

水素型及びヘリウム型人工原子の電子構造に関する理論的研究

齊 藤 匠*・上 田 学

A theoretical research on the electronic structure of hydrogen- and helium-type super-atoms

Takumi SAITO* and Manabu UEDA

(2011年11月29日受理)

A semiconductor hetero-structure named "super-atom" is a quasi-atomic system, which consists of a spherical core modulation-doped with donors and a surrounding impurity-free matrix with larger electron affinity. Using Gaussian basis expansions, we have numerically calculated 1s orbital energies for the ground states of the super-atoms of the atomic numbers $Z = 1$ and 2, which are called the hydrogen-type and the helium-type super-atoms, respectively. We have made a detailed analysis for the features of their electronic structure with varying parameters of the potential and the basis. We have thus drawn a conclusion that, because of weak Coulomb force, no bound states can exist for the hydrogen-type and helium-type super-atoms with the cores' radii of approximately 10 nm.

1. 緒言

人工原子とは、異なる2種類の半導体を使い、人工的に原子と同じような状態を作り出したものである。マトリックスとなる真性半導体中に、コアとなる半導体の球状微粒子を注入する。このとき、コアにはマトリックスよりも電子親和力の小さいものを選ぶ。コア内部に Z 個の電子をドーピングすると、ドナー電子は、マトリックスとコアの電子親和力の差によりマトリックスの伝導帯に移り、そのためコアは正に帯電し、ドナー電子をコア界面の微小な領域に束縛する。コアの直径が電子のド・ブロイ波長程度に小さいとき、束縛された電子は実際の原子のような離散的なエネルギー準位を持った軌道を形成すると期待される。

なお、人工原子はスーパーアトムとも呼ばれており、原理的にはすでに実現されている量子ドット(量子箱)と同じ半導体ヘテロ構造である。量子ドットは、今回取り扱う人工原子におけるマトリックスとコアの役割(電子親和力の大小、変調ドーピング)を逆転させたものである。そのため、クーロン力による束縛というよりも、「閉じ込め」による束縛となる。

この点において、量子ドットは今回ここで取り扱う「人工原子」とは異なる。

人工原子は、コアと電子の間のクーロン力によって束縛される多電子系という意味において自然原子と共通点を持つ。一方、半導体中での構造のため電子が有効質量と比誘電率の影響を受けること、クーロンポテンシャルの $1/r$ の特異点が消失していること、およびコア(原子核)のサイズや原子番号 Z (不純物濃度)を人為的に操作できるという相違点がある。また、コアがないときには(1s), (2s, 2p), (3s, 3p, 3d), …のように縮退していた軌道が、コア半径の成長とともにその縮退が解け、軌道の動径波動関数の節数ごとのグループにまとまり、節数の少ない軌道ほど低いエネルギーとなる。

上で述べたように、人工原子は自然原子と異なる電子構造を示す。本研究の目的は、人工原子の電子構造について系統的に計算し、その特徴や自然原子との違いをとらえること、そして実現可能な人工原子の構造を提案することである。ここでは、そのスタートとして、 $Z=1$ および $Z=2$ の自然原子および人工原子の電子構造を数値計算により求め、その特徴を分析し、報告する。

* 秋田高専専攻科学生

2. 理論

2.1 平均場近似と密度汎関数法

N個の電子からなる多電子系のハミルトニアンはcgs単位系を用いて次のように与えられる。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1)$$

ここで m は電子の質量、 \mathbf{r}_i は*i*番目の電子の位置ベクトル、 $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ は外部ポテンシャルで、例えば原子であれば、原子核-電子間相互作用などである。右辺3項目は電子間相互作用である。多電子系のシュレーディンガー方程式を直接解くことはできないため、通常は平均場近似の手法を用いる。平均場近似にはハートリー法、波動関数の反対称性をとり入れたハートリー・フォック法などがあり、広い意味では密度汎関数法も平均場近似といえる。密度汎関数法は、外部ポテンシャル中の電子系の振る舞いを、電子密度の汎関数として計算する手法で、ホーエンベルクとコーンによって導かれた次の2つの定理によってその基礎付けがなされている [1]。

第1定理 基底状態にあり、外部ポテンシャル中で相互作用している電子系の性質は、電子電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ により決定される。

