\text{den}(i)$ をかけて和をとった。比較のため計算した“DV”では DV- $X\alpha$ 計算の価電子レベルの和、“AO”ではインプット AO レベルの和をとった。

s.p.	region	den(j)	N	calc.	$\sum_j V_{\text{eff}}(j)$	$\sum_j \text{coul1}(j)$	$\sum_j \text{coul2}(j)$	$\sum_j \text{exch}(j)$	
1000	1/20	$\leq .1$	47	A	0.785651E06	-0.194117E5	0.807525E5	-0.270612E3	
				B	-0.519345E06	-0.194117E5	0.541384E4	-0.270612E3	
				C	-0.142684E05	-0.194117E5	0.541384E4	-0.270612E3	
		all		47	C	-0.142684E05	-0.194117E5	0.541384E4	-0.270612E3
	whole	$\leq .1$	964	A	0.738561E08	-0.194156E5	0.180967E6	-0.295615E3	
				B	-0.119281E08	-0.194156E5	0.454682E3	-0.295615E3	
				C	-0.192566E05	-0.194156E5	0.454682E3	-0.295615E3	
		all		1000	C	-0.196659E05	-0.193982E5	0.118706E1	-0.268862E3
	10000	1/20	$\leq .1$	495	A	0.122432E09	-0.194099E5	0.755443E6	-0.276012E3
B					-0.523999E07	-0.194099E5	0.695562E4	-0.276012E3	
C					-0.127303E05	-0.194099E5	0.695562E4	-0.276012E3	
		all		511	C	-0.163496E05	-0.193992E5	0.331516E4	-0.265604E3
whole		$\leq .1$	9633	A	0.859059E10	-0.194029E5	0.198448E7	-0.290320E3	
				B	-0.117403E09	-0.194029E5	0.640446E3	-0.290320E3	
				C	-0.190528E05	-0.194029E5	0.640446E3	-0.290320E3	
		all		10000	C	-0.194313E05	-0.193982E5	0.234273E3	-0.267404E3
DV				-0.137487E04					
AO				-0.202121E04					

であり、calc.AO は DV- $X\alpha$ 計算のインプット AO レベルにインプット占有数をかけて和をとったものである。calc.DV は多電子効果のため calc.AO より浅めの値を与える。われわれの計算結果は、たとえば C_{60} の s.p.=10000、 $\text{den}(i) \leq 0.1$ 、calc.C の値は $\sum_i V_{\text{eff}}(j) = -0.1905286\text{E}+5$ で、calc.DV の $-0.13748\text{E}+4$ に比べて 15 倍も大きな値になる。こうして、符号については尤もらしいが、その絶対値については満足すべきものではない。したがって、以下の LS 波動関数の計算においても、散乱項の寄与は定性的なものであることに注意しなければならない。

4.3.2 電子散乱の LS 波動関数

前節 §4.3.1 に述べた $\psi_\ell(j)$ と $V_{\text{eff}}(j)$ を使って、(4.11) の スクリーン上の波動関数 $\varphi(\mathbf{r})$ を求める。手順は次の通りである。

- DV- $X\alpha$ 計算で求めた固有値 ϵ_ℓ と占有数をサブルーチン ee0ch0 で求め、これらのパラメータ ee0(ℓ)、ch0(ℓ) をファイルにセーブする。

- サンプルングポイント j での入射波 $\varphi_0(j)$ (パラメタ $ph0(j)$) をサブルーチン $ph0ph0$ で求め、ファイルにセーブする。このとき、Devel ら [25] のようにガウス型の波束を考えないで、球面波が湯川型のように exponential decay するものとする。decay constant は経験的に決める。何故なら、Devel らのガウス型波束は恣意的であり、実際に計算すると散乱波よりも大きな値になって物理的に望ましい結果を得ることができないからである。
- 上に述べた $V_{\text{eff}}(j)$ (パラメタ $veff(j)$) をサブルーチン $vefvef$ で求め、 $coul1(j)$ 、 $coul2(j)$ 、 $exch(j)$ をそれぞれ、ファイルにセーブする。
- 積分 (4.12) の A_ℓ (パラメタ $aa0(\ell)$) をサブルーチン $aa0aa0$ で求め、ファイルにセーブする。
- 式 (4.10) のサンプルングポイント j での波動関数 $\tilde{\varphi}(j)$ (パラメタ $wf0(j)$) をサブルーチン $wf0wf0$ で求め、ファイルにセーブする。なお、この $\tilde{\varphi}(j)$ はスクリーン上の波動関数 $\varphi(i)$ を求めるのに、直接の関係はない。
- 式 (4.11) のスクリーン上の波動関数 $\varphi(x, y)$ (パラメタ $wf1(x, y)$) をサブルーチン $wf1wf1$ で求め、ファイルにセーブする。なお、われわれのスクリーンは球面である。
- サブルーチン $d5symm$ で、 $a(x, y) = |\varphi(x, y)|^2$ を 5 回対称にする。結果を mathematica 用にファイルにアウトプットする。
- mathematica で等高線プロットして、電界放射の像と比較する。

これまでに求めたサンプルングポイントの各セットについて波動関数を計算する。図 [4.2] に C_{60} の全領域のサンプルングポイントについて $|\text{波動関数}|^2$ を示した。図から $\text{den}(j)=\text{all}$ は定性的によくないので、 $\text{den}(j) \leq 1$ を採用する。とくに、 $\text{s.p.}=1000$ の $\text{den}(j)=\text{all}$ は軸対称なものになる。ここで、 s.p. は DV- $X\alpha$ 計算におけるサンプルングポイント数であり、 N はこの図を求めるのに使ったサンプルングポイント数である。

これらの図は、サブルーチン matplt でプロットするとき、サブルーチン $d5symm$ で 5 回対称にしているが、次に、この 5 回対称化 $d5symm$ の是非について考える。(図には示さないが、 C_5 、 C_{10} では両者はよく似ている) 図 [4.3] に示したように、 $\text{s.p.}=1000(N=964)$ は印象はかなり違ったものになる。したがって、5 回対称化については cpu は大したことはないこともあって、これからも 5 回対称化することにする。

問題は、ダブル・ナノチューブなどの大きな系に適用するには cpu を稼がなければならないので、5 回対称のサンプルングポイントを使って、スクリーン上の波動関数を得ることができるかどうかである。 C_{60} について、サンプルングポイントを反転対称 ($-x_p, -y_p, -z_p$) にしたものを加えて、 $\frac{1}{20} \times 2$ 領域のサンプルングポイントを使って求めた $|\text{波動関数}|^2$ を、図 [4.4] に示した。図 (a)、(b)、すなわち、 $\frac{1}{20} \times 2$ 領域のサンプルングポイントによる波動関数には対称性がない。この結果を 5 回対称化したもの (物理的には不合理であるが) が、図 (c)、(d) である。一方、複素数である波動関数を 5 回対称化した上で、絶対値の 2 乗をとったものが、図 (e)、(f) である。(g)、(h) は、さらに 5 回対称化したものである。図 (c)、(d) と図 (e)、(f) は全く違った様相を示す。重要なことは、この図 (e)、(f) が、全領域での $|\text{波動関数}|^2$ の図 [4.3] の第 1 行の図 (a)、(c) を再現するかどうかである。両者を比較すると、 C_{60} については放射状になるという特徴は再現しているように見えるが、十分とはいえない。したがって、5 回対称性を利用して $\frac{1}{20} \times 2$ 領域で計算をすませることはできず、われわれの所期の目標を達成することができなかった。残念!ながら、われわれは全領域のサンプルングポイントについて波動関数を求める。

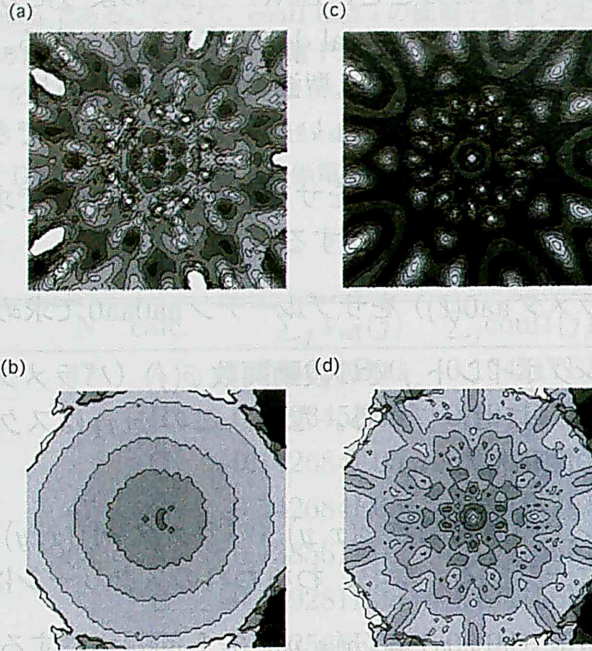


図 4.2: C_{60} の whole 領域のサンプリングポイントによるスクリーン上の全領域での散乱電子の波動関数 (a) s.p.= 1000, whole, $\text{den}(j) \leq 1$, $N = 964$, $\text{max} = 0.242614\text{E}+02$, (b) $\text{den}(j): \text{all}$, $N = 1000$, $\text{max} = 0.689262\text{E}+13$, (c) s.p.=10000, whole, $\text{den}(j) \leq 1$, $N = 9633$, $\text{max} = 0.572179\text{E}-04$, (d) $\text{den}(j): \text{all}$, $N = 10000$, $\text{max} = 0.529193\text{E}+12$

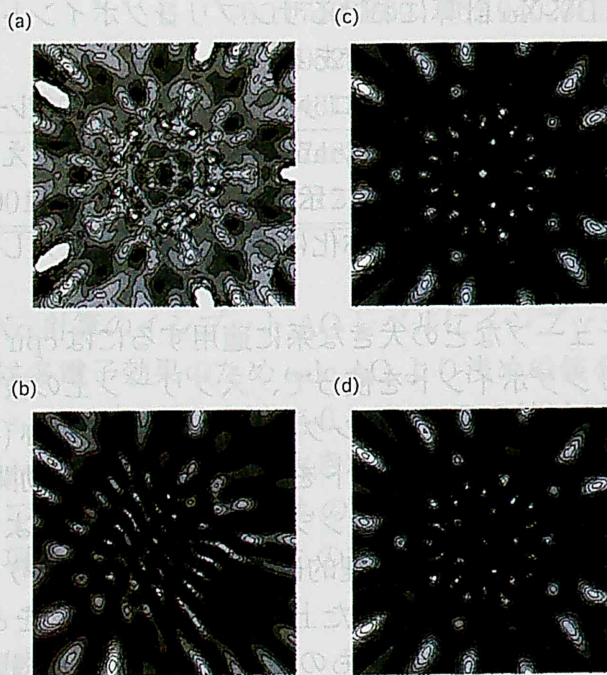


図 4.3: C_{60} の whole 領域のサンプリングポイントによるスクリーン上の全領域での散乱電子の波動関数 (5 回対称化の是非) (a) s.p.= 1000, whole, $\text{den}(j) \leq 1$, $N = 964$, 5-fold symm., $\text{max} = 0.242614\text{E}+02$, (b) not symm. (c) s.p.=10000, whole, $\text{den}(j) \leq 1$, $N = 9633$, 5-fold symm., $\text{max} = 0.572179\text{E}-04$, (d) not symm.

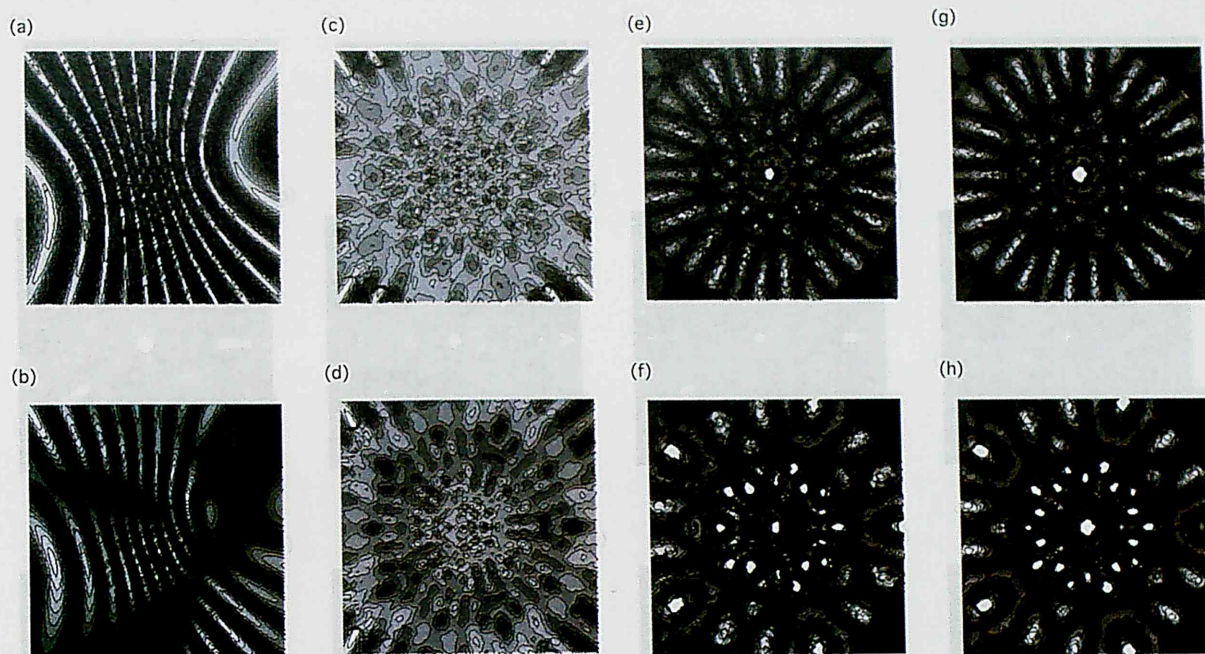


図 4.4: C_{60} の $\frac{1}{20} \times 2$ (サンプリングポイントを反転対称 $(-x_p, -y_p, -z_p)$ にしたものを加えた) 領域のサンプリングポイントによるスクリーン上の全領域での $|\text{散乱電子の波動関数}|^2$ (5 回対称化の是非) (a) s.p.= 1000, $N=47 \times 2$, (b) s.p.=10000, $N=495 \times 2$, (c), (d) は、絶対値の 2 乗の 5 回対称化、(e), (f) は、波動関数を 5 回対称化して絶対値の 2 乗、(g), (h) は、さらに 5 回対称化したもの

次に、 $C_{60}(N=9633)$ について、波動関数の入射電子エネルギー (パラメタ e) 依存性を示したのが図 [4.5] である。図 [4.6] は、球面波の波源位置 (パラメタ z_0) 依存性を示す。 $C_{190}H_{10}(N=981)$ 、および ($N=9797$) について調べたのが、図 [4.7]、図 [4.8] である。ここで、スクリーンサイズと位置は、 $x_a=y_a=360a_0$ ($a_0=10/0.529177249$ = ボーア半径)、 $z_a=100a_0$ の半球である。 C_5 と C_{10} については図示しないが、これらの図には以下のような特徴がある。(1) たとえば、 C_5 の $z_0=0$ で $e=500$ eV と 300 eV を比べると、 $e=300$ eV は $e=500$ eV の $3/5$ の領域の拡大図になっている。なお、 C_5 では $z_0=0$ でも、クラスターの原子位置は正なので、有限距離の波源から入射することになる。(2) たとえば、 C_5 の $e=500$ eV で z_0 を 0, $-a_0$, $-2a_0$, $-5a_0$ にすると、次第に 5 回対称性が失われてガウス型になる。(3) C_5 と C_{10} の波動関数は良く似ている。(4) C_{60} や $C_{190}H_{10}$ のような大きな系では、波源位置 z_0 にあまり依らない。なお、 C_{60} の $e=25$ eV, $z_0=-10a_0$ の図の中心のピークは一見外輪山状に見えるが、解析すると実はシングルピークである。(5) $C_{190}H_{10}$ では、サンプリングポイント数 $N=981$ の計算はいい結果を与えないので、やはり、 $N=9797$ にとるべきである。

これらの図の $y=0$ 、すなわち、中央部を左から右へ、1 次元的に x を $-180a_0$ から $180a_0$ まで 71 点としてプロットする。図 [4.9]、図 [4.10] に、それぞれ等高線図に対応して、 C_{60} 、 $C_{190}H_{10}$ の 1 次元スペクトルを示す。 C_{60} の縦軸はおおむね 0.3 からせいぜい 0.5 程度だから、等高線図の中心部のピークが大きくて周りの明暗の構造はさざ波のように小さなものである。 $C_{190}H_{10}$ の縦軸はさらに小さくて 0.1 程度だから、等高線図の中心部のピークだけで殆ど決まる。

トンネル電圧においては、トンネル障壁の高さと幅がパラメタで与えられる。トンネル電圧が大きくなると、仕事関数すなわちフェルミエネルギーで決まる。

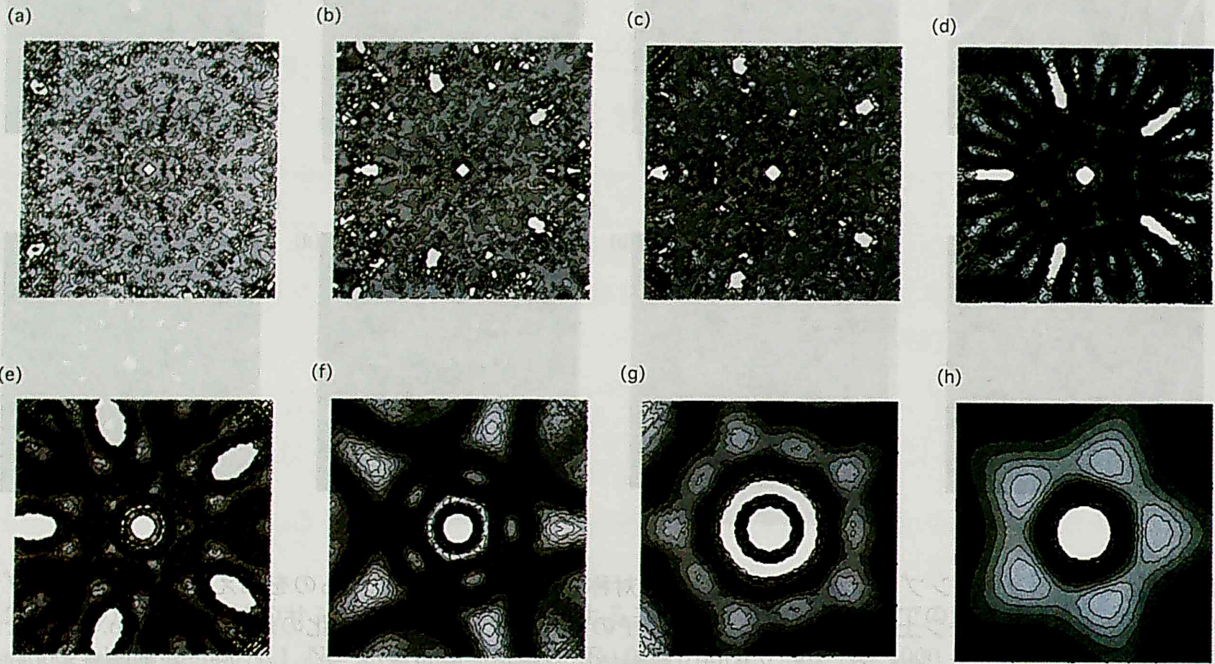


図 4.5: C_{60} , $N=9633$, $z_0=-10a_0$ のとき、散乱電子の波動関数の入射電子エネルギー (パラメタ e) 依存性。 a_0 はボーア半径。(a) $e=1000$ eV, $\max=0.2229232E-07$, (b) $e=500$ eV, $\max=0.7266232E-07$, (c) $e=300$ eV, $\max=0.1807916E-06$, (d) $e=150$ eV, $\max=0.6348092E-06$, (e) $e=100$ eV, $\max=0.9600793E-06$, (f) $e=50$ eV, $\max=0.5952489E-05$, (g) $e=25$ eV, $\max=0.2756737E-04$, (h) $e=10$ eV, $\max=0.1585584E-02$.

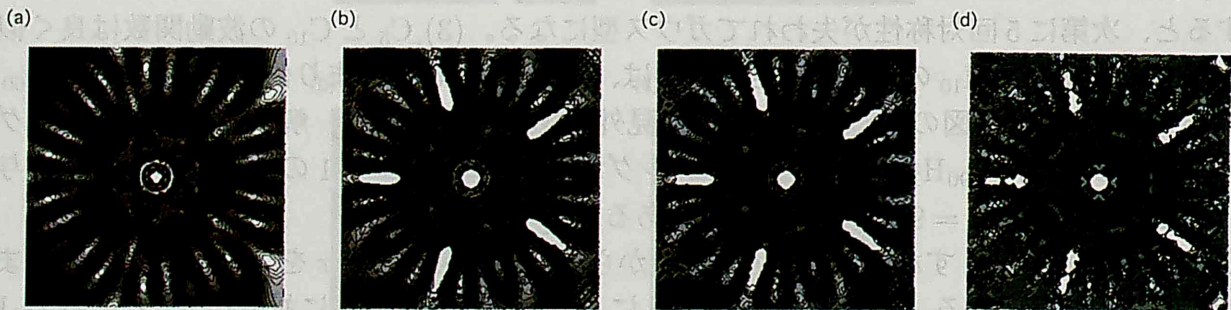


図 4.6: C_{60} , $N=9633$, $e=-150$ eV のとき、散乱電子の波動関数の球面波の波源位置 (パラメタ z_0) 依存性。(a) $z_0=-a_0$, $\max=0.1449419E-04$, (b) $z_0=-5a_0$, $\max=0.2299174E-05$, (c) $z_0=-10a_0$, $\max=0.6348092E-06$, (d) $z_0=-50a_0$, $\max=0.2807448E-07$.

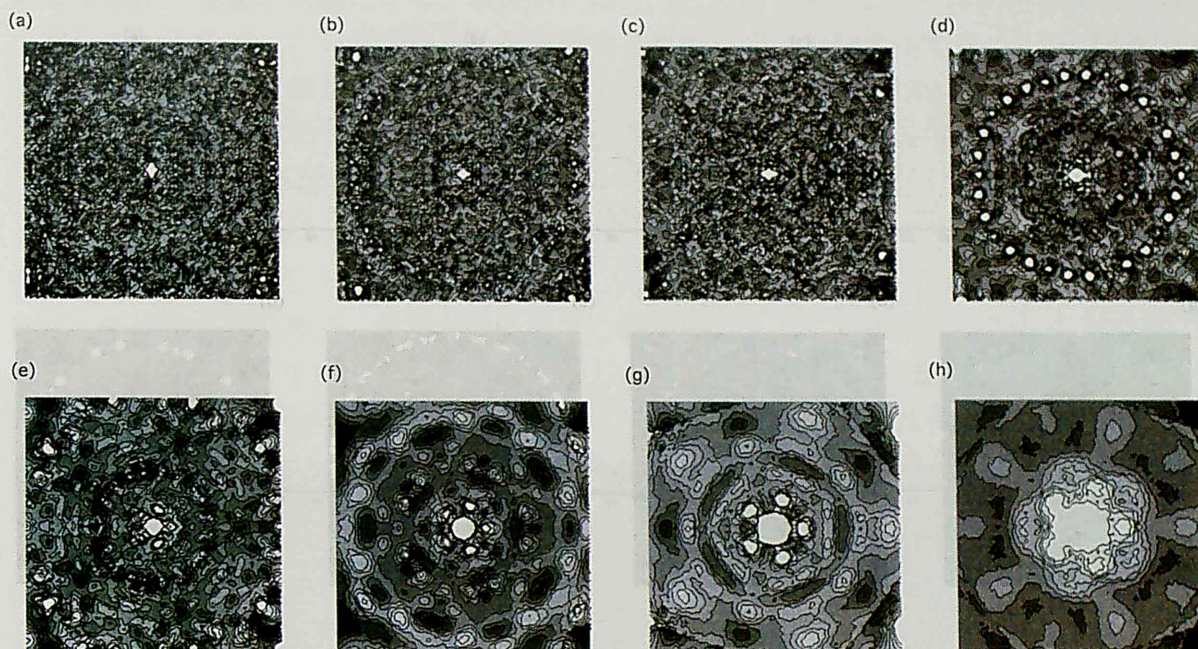


図 4.7: $C_{190}H_{10}$, $N=981$, $z_0=-10a_0$ のとき、散乱電子の波動関数の入射電子エネルギー (パラメタ e) 依存性。(a) $e=1000$ eV, $\max=0.2385569E+00$ 、(b) $e= 500$ eV, $\max=0.8159473E+03$ 、(c) $e= 300$ eV, $\max=0.1965284E+04$ 、(d) $e= 150$ eV, $\max=0.6355228E+04$ 、(e) $e= 100$ eV, $\max=0.1424105E+05$ 、(f) $e= 50$ eV, $\max=0.4362572E+05$ 、(g) $e= 25$ eV, $\max=0.1668378E+06$ 、(h) $e= 10$ eV, $\max=0.1484384E+07$.