第2定理 相互作用する多電子系の基底状態のエネルギーは電子電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の一義的なエネルギー汎関数の最小値として与えられる。

一方、電子密度分布や基底状態のエネルギーの具体的な計算を行う場合、次節で述べるように有効平均場を導入している。

2.2 コーン・シャム方程式

多電子系において、電子はクーロン力により互いに反発しあっている。コーン・シャム方程式とは、そのような相互作用を自己無撞着な有効平均場中の一電子問題へ帰着することで、電子密度分布、基底エネルギーの具体的な計算方法を表したものである。

コーン・シャム方程式は以下の3つの式から成り立っている。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.4)$$

これらの式は原子単位系で書き表わされている。式(2.2)は一電子シュレーディンガー方程式で、式中 $V_{eff}(\mathbf{r})$ は有効平均場を表し、 $\phi_i(\mathbf{r})$ と ε_i はそれぞれ*i*番目の電子の一電子波動関数と一電子エネルギーに相当するもので、それぞれコーン・シャム軌道と軌道エネルギーと呼ばれる。以下、特に断らない限り、「軌道」は「コーン・シャム軌道」を表す。式(2.4)は有効平均場の内訳を示しており、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ で書き表される。1項目は外部ポテンシャルで、2項目は電子雲の影響を表すハートリーポテンシャル、3項目は波動関数の反対称化による影響(いわゆるフォック項)と電子相関(ハートリー・フォック近似で書き表せない効果)からの影響を表すポテンシャルで、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。密度汎関数法の特徴の一つは、このポテンシャルや関連したエネルギー $E_{xc}[\rho]$ が密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として与えられることである。今回の計算では電子数2個までの計算なので、この3項目は十分小さいとして落としている。

3. 計算方法

当初は、微分方程式を差分化して数値的に解くヌメロフ法を用いて、コーン・シャム方程式の軌道と軌道エネルギーを求めていた。その計算コードは、所属する研究室で開発されたもので、自然原子では $Z=18$ まで計算が可能であったが、著者の改良によって $Z=36$ の原子まで計算可能になった。しかし、それより大きい原子では原子サイズに関連した計算コードにおけるアンダーフローの問題を制御できなくなり、計算ができなかった。そのため、通常原子よりもさらに大きなサイズを持つ人工原子でもこの計算コードではうまく計算ができなかった。そのため、今回はコーン・シャム方程式の軌道と軌道エネルギーを求めるために、以下で述べるガウス基底関数を用いた対角化の方法を用いた。

3.1 ヘリウム原子におけるシュレーディンガー方程式の解法

ここではコーン・シャム方程式の計算方法をヘリウム自然原子を例に説明する。ヘリウム原子の基底状態は1s軌道に2つの電子が入り、その2つの電

子のスピン関数が反対称化されることで、波動関数全体の反対称化を満たしている。そのため、ヘリウム自然原子の1電子シュレーディンガー方程式であるコーン・シヤム方程式は

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + \int d^3r_2 |\phi(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \phi(\mathbf{r}_1) = E\phi(\mathbf{r}_1) \quad (3.1)$$

となる。ここで、 \mathbf{r}_i は*i*番目の電子のヘリウム原子核を原点とする位置ベクトルである。左辺第1項は電子1の運動エネルギー、第2項は電子1と原子核との間のクーロンポテンシャル、第3項は電子2の電荷密度 $|\phi(\mathbf{r}_2)|^2$ が作る静電場中の電子1の静電エネルギーである。第2項のクーロンポテンシャルは、自然原子と人工原子では違っており、人工原子のときの具体的な形と値は4.1節で示す。

式(3.1)の軌道関数に対して、以下のように*N*個の基底関数の線形結合

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^N C_p \chi_p(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

で近似して代入すると、式(3.1)は次のように変形できる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + \sum_{r,s=1}^N C_r C_s \int d^3r_2 \chi_r(\mathbf{r}_2) \chi_s(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \times \sum_{q=1}^N C_q \chi_q(\mathbf{r}_1) = E \sum_{q=1}^N C_q \chi_q(\mathbf{r}_1) \quad (3.3)$$