4.4 フラーレン、ナノチューブからの電子放出

斉藤らは、図 [4.11] に示すように、多層チューブからの電界放出顕微鏡像に 6 つの 5 角形リングを見いだした [12, 13, 14]。また、大島らも同様な電界放出像を得た [15]。そこで、電子放出というトンネル現象を記述する理論を定式化するのが、この章の目的である。

ところで、DV- $X\alpha$ 計算による散乱体分子の電子状態から、電子放出の始状態を得る。この内で、フェルミレベルからの寄与が大きい。

ここで、終状態は何か、という問題がある。すなわち

- バンド描像の平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

- $3s, 3p$ AO

- $2s, 2p$ AO の空状態

である。一方、遷移モーメントは何か、という問題もある。すなわち

- 現象論的なトンネル確率

- 外部電場による電気双極子モーメント $-\mathbf{F}\cdot\mathbf{r}$

である。さらに、次のような問題もある。

- トンネル確率においては、トンネル障壁の高さと幅がパラメタである。これらは、電場の大きさ F と、仕事関数すなわちフェルミエネルギー E_f で決まる。

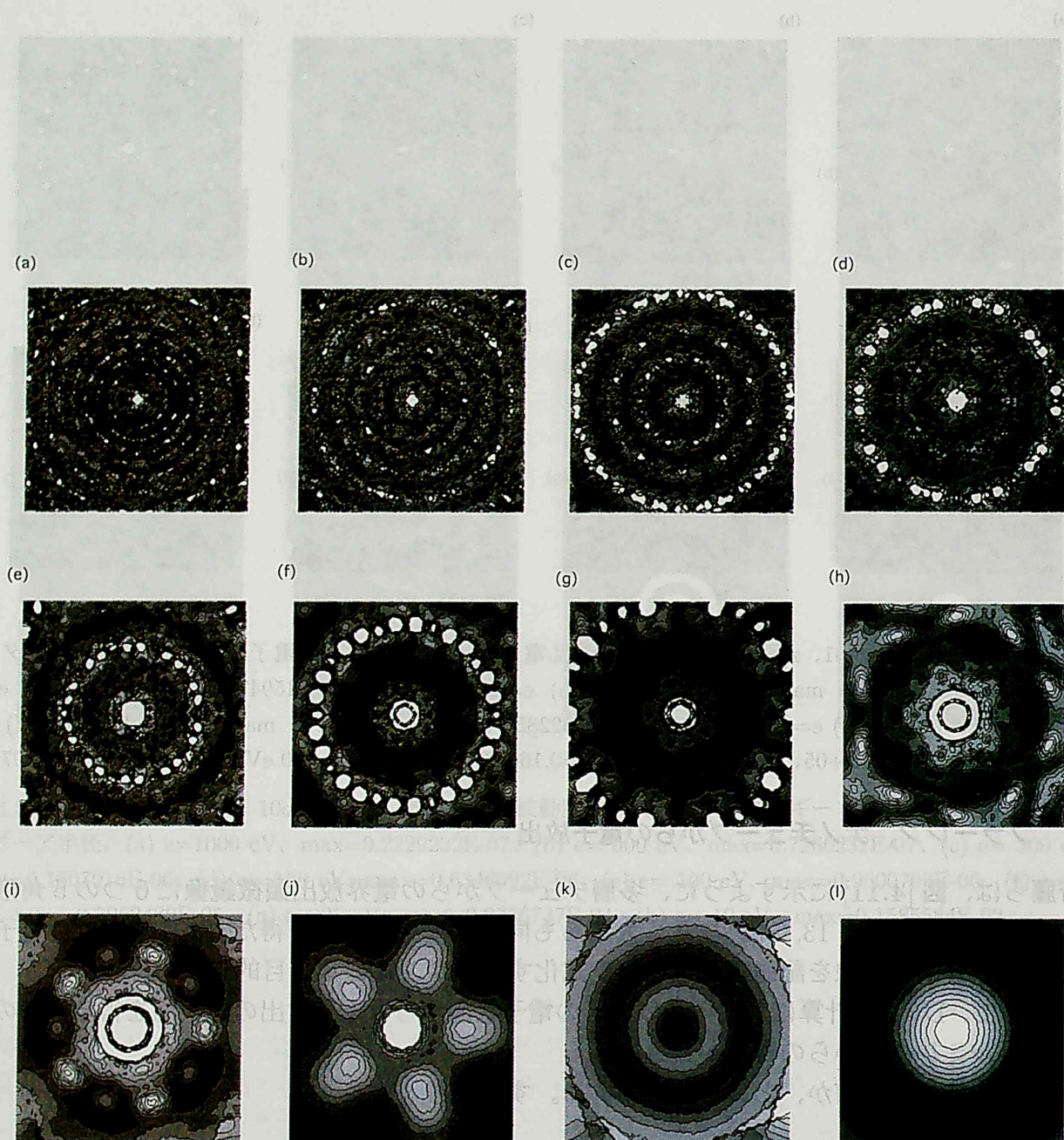


図 4.8: $C_{190}H_{10}$, $N=9797$, $z_0=-10a_0$ のとき、散乱電子の波動関数の入射電子エネルギー (パラメタ e) 依存性。(a) $e=5000$ eV, $\max=0.1908870E-04$, (b) $e=2000$ eV, $\max=0.7543185E-04$, (c) $e=1000$ eV, $\max=0.4662015E-03$, (d) $e=500$ eV, $\max=0.1314050E-02$, (e) $e=300$ eV, $\max=0.3210378E-02$, (f) $e=150$ eV, $\max=0.1013650E-01$, (g) $e=100$ eV, $\max=0.3145371E-01$, (h) $e=50$ eV, $\max=0.7215863E-01$, (i) $e=25$ eV, $\max=0.2115488E+00$, (j) $e=10$ eV, $\max=0.3336648E+01$. (k) $e=1000$ eV, $\max=0.5103355E+02$, (l) $e=1000$ eV, $\max=0.3242640E+05$.

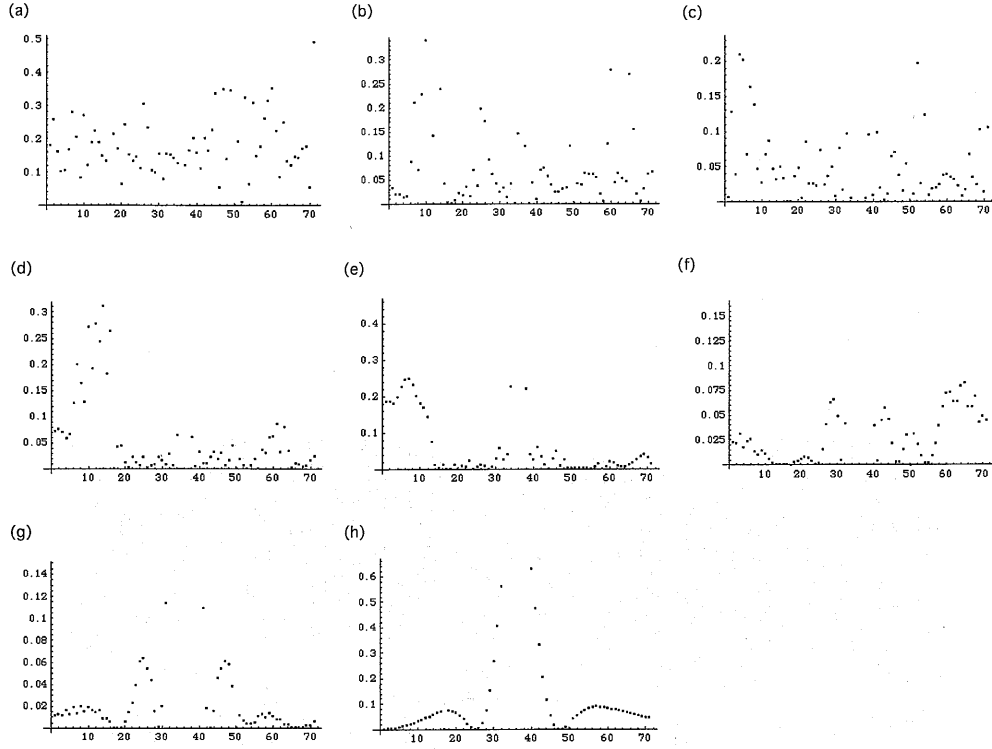


図 4.9: C_{60} , $N=9633$, $z_0=-10a_0$ の等高線プロット図 [4.5] の $y=0$ での断面図。(a) $e=1000$ eV、(b) $e=500$ eV、(c) $e=300$ eV、(d) $e=150$ eV、(e) $e=100$ eV、(f) $e=50$ eV、(g) $e=25$ eV、(h) $e=10$ eV.

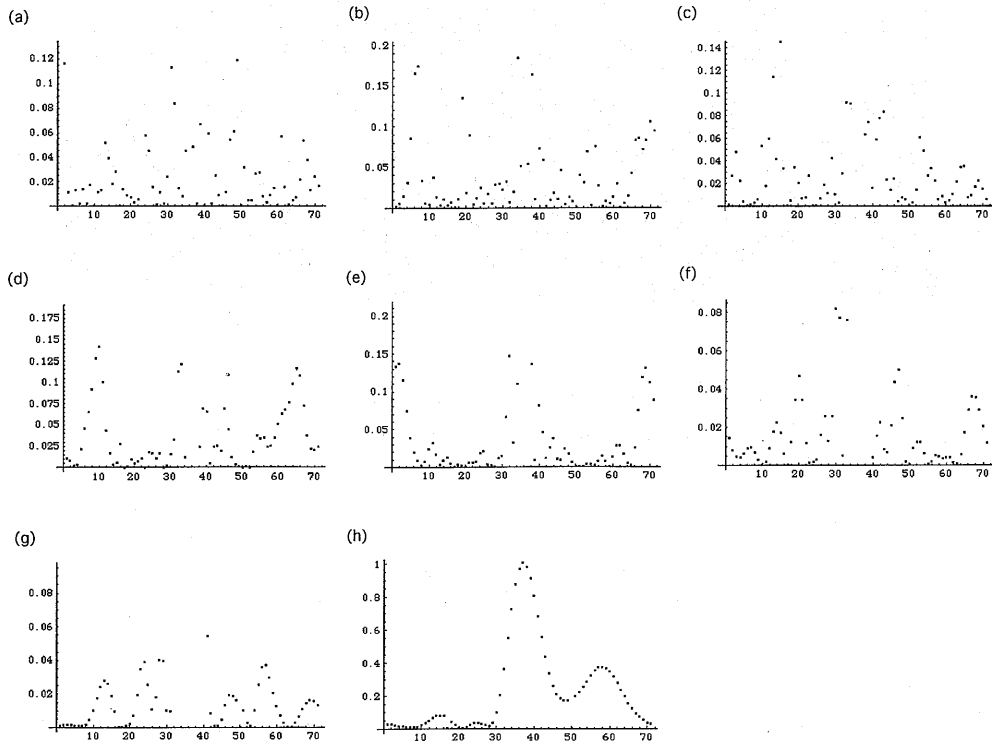


図 4.10: $C_{190}H_{10}$, $N=9797$, $z_0=-10a_0$ の等高線プロット図 [4.8] の $y=0$ での断面図。(a) $e=1000$ eV、(b) $e=500$ eV、(c) $e=300$ eV、(d) $e=150$ eV、(e) $e=100$ eV、(f) $e=50$ eV、(g) $e=25$ eV、(h) $e=10$ eV.

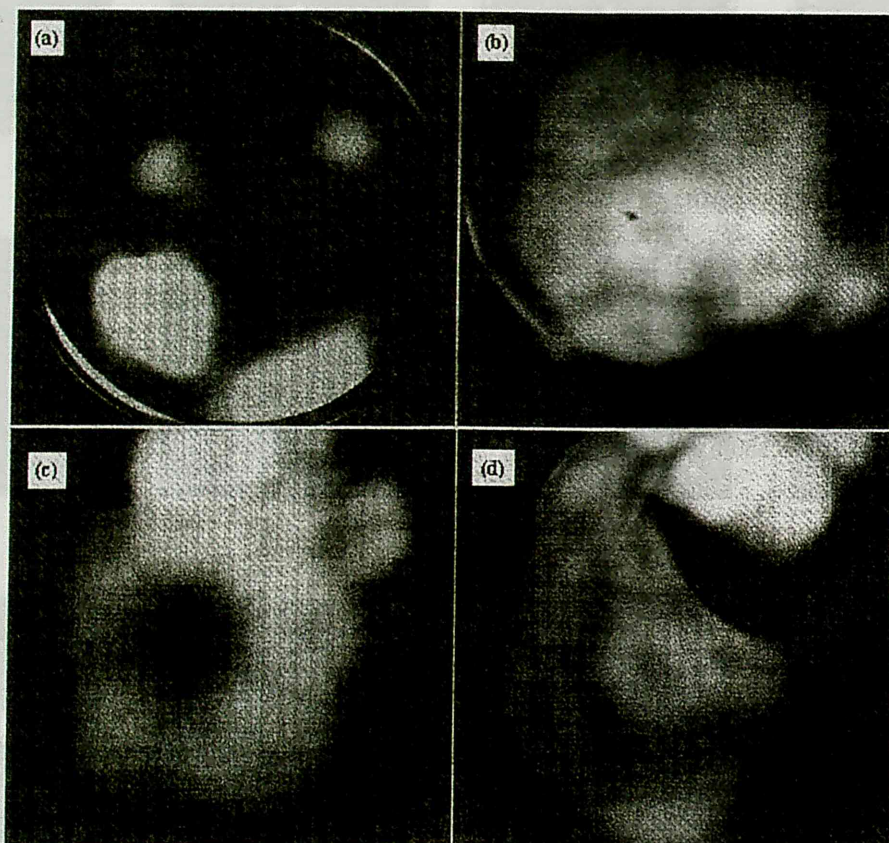


図 4.11: 多層チューブからの電界放出顕微鏡像。図 (a), (b), (c), (d) に、それぞれ、いろんな方向を向いた 6 つの五角形リングを見られる。とくに、図 (b) には中心にリングが 1 つ、その周りにリングが 5 つ見える。

- 電子放出の位置が問題になる。原理的には、たとえばフェルミレベルの波動関数は空間分布しているので、この各点から、存在確率に比例して、トンネルする。したがって、計算においては、電子散乱のシミュレーションと同様に、Devel ら [25] のように原子位置でよい、あるいは、われわれのようにサンプリングポイントがよい、という問題がある。放出電子の散乱は LS 方程式で記述されるが、計算は原子位置およびサンプリングポイントの 2 つの場合で行う。また、放出の方向は、電場の方向に Gauss 分布の広がりをもつものとする。

まず、終状態が平面波で、遷移がある高さと幅をもつトンネル障壁によるものとする。すると、トンネル確率は、各メッシュ点（サンプリングポイント）における DV-X α 計算による電子状態の固有関数の 2 乗 ψ_l^2 、および、固有値 ϵ_l の exponential $e^{-|\epsilon_l|}$ に比例する。これを、トンネルする固有状態 l について和をとる。固有関数 ψ_l は、電子散乱のときと同様にサブルーチン PHIPHI を用いて求める。 ψ_l は実数だから、放出電子の波動関数 $\varphi_0(\mathbf{r}_j)$ は実数である。このトンネル電子の波動関数は、メッシュ点から球面波としてスクリーンに達する。このとき、前と同様に、Gauss 型の広がりをもって伝わる。また、トンネル電子は散乱体によって散乱されて、LS 方程式に従ってスクリーンに達する。

4.4.1 数学的準備

3 点を通る平面への任意の点から一定距離の位置 メッシュ点の位置を原子位置（原子核）にとると、Fermi レベルなどの価電子レベルの電荷密度は小さいはずである。したがって、原子位置から、周囲の 3 原子位置を通る平面へ垂直方向に 1 Å 程度ずれた位置での電荷密度を求める。

点 $P_0 : \mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ から法線ベクトル $\mathbf{n} = (\alpha, \beta, \gamma)$ をもつ平面 $\alpha x + \beta y + \gamma z + \delta = 0$ に下ろした垂線の足 $H : \mathbf{r}_h = (x_h, y_h, z_h)$ と対称点 $P^* : \mathbf{r}^* = (x^*, y^*, z^*)$ 、および、一般に垂線上 P_0 から距離 Δ の位置にある点 $P : \mathbf{r} = (x, y, z)$ を求めよう [28]。平面上のある定点を $\mathbf{a} = (a, b, c)$ とする。単位法線ベクトルは $\mathbf{e} = \frac{1}{n}\mathbf{n}$ である。 \overrightarrow{AH} は \mathbf{e} に垂直だから

$$(\mathbf{r}_h - \mathbf{a}, \mathbf{e}) = 0.$$

$\overrightarrow{P_0H}$ は \mathbf{e} のスカラー倍だから

$$\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_0 = \lambda \mathbf{e}$$

とおくと

$$(\mathbf{r}_0 + \lambda \mathbf{e} - \mathbf{a}, \mathbf{e}) = 0 \quad \text{i.e.} \quad \lambda(\mathbf{e}, \mathbf{e}) = \lambda = (\mathbf{a} - \mathbf{r}_0, \mathbf{e}) \quad \text{i.e.} \quad \mathbf{r}_h = \mathbf{r}_0 + \lambda \mathbf{e} = \mathbf{r}_0 + (\mathbf{a} - \mathbf{r}_0, \mathbf{e})\mathbf{e}$$

である。次に、 $\overrightarrow{P_0P^*} = 2\overrightarrow{P_0H}$ だから

$$\mathbf{r}^* - \mathbf{r}_0 = 2(\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_0) = 2\lambda \mathbf{e} \quad \text{i.e.} \quad \mathbf{r}^* = \mathbf{r}_0 + 2\lambda \mathbf{e} = \mathbf{r}_0 + 2(\mathbf{a} - \mathbf{r}_0, \mathbf{e})\mathbf{e}$$

i.e.

$$\mathbf{r}_h = \mathbf{r}_0 + \frac{(\mathbf{a}, \mathbf{n})}{(\mathbf{n}, \mathbf{n})} \mathbf{n} - \frac{(\mathbf{r}_0, \mathbf{n})}{(\mathbf{n}, \mathbf{n})} \mathbf{n} \quad \text{i.e.} \quad \mathbf{r}^* = \mathbf{r}_0 + 2 \frac{(\mathbf{a}, \mathbf{n})}{(\mathbf{n}, \mathbf{n})} \mathbf{n} - 2 \frac{(\mathbf{r}_0, \mathbf{n})}{(\mathbf{n}, \mathbf{n})} \mathbf{n}$$

を得る。ところで、 $(\mathbf{a}, \mathbf{n}) = a\alpha + b\beta + c\gamma = -\delta$ だから

$$x_h = x_0 - \frac{\delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \alpha - \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \alpha = x_0 - \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \alpha \quad \text{c.c.}$$

こうして、垂線の足は

$$\begin{cases} x_h = x_0 - \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \alpha \\ y_h = y_0 - \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \beta \\ z_h = z_0 - \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \gamma \end{cases} \quad (4.21)$$

鏡映点は

$$\begin{cases} x^* = x_0 - 2 \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \alpha \\ y^* = y_0 - 2 \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \beta \\ z^* = z_0 - 2 \frac{\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \gamma \end{cases} \quad (4.22)$$

で与えられる。また、平面までの距離は [29]

$$\overline{P_0 H} = \frac{|\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta|}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \quad (4.23)$$

である。

一方、平面 $\alpha x + \beta y + \gamma z + \delta = 0$ に垂直方向で点 $P_0 : (x_0, y_0, z_0)$ から、平面から 遠ざかる向きに距離 Δ 離れた点 $P : (x, y, z)$ は

$$\frac{x - x_0}{\alpha} = \frac{y - y_0}{\beta} = \frac{z - z_0}{\gamma} = \lambda = \text{一定}$$

とおくと、 $(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 = \lambda^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) = \Delta^2$ だから

$$\begin{cases} x = x_0 \pm \frac{\alpha \Delta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \\ y = y_0 \pm \frac{\beta \Delta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \\ z = z_0 \pm \frac{\gamma \Delta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \end{cases} \quad (4.24)$$

を得る。ここで、符号 \pm は次のようにして決めることができる。遠ざかる向きとは、垂線の足 H から点 P_0 の延長線上ということだから、 $\overrightarrow{HP_0} = \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_h$ と同符号である。したがって、(4.21) から $\pm = \text{sign}(\alpha x_0 + \beta y_0 + \gamma z_0 + \delta)$ である。

4.4.2 電子放出の定式化

放出電子の加速電圧は150 V、すなわち、波長 $\lambda = 1 \text{ \AA}$ にとる。[†] 状態についての和は、DV- $X\alpha$ 法で得た固有状態について行う。[§]

スクリーン位置を以下のように設定する。すなわち、フラーレンやナノチューブの対称軸 z 方向に、先端から z_a の位置に、サイズ x_a, y_a のスクリーンを置き、 z 方向から観察する。座標原点をフラーレン半球の中心 r_0 にとる。受光器の半径は $r_0 = z_a + r_0$ である。 $(x_A(j), y_A(j), z_A(j))$ の原子から表面に垂直方向 $(x_B(j), y_B(j), z_B(j))$ へ出射し、Gauss 幅 dw をもって受光器に到達する。したがって、出射線の方程式は

$$\frac{x - x_A(j)}{x_B(j) - x_A(j)} = \frac{y - y_A(j)}{y_B(j) - y_A(j)} = \frac{z - z_A(j)}{z_B(j) - z_A(j)} = A \text{ (定数)}$$

だから

$$\begin{aligned} x &= A[x_B(j) - x_A(j)] + x_A(j) \\ y &= A[y_B(j) - y_A(j)] + y_A(j) \\ z &= A[z_B(j) - z_A(j)] + z_A(j) \end{aligned} \quad (4.25)$$

で与えられる。出射線と受光半球面の交点は

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 + z^2 &= r_0^2 \\ &= ([x_B(j) - x_A(j)]^2 + [y_B(j) - y_A(j)]^2 + [z_B(j) - z_A(j)]^2) A^2 \\ &+ 2([x_B(j) - x_A(j)]x_A(j) + [y_B(j) - y_A(j)]y_A(j) + [z_B(j) - z_A(j)]z_A(j))A \\ &+ (x_A(j)^2 + y_A(j)^2 + z_A(j)^2) \\ A_{\pm} &= \frac{-([x_B(j) - x_A(j)]x_A(j) + \dots) \pm \sqrt{\dots}}{([x_B(j) - x_A(j)]^2 + \dots)} \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\sqrt{\dots} = \sqrt{([x_B(j) - x_A(j)]x_A(j) + \dots)^2 - ([x_B(j) - x_A(j)]^2 + \dots)(x_A(j)^2 + \dots - r_0^2)}$$

だから、受光位置は(4.26)を(4.25)に代入して得られる。(サブルーチン wf1wf1) ^{††}

電子散乱においては、スクリーン上の波動関数は、LS 方程式 (4.16)、(4.8)、(4.14) で与えら

[†] p.47 の脚注 [†] に示したように、a.u. の波長は $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} = \frac{23.17609607}{\sqrt{E}}$ で与えられる。したがって、 $\lambda=1 \text{ a.u.}$ のとき $E=537.131429 \text{ eV}$ となり、逆に、 1 \AA のとき 150.4121411 eV となる。

C_{60} (arm chair) 型の double tube の層間隔 6.606 a.u. に対応する波長は 12.308 eV であり、層間隔が2、3波長に対応するのは、それぞれ、 $49.232, 110.772 \text{ eV}$ である。また、 C_{80} (zig zag) 型の double tube の層間隔 7.712 a.u. に対応する波長は 9.031 eV であり、層間隔が2、3波長に対応するのは、それぞれ、 $36.125, 81.281 \text{ eV}$ である。

§

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} = \sum_{\text{nir}} \sum_{\text{ncor(in)}} \sum_{\text{indim(in)}} \quad \text{and} \quad \sum_{\ell=1}^{\text{occupied}} = \sum_{\text{nir}} \sum_{\substack{\text{ncor(in)} \\ \text{ch0} \neq 0}} \sum_{\text{indim(in)}}$$

^{††} 原点から出射するときは、 $x_A(j) = y_A(j) = z_A(j) = 0$ だから

$$\begin{aligned} A^2 &= \frac{r_0^2}{x_B(j)^2 + y_B(j)^2 + z_B(j)^2} \\ x &= \frac{r_0 x_B(j)}{\sqrt{x_B(j)^2 + y_B(j)^2 + z_B(j)^2}}, \quad y = \frac{r_0 y_B(j)}{\sqrt{x_B(j)^2 + y_B(j)^2 + z_B(j)^2}}, \quad z = \frac{r_0 z_B(j)}{\sqrt{x_B(j)^2 + y_B(j)^2 + z_B(j)^2}} \end{aligned}$$

となり、方向余弦の方へ出射することが再現される。

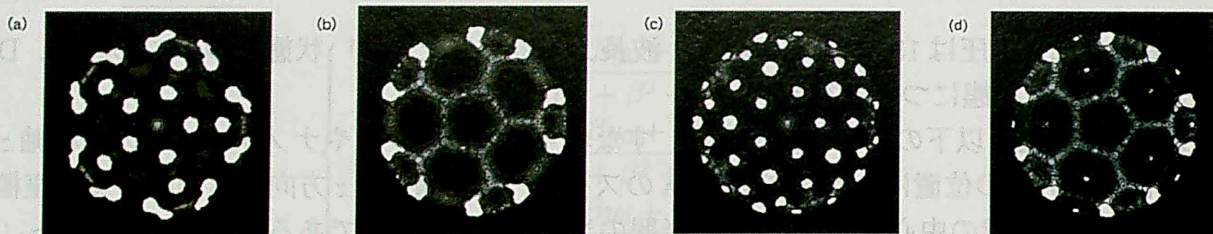


図 4.12: C_{60} からの電界放射の積分メッシュ点数依存性。価電子 120 準位、加速電圧 $e=150$ eV、積分メッシュ点位置 $dl=1$ a.u.、スクリーン位置 $za=100$ nm、スクリーンサイズ $xa=ya=250$ nm。(a) 原子位置直上 $nb=60$ ($\max=0.1026 \times 10^{-3}$)、(b) 原子位置直上+ボンド上 (5 員環-5 員環の 60、5 員環-6 員環の 30) $nb=150$ ($\max=0.3404 \times 10^{-3}$)、(c) 原子位置直上+面心 (5 員環の 12、6 員環の 20) $nb=92$ ($\max=0.1731 \times 10^{-3}$) (d) 原子位置直上+ボンド上+面心 $nb=182$ ($\max=0.3394 \times 10^{-3}$)

れた。電子放出においても、これらの式を使って定式化する。すなわち

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}_i) = & \varphi_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^N G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \varphi_0(\mathbf{r}_j) \Delta_j \\ & + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A_l}{E - \epsilon_l} \left(\sum_{j=1}^N G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \psi_l(\mathbf{r}_j) \Delta_j \right) \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (4.28)$$

$$A_l = \sum_{j=1}^N \psi_l^*(\mathbf{r}_j) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \varphi_0(\mathbf{r}_j) \Delta_j \quad (4.29)$$