以下、添字*p, q, ...*に関する総和は基底関数の数*N*までをとる。具体的な基底の数*N*に関しては第4章で述べる。式(3.3)に左から $\chi_p^*(\mathbf{r}_1)$ をかけ、 \mathbf{r}_1 について積分すると、次の一般化された固有値方程式

$$\sum_q \left(h_{pq} + \sum_{r,s} C_r C_s Q_{prqs} \right) C_q = E \sum_q S_{pq} C_q \quad (3.4)$$

が得られる。ただし、上式に現れている行列要素はヘリウム自然原子において

$$\begin{aligned} h_{pq} &= T_{pq} + A_{pq} \\ T_{pq} &= \langle \chi_p | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_q \rangle \\ &= \int d^3r \chi_p^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \chi_q(\mathbf{r}) \\ A_{pq} &= \langle \chi_p | -\frac{2}{r} | \chi_q \rangle \\ &= \int d^3r \chi_p^*(\mathbf{r}) \left(\frac{2}{r} \right) \chi_q(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$Q_{prqs} = \int d^3r_1 d^3r_2 \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \chi_r^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_q(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) \quad (3.6)$$

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \int d^3r \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

となる。式(3.4)を計算するとき、まず C_r, C_s は固定して C_q と*E*を求める。次に C_r, C_s を新しい解 C_q で置き換えて再び同じ手順を繰り返し、計算の前後で電子軌道およびエネルギーのずれが十分小さくなるまでこれを繰り返す。このようにして、式(3.4)を自己無撞着に計算する。

今回、基底関数として、次のガウス型関数を用いる。

$$\chi_p = \exp(-\alpha_p r^2) \quad (3.8)$$

この基底の利点は、行列要素が解析的に求められること、および、扱いやすいデカルト直角座標のまま理論を多電子原子や分子にも容易に拡張できることである。また、パラメータ α_p の値は、基底エネルギーが最も低くなるように決定する [2]。今回示す自然原子の結果は文献 [2] でのパラメータの値を利用した。また人工原子に関しては、パラメータ α_p を変化させて基底エネルギーが最も低く得られるものを探した。

水素およびヘリウム原子は1s軌道まで考えれば良いので、基底として式(3.8)を用いると、式(3.5)~(3.7)は次のようになる。

$$\begin{aligned} T_{pq} &= \frac{3\alpha_p \alpha_q \pi^{3/2}}{(\alpha_p + \alpha_q)^{5/2}} & A_{pq} &= -\frac{2\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \\ S_{pq} &= \left(\frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$Q_{prqs} = \frac{2\pi^{5/2}}{(\alpha_p + \alpha_q)(\alpha_r + \alpha_s)\sqrt{\alpha_p + \alpha_q + \alpha_r + \alpha_s}}$$

ここで Q_{prqs} に関しては、近似を用いた [3]。

3.2 一般化された固有値方程式の解法

コーン・シヤム方程式(3.4)において、左辺の1体ハミルトニアン h_{pq} と2体相互作用 $\sum_{r,s} C_r C_s Q_{prqs}$ を H_{pq} としてまとめると、式(3.4)は

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC} \quad (3.10)$$

と「一般化された固有値方程式」となる。右辺に重なり行列 \mathbf{S} があることが通常の固有値方程式と違う。この方程式(3.10)は、 \mathbf{S} を

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} = \mathbf{I} \quad (3.11)$$

というように単位行列に行列変換することによって、通常の固有値方程式へと変換することができる。ここで、式(3.11)を満す行列 \mathbf{V} を用意し、式(3.2)の両辺に左側からエルミート共役の行列 \mathbf{V}^\dagger をかけ、さらに \mathbf{H} と \mathbf{C} の間に $\mathbf{V} \mathbf{V}^{-1} = \mathbf{I}$ をはさみこむと

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{V} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C} \quad (3.12)$$

となる。ここで \mathbf{V}^{-1} は \mathbf{V} の逆行列である。 $\mathbf{H}' = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{V}$, $\mathbf{C}' = \mathbf{V}^{-1} \mathbf{C}$ と新たに定義すれば、

$$\mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{E} \mathbf{C}' \quad (3.13)$$

という通常の固有値方程式が得られる。

行列 \mathbf{V} を作るためには、 \mathbf{S} を対角化するユニタリ行列 \mathbf{U} を用いる。すなわち

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & s_2 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & s_n \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