である。

C_{60}

- 図 [4.12] は、積分メッシュ点数依存性を示す。(a) では原子位置が明るい。(b) ではボンド上が明るい。(c) では5員環面心はあまり変化がないが、6員環面心が明るい。(d) では(b) とよく似た様相を示す。この節 §4.4.2 において今後は原子位置直上でのトンネル電子像を求める。
- 図 [4.13] は、積分メッシュ点の原子直上の距離依存性を示す。4つの図の様相は殆ど同じである。今後は原子直上 $dl=1$ a.u. でのトンネル電子像を求める。
- 図 [4.14] は、加速電圧依存性を示す。(a)、(b) の $e=50, 100$ eV では、5員環面心でかなり明るい。また、 $e=150$ eV 以上では様相は同じである。今後は $e=150$ eV でのトンネル電子像を求める。
- 図 [4.15] は、スクリーンサイズ依存性を示す。4つの図の様相は当然ながら同じである。今後は $xa=ya=250$ nm でのトンネル電子像を求める。

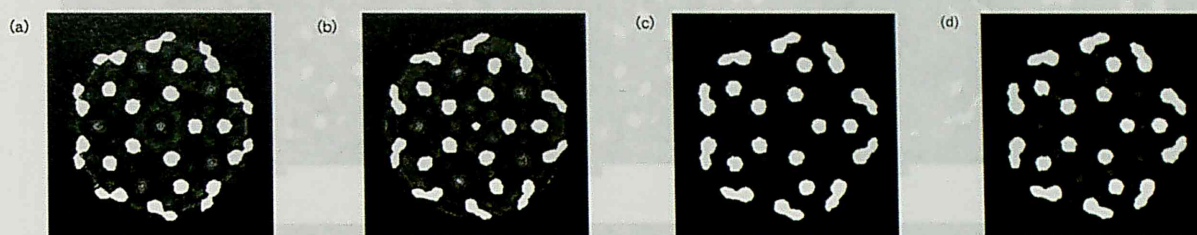


図 4.13: C_{60} からの電界放射の積分メッシュ点の原子直上の距離依存性。価電子 120 準位、積分メッシュ点=原子直上、加速電圧 $e=150$ eV、スクリーン位置 $z_a=100$ nm、スクリーンサイズ $x_a=y_a=250$ nm。(a) $dl=0$ a.u. ($\max=0.1099 \times 10^{-3}$)、(b) $dl=0.5$ a.u. ($\max=0.4128 \times 10^{-4}$)、(c) $dl=1.5$ a.u. ($\max=0.4892 \times 10^{-4}$) (d) $dl=2$ a.u. ($\max=0.1678 \times 10^{-4}$)

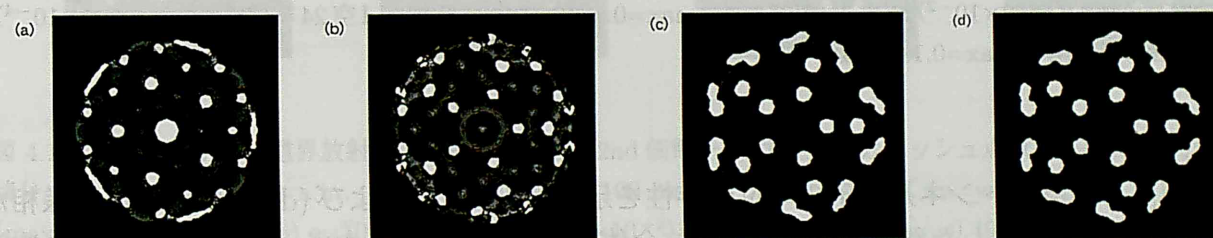


図 4.14: C_{60} からの電界放射の加速電圧依存性。価電子 120 準位、積分メッシュ点=原子直上、積分メッシュ点位置 $dl=1$ a.u.、スクリーン位置 $z_a=100$ nm、スクリーンサイズ $x_a=y_a=250$ nm。(a) $e=50$ eV ($\max=0.1551 \times 10^{-3}$)、(b) $e=100$ eV ($\max=0.1497 \times 10^{-3}$)、(c) $e=200$ eV ($\max=0.8492 \times 10^{-4}$) (d) $e=300$ eV ($\max=0.7520 \times 10^{-4}$)

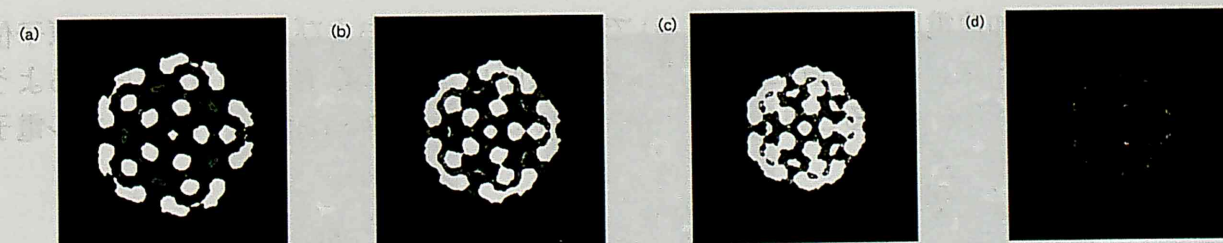


図 4.15: C_{60} からの電界放射のスクリーンサイズ依存性。価電子 120 準位、積分メッシュ点=原子直上、積分メッシュ点位置 $dl=1$ a.u.、加速電圧 $e=150$ eV、スクリーン位置 $z_a=100$ nm。(a) $x_a=y_a=300$ nm ($\max=0.1005 \times 10^{-3}$)、(b) $x_a=y_a=350$ nm ($\max=0.1032 \times 10^{-3}$)、(c) $x_a=y_a=400$ nm ($\max=0.1039 \times 10^{-3}$) (d) $x_a=y_a=450$ nm ($\max=0.1019 \times 10^{-3}$)

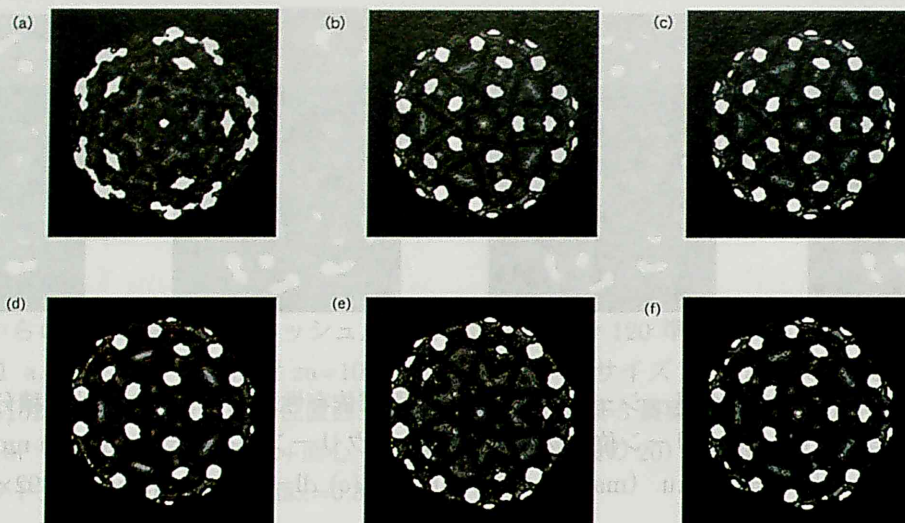


図 4.16: $C_{190}H_{10}$ からの電界放射のトンネル電子準位依存性。1s, 2s, 2p 準位、加速電圧 $e=150$ eV、メッシュ点数 $nb=200$ (原子直上)、積分メッシュ点位置 $dl=1$ a.u.、スクリーン位置 $za=100$ nm、スクリーンサイズ $xa=ya=250$ nm。(a) 1st 価電子 3 準位 ($\max=0.1583 \times 10^{-4}$)、(b) 2nd 価電子 23 準位 ($\max=0.7700 \times 10^{-3}$)、(c) 価電子準位 385 全体 ($\max=0.7622 \times 10^{-2}$)、(d) 1st 空 5 準位 ($\max=0.1616 \times 10^{-3}$)、(e) 2nd 空 24 準位 ($\max=0.1241 \times 10^{-4}$)、(f) 空準位 385 全体 ($\max=0.1598 \times 10^{-1}$)。

$C_{190}H_{10}$

- 図 [4.16] は、トンネル電子の準位依存性を示す。(b)、(c) および (d)、(f) は互いに様相がよく似ている。したがって、価電子準位全体、空準位全体ではなく、2nd 価電子、2nd 空準位で大まかな様相を再現できる。また、価電子準位全体と空準位全体の様相は、 C_{60} と同様一致することに注目すべきである。こうして今後は、1s, 2s, 2p 準位のための DV 計算で、5 員環近傍の Mulliken charge が多い 2nd 価電子準位について、積分メッシュ点数は原子直上位置 $nb=200$ について考える。
- 図 [4.17] は、積分メッシュ点の原子直上の距離依存性を示す。(c)、(d) に見られるように、 $dl=1$ a.u. 以上では様相は全く同じである。今後は原子直上 $dl=1$ a.u. でのトンネル電子像を求める。
- 図 [4.18] は、加速電圧依存性を示す。(a) では 5 員環面心、および、中央の 5 員環原子位置で明るい。(b) では原子位置および中央の 5 員環面心で明るい。(c)、(d) に見られるように、加速電圧が大きくなると原子位置が強調される。今後は $e=150$ eV でのトンネル電子像を求める。

2 層チューブ: $C_{190}H_{10}+C_{430}H_{20}$ 内部のナノチューブの半径は 6.5368 a.u. で、先端から内側へこの距離の位置を座標原点にとる。内外 2 つのナノチューブの上端間の距離は、6.606 a.u. で、この 1、2、3 波長に相当する加速電圧は、それぞれ、12.31、49.23、110.77 eV である。

- 図 [4.19] に示すように、加速電圧依存性は図 [4.18] の単層 $C_{190}H_{10}$ と異なる様相を示す。
- 図 [4.20] に示すように、電子準位依存性は殆どない。

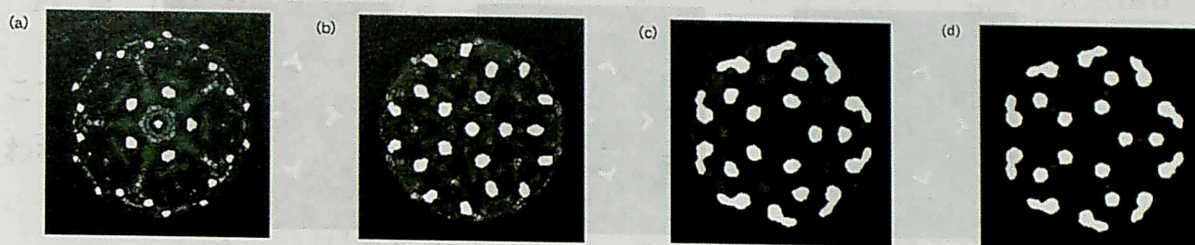


図 4.17: $C_{190}H_{10}$ からの電界放射の積分メッシュ点の原子直上の距離依存性。2nd 価電子 23 準位、積分メッシュ点数 $nb=200$ (原子直上)、加速電圧 $e=150$ eV、スクリーン位置 $za=100$ nm、スクリーンサイズ $xa=ya=250$ nm。(a) $dl=0$ a.u. ($\max=0.2942 \times 10^{-7}$)、(b) $dl=0.5$ a.u. ($\max=0.6219 \times 10^{-3}$)、(c) $dl=1.5$ a.u. ($\max=0.2215 \times 10^{-3}$) (d) $dl=2$ a.u. ($\max=0.6163 \times 10^{-4}$)

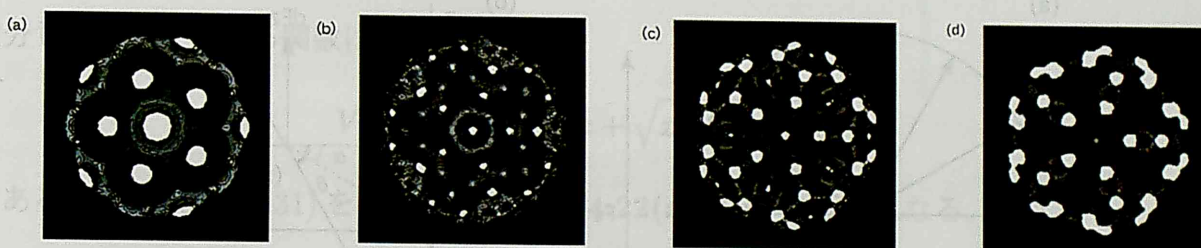


図 4.18: $C_{190}H_{10}$ からの電界放射の加速電圧依存性。2nd 価電子 23 準位、積分メッシュ点数 $nb=200$ (原子直上)、積分メッシュ点位置 $dl=1$ a.u.、スクリーン位置 $za=100$ nm、スクリーンサイズ $xa=ya=250$ nm。(a) $e=50$ eV ($\max=0.3769 \times 10^{-2}$)、(b) $e=100$ eV ($\max=0.1314 \times 10^{-2}$)、(c) $e=200$ eV ($\max=0.4932 \times 10^{-3}$) (d) $e=300$ eV ($\max=0.3785 \times 10^{-3}$)

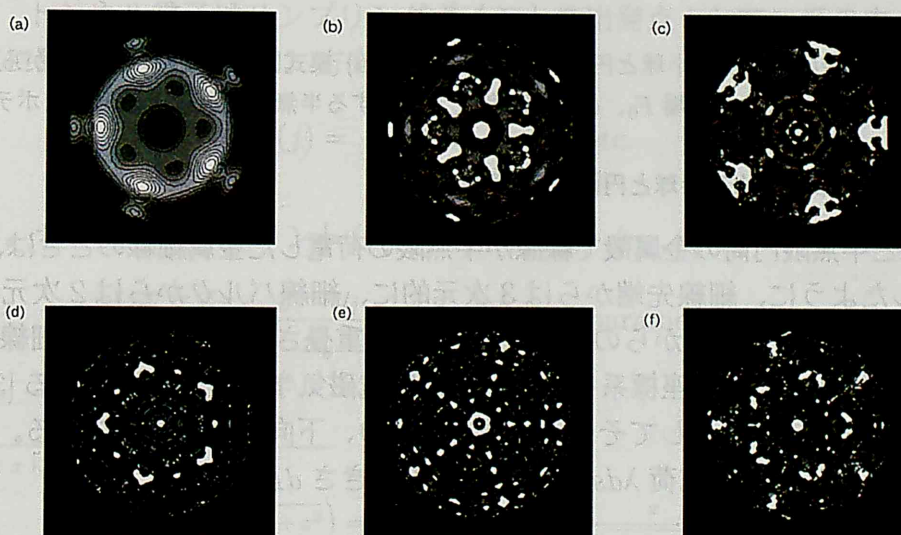


図 4.19: 2 層チューブ $C_{190}H_{10}+C_{430}H_{20}$ からの電界放射の加速電圧依存性。価電子 1255 準位、積分メッシュ点数 $nb=650$ (原子直上)、積分メッシュ点位置は外側のチューブからの距離 $dl=1$ a.u.、スクリーン位置 $za=100$ nm、スクリーンサイズ $xa=ya=250$ nm。(a) $e=12.5$ eV ($\max=0.1826 \times 10^4$)、(b) $e=50$ eV ($\max=0.1447 \times 10^3$)、(c) $e=100$ eV ($\max=0.1016 \times 10^3$)、(d) $e=150$ eV ($\max=0.1297 \times 10^1$)、(e) $e=200$ eV ($\max=0.1019 \times 10^2$)、(f) $e=300$ eV ($\max=0.8200 \times 10^1$)

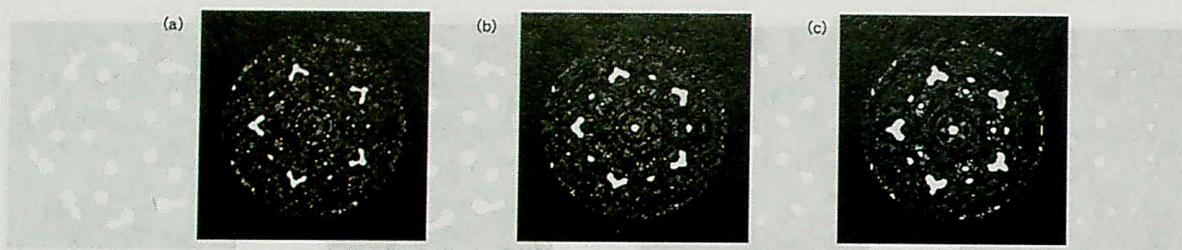


図 4.20: 2層チューブ $C_{190}H_{10}+C_{430}H_{20}$ からの電界放射の電子状態依存性。積分メッシュ点数 $nb=650$ (原子直上)、積分メッシュ点位置 $dl=1$ a.u.、加速電圧 $e=150$ eV、スクリーン位置 $za=100$ nm、スクリーンサイズ $xa=ya=250$ nm。(a) 3rd 価電子 14 準位 ($\max=0.2501 \times 10^{-1}$)、(b) 価電子 1255 準位 ($\max=0.1297 \times 10^1$)、(c) 空 1255 準位 ($\max=0.2934 \times 10^3$)

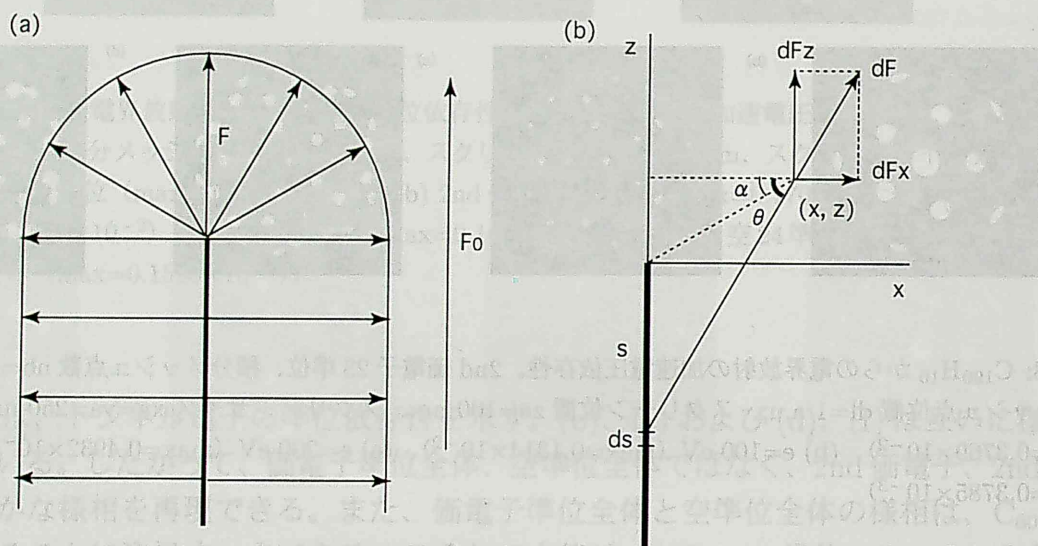


図 4.21: 半無限長さの金属線および半球と円筒の金属殻の電場 (a) 模式図。半無限の金属線から半球と円筒の金属殻への電場 F および一様な外部電場 F_0 、(b) 線密度 λ で分布する半無限電荷による電場とポテンシャル

4.4.3 半無限長さの金属線および半球と円筒の金属殻の電場

受光器が半球と半無限円筒の金属殻で線源が半無限の荷電した金属細線のときは、図 [4.21(a)] に模式的に示したように、細線先端からは 3 次元的に、細線バルクからは 2 次元的に、電場 F が放射状に出る。これに、外部からの一様な電場 F_0 が重畳される。この金属細線からの電場を求める。図 [4.21(b)] のような座標系をとる。これは電磁気学の演習問題である [30]。演習問題では、点 (x, z) から垂線を下ろしてその足を原点にとり、下向きに距離 s をとる。垂線と s の位置のなす角を θ にとる。微小電荷 λds による電場の大きさ dF は

$$s = x \tan \theta, \quad ds = x \frac{d\theta}{\cos^2 \theta}, \quad r = \frac{x}{\cos \theta}$$

$$dF = \frac{\lambda ds}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{x \cos^2 \theta d\theta}{x^2 \cos^2 \theta} = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{d\theta}{x}$$

直線に垂直、平行成分は

$$F_{\perp} = \int dF_{\perp} = \int dF \cos \theta = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0 x} \left[\sin \theta \right]_{\alpha}^{\beta} = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0 x} (\sin \beta - \sin \alpha) = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{1 - \sin \alpha}{x}$$

$$F_{\parallel} = \int dF_{\perp} = \int dF \sin \theta = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0 x} \left[-\cos \theta \right]_{\alpha}^{\beta} = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0 x} (\cos \alpha - \cos \beta) = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{\cos \alpha}{x}$$

ここで、 α は点 (x, z) が直線先端を見込む角で、 $\beta (= \frac{\pi}{2})$ は他端を見込む角である。

われわれの座標系では、 x 成分は垂直 \perp 成分に $\frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$ を掛けて

$$F_x = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z}{\sqrt{x^2 + y^2} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{x[\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z]}{(x^2 + y^2)\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (4.30)$$

$$F_y = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{y[\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z]}{(x^2 + y^2)\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}},$$

$$F_z = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}.$$

微分して (4.30) になる関数はメノコで

$$V = -\frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \log \left(z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) \quad (4.31)$$

である。[†] (4.30)、(4.31) を図示すると、図 [4.22(a), (b)] のようになる。

4.4.4 電子軌道

電場および電場のポテンシャルが、(4.30)、(4.31) で与えられる系を考える。われわれは、次の3つの方法で、各サンプリングポイントから放射して出てくる電子の軌道を求める。この軌道が半径 R の半球状の受光器に至り、その点でガウスの的に広がるものとする。

計算1: radial トンネル電子はサンプリングポイントを出発点として、系の中心から球面状の受光器に垂直に到達する。すると、方向余弦は

$$n_x(j) = \frac{x_j}{\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2}} \quad \text{etc.} \quad (4.32)$$

で与えられる。サンプリングポイント (x_j, y_j, z_j) を通り、 (n_x, n_y, n_z) 方向の直線

$$\frac{x - x_j}{n_x} = \frac{y - y_j}{n_y} = \frac{z - z_j}{n_z} = a_j \quad (\text{parameter})$$

[†] 実際、(4.31) を x について微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \log \left(z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) &= \frac{1}{z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ &= \frac{1}{z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z} = \frac{x[\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z]}{(x^2 + y^2)\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \end{aligned}$$

z について微分すると

$$\frac{\partial}{\partial z} \log \left(z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) = \frac{1}{z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \left(1 + \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

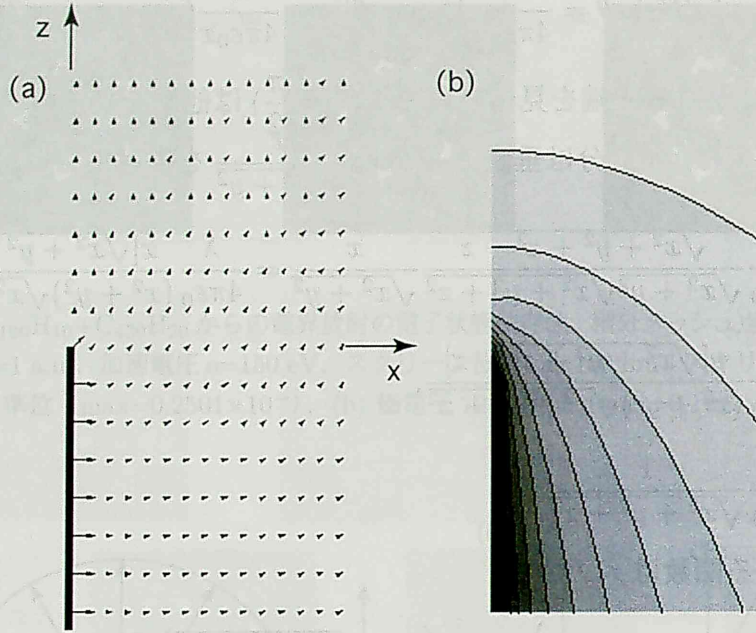


図 4.22: 半無限長さの金属線および半球と円筒の金属殻の電場とポテンシャル (a) 電場、(b) ポテンシャル

と、スクリーンの半球 $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$ との交点は、 $x = n_x a_j + x_j$, etc. だから

$$(n_x a_j + x_j)^2 + (n_y a_j + y_j)^2 + (n_z a_j + z_j)^2 = R^2$$

$$a_j^2 + 2(n_x x_j + n_y y_j + n_z z_j) a_j - [R^2 - (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)] = 0$$

$$a_j = -(n_x x_j + n_y y_j + n_z z_j) \pm \sqrt{R^2 + (n_x x_j + n_y y_j + n_z z_j)^2 - (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)} \quad (4.33)$$

を使って、トンネル電子は

$$x = x_j + n_x a_j \quad (4.34)$$

$$y = y_j + n_y a_j$$

$$z = z_j + n_z a_j$$

の位置に到達する。(4.33) の符号は+を採用する。

計算 2: parallel トンネル電子はサンプリングポイントでの電場方向に出射し、そのまま直線上を受光器に到達する。このとき、方向余弦は次のようになる。電場が(4.30)で与えられるとき、すなわち

$$F_x(j) \propto x_j (\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j)$$

$$F_y(j) \propto y_j (\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j)$$

$$F_z(j) \propto x_j^2 + y_j^2$$

$$\begin{aligned} F_x(j)^2 + F_y(j)^2 + F_z(j)^2 &\propto (x_j^2 + y_j^2) (\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j)^2 + (x_j^2 + y_j^2)^2 \\ &= 2(x_j^2 + y_j^2) \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} (\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j) \end{aligned}$$

のとき、サンプリングポイント $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ での電場方向の単位ベクトルは

$$\begin{aligned} n_x(j) &= \frac{x_j (\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j)}{\sqrt{2} \sqrt{x_j^2 + y_j^2} \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} \sqrt{\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j}} = \frac{x_j \sqrt{\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j}}{\sqrt{2} \sqrt{x_j^2 + y_j^2} \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2}} \\ n_y(j) &= \frac{y_j \sqrt{\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j}}{\sqrt{2} \sqrt{x_j^2 + y_j^2} \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2}} \\ n_z(j) &= \frac{\sqrt{x_j^2 + y_j^2}}{\sqrt{2} \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} \sqrt{\sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} - z_j}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