とすれば、

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} = \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{I} \quad (3.15)$$

より、

$$\mathbf{V} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \quad (3.16)$$

となる。ここで、

$$\mathbf{s}^{-1/2} = \begin{pmatrix} s_1^{-1/2} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & s_2^{-1/2} & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & s_n^{-1/2} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

である。

今回、行列の対角化にはヤコビ法、逆行列計算にはガウス・ジョルダン法を用いた。計算コードは独自に開発しているが、ヤコビ法については文献 [4]、ガウス・ジョルダン法については文献 [5] に掲載されているコードを参考に組み込んだ。

4. 計算結果および考察

4.1 人工原子のクーロンポテンシャル

自然原子のエネルギーを計算するプログラムにおいて、電子と原子の間のクーロンポテンシャルを電子とコアの間のクーロンポテンシャルに変え、半導体内での電子の有効質量および比誘電率を導入する

ことで、人工原子についての数値計算が可能になる。半径 R_c の球形のコアに電荷 Z が様に分布していると仮定すると、人工原子のクーロンポテンシャルは、原子単位系において次のように与えられる [6]。

$$V_{core}(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{\epsilon_m r} & (r > R_c) \\ -\frac{Z}{\epsilon_m R_c} - \frac{Z(R_c^2 - r^2)}{2\epsilon_c R_c^3} + V_0 & (r < R_c) \end{cases} \quad (4.1)$$

ここで ϵ_m と ϵ_c はそれぞれマトリックスとコアの半導体の比誘電率、 R_c はコア半径、 V_0 はマトリックスとコアの伝導帯の底のエネルギー差である。今回は、論文 [7] で採用されている半導体ヘテロ結合を参考に、マトリックスにはGaAs、コアには $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ を用いる。このときマトリックスとコアの比誘電率はそれぞれ $\epsilon_m = 12.9$ 、 $\epsilon_c = 11.8$ で、マトリックスとコアの有効質量はそれぞれ真空での電子の質量を1として $m_m^* = 0.067$ 、 $m_c^* = 0.082$ である [7]。 R_c 、 V_0 は変更可能なパラメータとして扱う。図4.1は $Z=2$ 、 $R_c=12$ nm、 $V_0=0.3$ eVに設定した場合の人工原子のクーロンポテンシャルである。

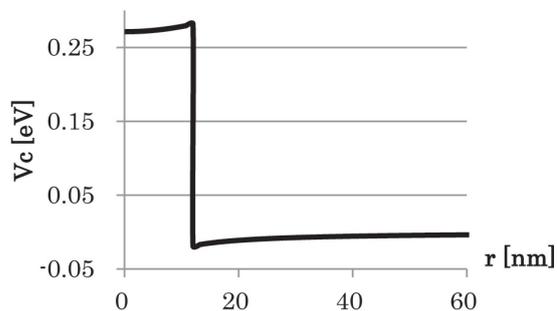


図4.1 $Z=2$ の人工原子のクーロンポテンシャル

4.2 $Z=1$ および $Z=2$ の自然原子

まず、作成した計算コードの妥当性を確認するため、 $Z=1$ および $Z=2$ の自然原子、すなわち水素原子とヘリウム原子について計算を行う。1つの軌道を表す基底の数 N については、基底の数が大きくなると行列の次元数が大きくなり、計算時間が長くなるため、出来るだけ基底の数を少なくしたい。文献 [2] では基底エネルギーが最小になるように $N=2 \sim 6$ までパラメータを動かして計算している。その結果、 $N=4$ のときでも十分精度の高い値が得られている。そこで、今回の計算においても基底の数 N を4とした。 $Z=1, 2$ の基底状態では1s軌道だけ考えれば良いので、式(3.8)のガウス基底を用いる。4つの基底におけるパラメータ $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ の値

は文献 [2] の値を採用した。それらの値を表 4.1 に示す。

表 4.1 パラメータの値 (式(3.8) を参照)

Z	α_1	α_2	α_3	α_4
1	13.00773	1.962079	0.444529	0.1219492
2	0.297104	1.236745	5.749982	38.216677