である。

計算 3: step-by-step トンネル電子はサンプリングポイントでの電場方向に出射して微少量 ϵ だけ進み、次にその位置での電場方向に ϵ だけ進む、云々。これを繰り返して、スクリーンに到達する。ここで互いに距離 ϵ 離れた点は、当然ながら、方向余弦として (4.35) を使って

$$x'_j = x_j + n_x \epsilon \quad \text{etc.} \quad (4.36)$$

である。

これら3つの計算に共通して、スクリーン上の点 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ に到達した電子は、Mathematica のメッシュ点 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ 上にガウスの的に広がるものとする、強度は

$$\exp\left(-\frac{(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2 + (z_i - z)^2}{\delta_a^2}\right) \quad (4.37)$$

に比例する。ただし、 δ_a はぼけのパラメタである。(4.37)の分子の距離は、3次元的な距離ではなく、球面状の円弧の長さであるべきなので、計算では

$$\delta_a = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \cos^{-1}\left(\frac{xx_i + yy_i + zz_i}{x^2 + y^2 + z^2}\right) = R \cos^{-1}\left(\frac{xx_i + yy_i + zz_i}{R^2}\right) \quad (4.38)$$

を採用する。[†]

4.4.5 電子放出のLS波動関数

前述のように、LS方程式は (4.16)、(4.8)、(4.14) で与えられる。

まず、サンプリングポイント \mathbf{r}_j における放出電子の波動関数 $\varphi_0(\mathbf{r}_j)$ (サブルーチン ph0pho の ph0(np)) について考察する。この波動関数はトンネル障壁の高さと幅の \exp 関数である。すなわち、フェルミエネルギーを E_f 、固有エネルギーを E_ℓ とすると、 $\exp(-|E_\ell - E_f|)$ に比例する。また、原子種 i の原子半径を d_i 、サンプリングポイント j の属する原子を i とすると、 $\exp(-|d_i - r_{ij}|)$ に比例する。ここで、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である。なお、放出は占有レベル ℓ から起こるものとする：レベルの占有数を n_ℓ として

$$\varphi_0(\mathbf{r}_j) = \sum_{\ell(\text{selected})} \rho_\ell(\mathbf{r}_j) n_\ell \exp(-|E_\ell - E_f|) \exp(-|d_i - r_{ij}|) \quad (4.39)$$

[†] (x, y, z) と (x_i, y_i, z_i) は半径 R の同じ球面上にある。

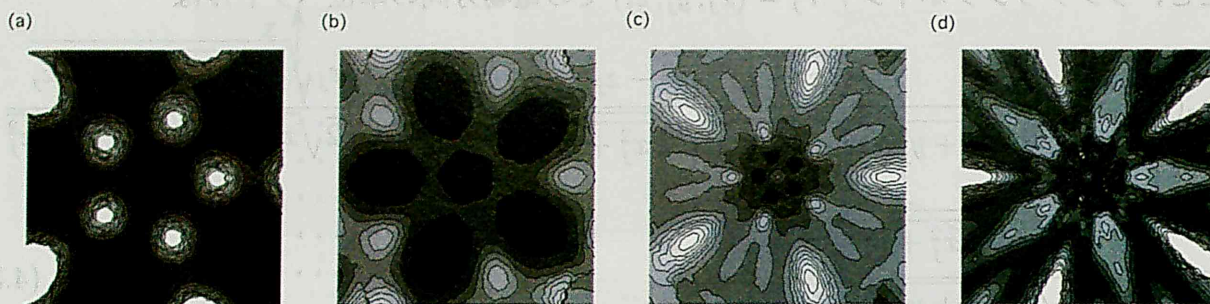


図 4.23: C_{60} : 電場 $E=0$ からの電界放射のスクリーン位置依存性。計算 1 (radial 方向) レベル $E_f = \Gamma_{10}^6$, $e=150$ V, $\delta = 20a_0$, (a) $x_a=240a_0$, $z_a=150a_0$, $\max=-$, (b) $x_a=240a_0$, $z_a=100a_0$, $\max=0.3138018E-12$, (c) $x_a=240a_0$, $z_a=50a_0$, $\max=0.2546625E-11$, (d) $x_a=240a_0$, $z_a=25a_0$, $\max=0.5039892E-10$.

と書ける。さらに、トンネル放出の LS 方程式 (4.16) の第 1 項は、散乱体での波動関数 $\varphi_0(\mathbf{r}_j)$ と propagator G_0 を使って

$$\sum_{j=1}^N G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) \varphi_0(\mathbf{r}_j) \Delta_j \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{\delta}\right) \quad (4.40)$$

と書ける。すなわち、サンプリングポイント \mathbf{r}_j での放出電子の波動関数 $\varphi_0(\mathbf{r}_j)$ は、球面波 $G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E)$ の Green 関数により、スクリーン上の点 \mathbf{r}_i に至る。ここで、exp 項は現象論的減衰項である。すると、(4.39)、(4.40) により (4.16) は、サンプリングポイントについての和としてまとめることができる。こうして、われわれの LS 方程式は、次のようになる。

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^N G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) \Delta_j \times \left(\varphi_0(\mathbf{r}_j) e^{-\frac{r_{ij}}{\delta}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \varphi_0(\mathbf{r}_j) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{A_{\ell}}{E - \epsilon_{\ell}} \psi_{\ell}(\mathbf{r}_j) \right) \quad (4.41)$$

C_{60} 図 [4.23]、図 [4.24]、図 [4.25]、図 [4.26] は、それぞれの系でのフェルミ準位からの電子放出を示す。特徴は次の通りである。

- ガウス幅 δ_a (4.38) についての依存性はない。
- 受光球サイズ z_a を大きくする (図で右から左へ) と、より狭い領域の拡大図になっている。
- 電場 F の有無の場合を比較すると、電場によって、より集中した領域からのトンネル射出である。
- 電場の有無にかかわらず、 δ_a , z_a 依存性はない。

$C_{190}H_{10}$ 図 [4.27]、図 [4.28] は、フェルミ準位からの電子放出を示す。電子状態は電場 $E=0$ の完全系を使って、それぞれ、サンプリングポイントから radial 方向と §4.4.3 の電場に parallel 方向への軌道をたどる“計算 1”と“計算 2”の結果である。parallel のものは radial のものより、像がより集中することが分かる。しかし、§3.2、§3.3 で述べた、DV- $X\alpha$ 計算の電荷密度の様相とは違ったものを得るので、現時点では、議論は将来に委ねられている。

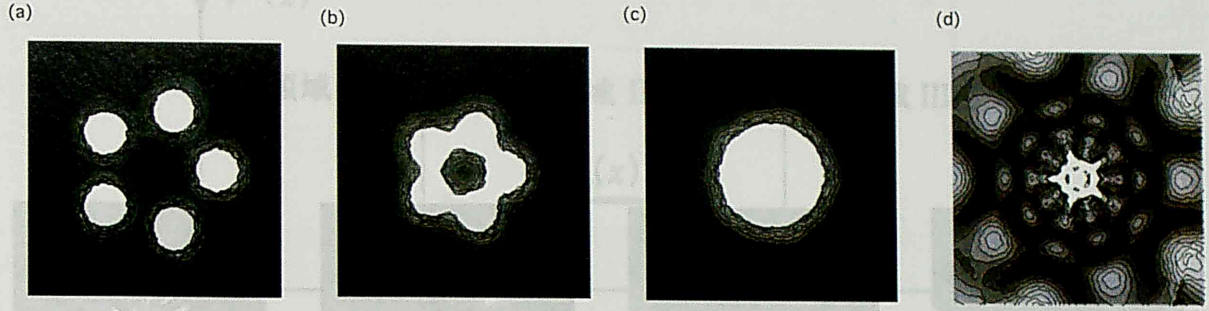


図 4.24: C_{60} : 電場 $E=0.25$ からの電界放射のスクリーン位置依存性。計算 2 (parallel 方向) (ただし、DV- $X\alpha$ 計算は $E=0$ のもの) レベル $E_f = \Gamma_4^{36}$, $e=150$ V, $\delta = 20a_0$, (a) $x_a=240a_0$, $z_a=150a_0$, $\max=$, (b) $x_a=240a_0$, $z_a=100a_0$, $\max=0.1216649E-10$, (c) $x_a=240a_0$, $z_a=50a_0$, $\max=$, (d) $x_a=240a_0$, $z_a=25a_0$, $\max=0.8847250E-09$.

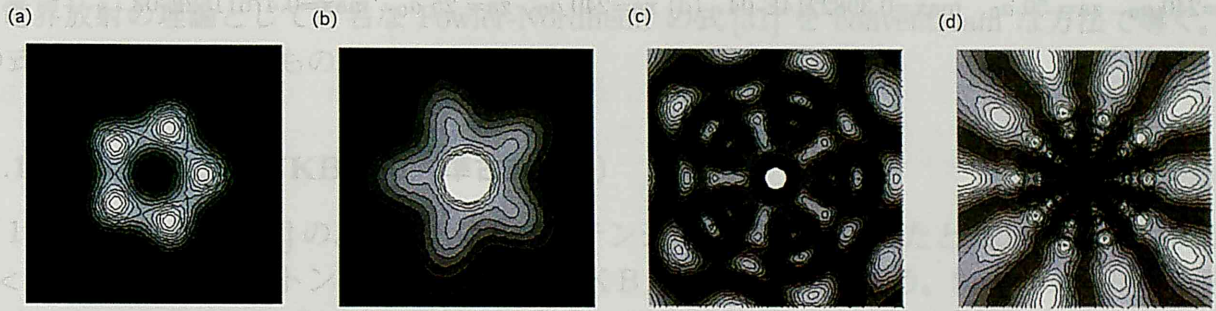


図 4.25: C_{60} : 電場 $E=0.25$ からの電界放射のスクリーン位置依存性。計算 1 (radial 方向) レベル $E_f = \Gamma_4^{36}$, $e=150$ V, $\delta = 20a_0$, (a) $x_a=200a_0$, $z_a=100a_0$, $\max=0.2958560E-14$, (b) $x_a=100a_0$, $z_a=50a_0$, $\max=0.5477024E-13$, (c) $x_a=100a_0$, $z_a=20a_0$, $\max=$, (d) $x_a=100a_0$, $z_a=10a_0$, $\max=0.1189487E-09$.

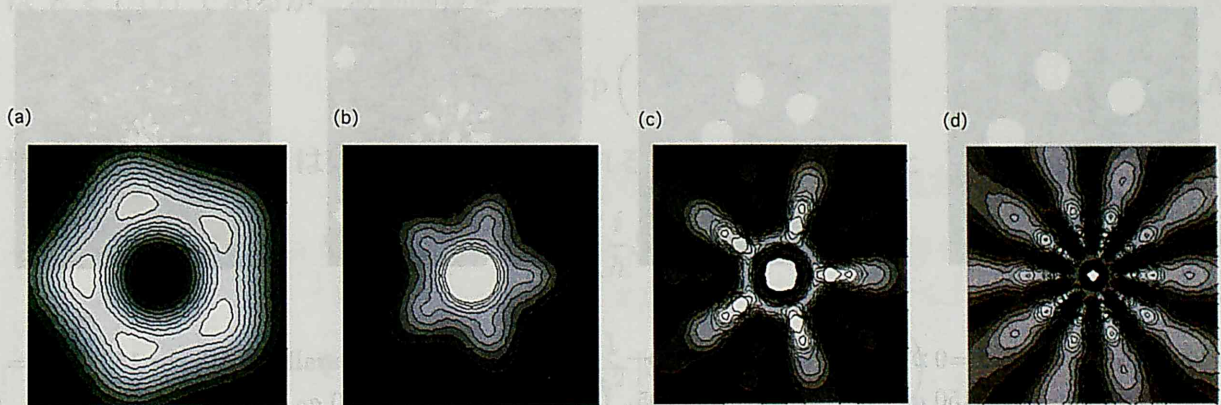


図 4.26: C_{60} : 電場 $E=0.25$ からの電界放射のスクリーン位置依存性。計算 3 (step-by-step 方向) レベル $E_f = \Gamma_4^{36}$, $e=150$ V, $\delta = 20a_0$, (a) $x_a=100a_0$, $z_a=100a_0$, $\max=0.2949430E-13$, (b) $x_a=100a_0$, $z_a=50a_0$, $\max=0.7598450E-11$, (c) $x_a=100a_0$, $z_a=20a_0$, $\max=0.7573200E-10$, (d) $x_a=100a_0$, $z_a=10a_0$, $\max=0.6149810E-09$.

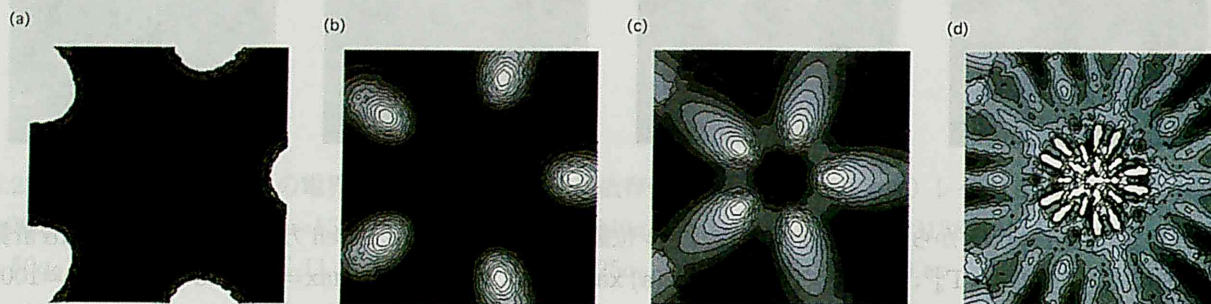


図 4.27: $C_{190}H_{10}$: 電場 $E=0$ からの電界放射のスクリーン位置依存性。計算 1 (radial 方向)、 $e=150$ V、 $\delta = 20$ a_0 、(a) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=150$ a_0 、 $\max=0.4374745E-05$ 、(b) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=100$ a_0 、 $\max=0.9874894E-05$ 、(c) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=50$ a_0 、 $\max=0.3982214E-04$ 、(d) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=25$ a_0 、 $\max=0.4761162E-03$ 。

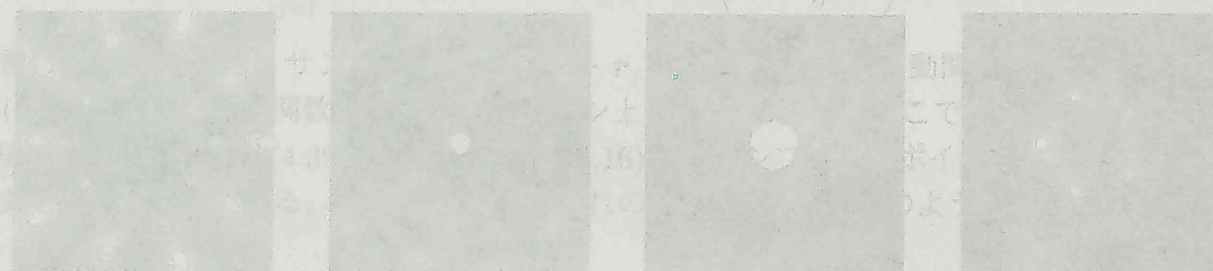


図 4.28: $C_{190}H_{10}$: 電場 $E=0$ からの電界放射のスクリーン位置依存性。計算 2 (parallel 方向)、 $e=150$ V、 $\delta = 20$ a_0 、(a) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=150$ a_0 、 $\max=0.4323536E-05$ 、(b) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=100$ a_0 、 $\max=0.9533513E-05$ 、(c) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=50$ a_0 、 $\max=0.4195880E-04$ 、(d) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=25$ a_0 、 $\max=0.1079061E-02$ 。

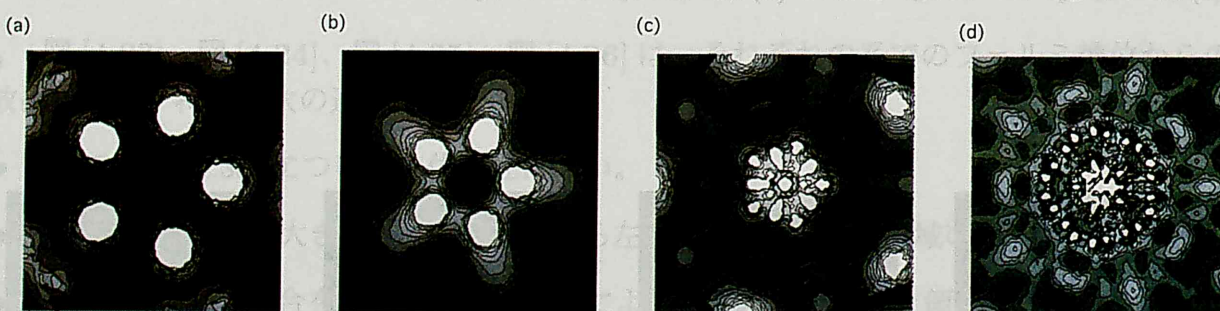


図 4.28: $C_{190}H_{10}$: 電場 $E=0$ からの電界放射のスクリーン位置依存性。計算 2 (parallel 方向)、 $e=150$ V、 $\delta = 20$ a_0 、(a) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=150$ a_0 、 $\max=0.4323536E-05$ 、(b) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=100$ a_0 、 $\max=0.9533513E-05$ 、(c) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=50$ a_0 、 $\max=0.4195880E-04$ 、(d) $x_a=240$ a_0 、 $z_a=25$ a_0 、 $\max=0.1079061E-02$ 。

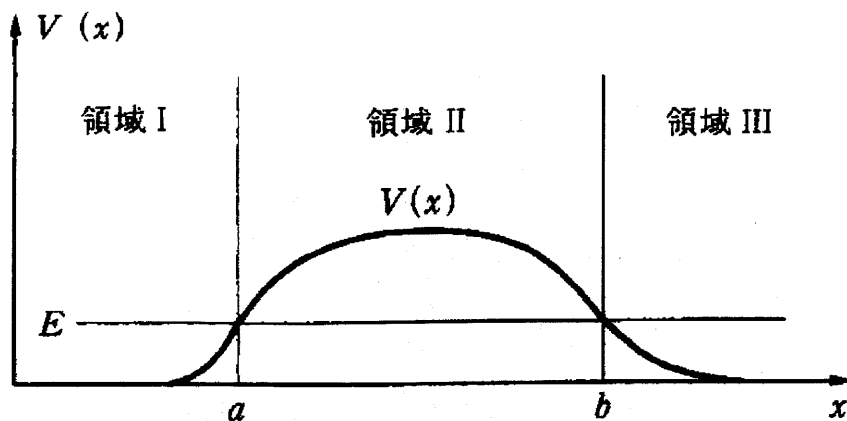


図 A.1: WKB 近似のトンネル障壁

A 電界放射の Fowler-Nordheim 理論

電界放射の理論として有名な Fowler-Nordheim の式 [31] を conventional な方法で導く。この式は、1次元系でのものである。

A.1 1次元系での WKB 近似（準古典近似）

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 [32] 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

$$\Psi' = \frac{i}{\hbar} S'(x) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right), \quad (\text{A.3})$$

$$(\text{A.4})$$

$$\Psi'' = \left(\frac{i}{\hbar} S''(x) - \frac{1}{\hbar^2} [S'(x)]^2\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right) \quad (\text{A.5})$$

だから、Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi'' = (E - U(x)) \Psi \quad (\text{A.6})$$

は

$$(S')^2 - i\hbar S'' = 2m(E - U(x)) \quad (\text{A.7})$$

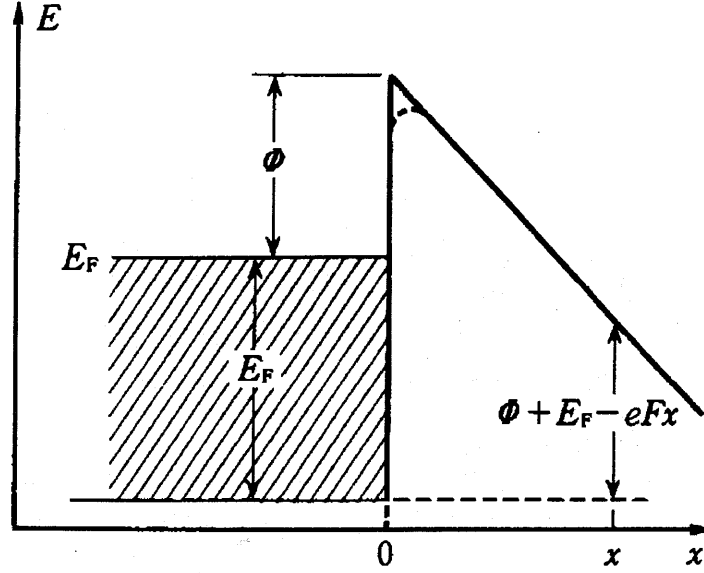


図 A.2: 電界放射における1電子ポテンシャル

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.7) の左辺第2項は無視できる。したがって、

$$\frac{dS}{dx} = \pm i \sqrt{2m(U(x) - E)},$$

$$S(x) = \pm i \int^x \sqrt{2m(U(x) - E)} dx,$$

$$\Psi(x) = \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int^x \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right) \quad (\text{A.8})$$

である。ただし、(A.8) 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。

$$P(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right). \quad (\text{A.9})$$

A.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 [33]。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

$$U(x) = \Phi + E_f - eFx \quad (\text{A.10})$$

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

$$P(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^\ell \sqrt{2meF} \sqrt{\ell - x} dx\right)$$

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

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。

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

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

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} f(\epsilon(\mathbf{k})) P(E) v \quad (\text{A.12})$$

である。ただし、 \mathbf{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。 \mathbf{k} 空間の極座標 (k, θ, φ) で $\mathbf{k} \parallel \mathbf{p}$ 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、

$$d^3\mathbf{k} = k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (\text{A.13})$$

$$(\text{A.14})$$

$$\int_0^\pi P(\epsilon \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta = 2 \int_0^\epsilon P(E) dE \quad (\text{A.15})$$

だから

$$\begin{aligned} n &= \frac{2}{(2\pi)^3} 2 \frac{m}{\hbar^3} \int \epsilon d\epsilon f(\epsilon) P(\epsilon \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \int d\epsilon f(\epsilon) \int_0^\epsilon P(E) dE \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

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

$$(\Phi + E_f - E)^{3/2} = \Phi^{3/2} + \frac{3}{2} \Phi^{1/2} (E_f - E) + \dots \quad (\text{A.17})$$

$$(\text{A.18})$$

$$n = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{eF}{\hbar \Phi^{1/2}} \exp \left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{eF} \right) \int d\epsilon f(\epsilon) \exp \left(-2 \frac{\sqrt{2m}\Phi}{\hbar eF} (E_f - \epsilon) \right) \quad (\text{A.19})$$

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

$$n = \frac{e^2 F^2}{8\pi^2 \hbar \Phi} \exp \left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{eF} \right) \quad (\text{A.20})$$

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

$$i = \frac{e^3 V^2}{8\pi^2 \hbar \Phi} \frac{1}{r_0^2} \exp \left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{\Phi^{3/2}}{eV} r_0 \right) \quad (\text{A.21})$$

の Fowler-Nordheim の式 [31] を得る。ただし、(A.12) の r_0 は極板間の距離で

$$F = \frac{V}{r_0} \quad (\text{A.22})$$

である。この r_0 が、後で重要な役割を演ずる。

A.3 カーボン系の電界放射の実験

電界放射のトンネル電流密度の電位依存性が、(A.21) 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 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.21) の r_0 は (A.22) のようにティップ先端の曲率であった。

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.21) 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。

$$S = -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar} \Phi^{\frac{3}{2}} r_0 \quad (\text{A.23})$$

$$I = \log \left(\frac{e^2}{4\pi\Phi r_0^2} \right) = -\log \left(\frac{4\pi\Phi}{e^2} r_0^2 \right) \quad (\text{A.24})$$

後者の式から

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

だから、

$$S = \frac{4}{3} \left(\frac{4\pi\Phi}{e^2} r_0^2 \right) \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{e\Phi^{1/2}}{4\pi} \frac{1}{r_0} = -\frac{e\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} \frac{\Phi^{1/2}}{r_0} e^{-I} \quad (\text{A.25})$$

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.3] に示す西川ら [34] 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.25) の右辺が Φr_0^2 に依らない項との和になっていなければならない。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] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3975.
- [2] T. Yamaguchi, Surf. Sci. **493** (2001) 597.

- [3] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3651.
- [4] T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 1258.
- [5] B. A. Lippmann and J. Schwinger, Phys. Rev. **79** (1950) 469.
- [6] 塚田捷著、「表面物理入門」、東京大学出版会、1989
- [7] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **15** (1961) 57.
- [8] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. **B41** (1985) 805.
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, Nature **318** (1985) 162.
- [10] E. Osawa, Chemistry **25** (1970) 850 [in Japanese].
- [11] T. Yamaguchi, 未発表
- [12] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya and Y. Nishina, Nature **389** (1997) 554.
- [13] Y. Saito, K. Hamaguchi, S. Uemura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya and Y. Nishina, Appl. Phys. A **67** (1998) 95.
- [14] Y. Saito, K. Hata and T. Murata, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L271.
- [15] 大島忠平、私信.
- [16] 里子允敏、大西梢平著、菅野暁監修：“密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態” 講談社サイエンティフィク
- [17] 岩沢、足立著：“DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算—そのプログラムと解説—” 三共出版
- [18] E. Clementi and C. Poetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14** (1974) 177-478
- [19] Ch. Adessi and M. Devel, Phys. Rev. **B62** (2000) R13314
- [20] Ch. Adessi, M. Devel and J. -M. Vigoureux, Phys. Rev. **B62** (2000) 7483
- [21] Ch. Adessi and M. Devel, Phys. Rev. **A60** (1999) 2194
- [22] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. **B26** (1982) 4199
- [23] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566
- [24] J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. **B23** (1981) 5048
- [25] M. Devel, C. Girard and C. Joachim, Phys. Rev. **B53** (1996) 13159 式 (A5)
- [26] 森口、宇田川、一松：“岩波数学公式 I” p.230
- [27] J. C. Slater, “Quantum Theory of Atomic Structure, vol. I”, McGraw-Hills, New York 1960, p.369.
- [28] 三村、岩堀、佐武、久賀、志村、山崎：“大学演習 代数学と幾何学” 裳華房 p.269

- [29] 文献 [28] p.259
- [30] たとえば、小出昭一郎：“電磁気学演習” 裳華房 p.27.
- [31] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London A119 (1928) 173.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 西川治、私信.