それぞれの基底エネルギーの計算結果と実験値を表 4.2 に示す。

表 4.2 Z=1 および Z=2 の自然原子についての計算結果

Z	計算結果 [eV]	実験値 [eV] [8]	相対誤差 [%]
1	-13.593226	-13.599	0.042
2	-77.733866	-79.006	1.610

これを見ると、Z=1、Z=2 の場合とも計算結果と実験値との間に大きな誤差はなく、4つのガウス基底関数だけを使ったことも考慮すると、妥当な計算結果が得られたといえる。

図 4.2 は Z=2 の場合での 1s 軌道エネルギーの収束の様子を示したものである。今回設定した収束条件は、新しい解と古い解の差が 10^{-10} eV よりも小さい場合に収束したとして計算を止める。この場合では 22 回の計算で収束したが、図でも分かるように、数回も試行すればほとんど解は収束している。この意味で、今回のガウス基底を用いた計算は計算効率も十分良いといえる。

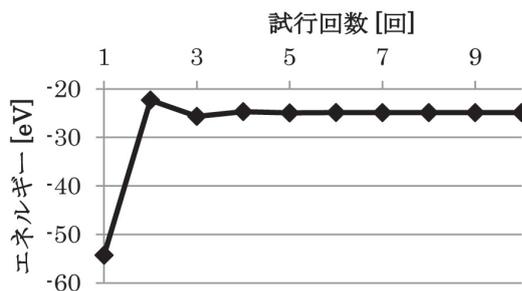


図 4.2 Z=2 の 1s 軌道エネルギーの収束の様子

4.3 Z=1 および Z=2 の人工原子

前節の自然原子の計算において、計算コードの妥当性と 1s 軌道について基底関数の個数が 4 で十分な精度が得られることを確かめた。これを受けて、この計算コードを人工原子に適用し、計算を行った。人工原子を扱う場合、コアとの間のクーロンポテン

シャルが式(4.1) に変わるため式(3.9) に相当する部分の行列要素が

$$\begin{aligned}
 A_{pq}(r) = & -\frac{8\pi}{\varepsilon_m \alpha_{pq}} e^{a_{pq} R_c^2} \\
 & + 4\pi \left(V_0 - \frac{2\varepsilon_m + \varepsilon_c}{\varepsilon_m \varepsilon_c R_c} \right) \\
 & \times \left\{ \frac{R_c}{2\alpha_{pq}} e^{a_{pq} R_c^2} + \frac{\sqrt{\pi/\alpha_{pq}}}{4\alpha_{pq}} \operatorname{erf}(R_c \sqrt{\alpha_{pq}}) \right\} \\
 & + 4\pi \left(\frac{1}{\varepsilon_c R_c^3} - \frac{R_c}{2\alpha_{pq}} \right) \\
 & \times \left(R_c^2 + \frac{3}{2\alpha_{pq}} e^{a_{pq} R_c^2} + \frac{3\sqrt{\pi/\alpha_{pq}}}{8\alpha_{pq}^2} \operatorname{erf}(R_c \sqrt{\alpha_{pq}}) \right)
 \end{aligned} \quad (4.2)$$

と変わる。ここで erf(x) は誤差関数で、 $\alpha_{pq} = \alpha_p + \alpha_q$ である。また、最適なパラメータ α の値も自然原子の場合とは異なっている可能性もある。そこで、自然原子の場合に用いた α の値をボーア半径の理論式を参考に以下のように変更した。

$$\alpha_i' = \alpha_i \left(\frac{m_m^*}{\varepsilon_m} \right)^2 \times \chi_i \quad (i=1 \sim 4) \quad (4.3)$$

ここで χ_i は実効係数で、基底エネルギーまたは 1s 軌道エネルギーが最小となるように調節するパラメータである。今回は χ_i を 0.1~2.0 の間で 0.1 刻みで変化させて計算し、最も適当なパラメータの組み合わせを探した。その結果を表 4.3 と表 4.4 に示す。

表 4.3 水素型人工原子の 1s 軌道エネルギーと最適な χ_i の組み合わせ

Rc [nm]	0.2	0.5	0.8	1.5
α' を用いた場合の基底エネルギー [meV]	-5.46646	-5.36282	-5.19477	-4.56435
α' を変えた場合の基底エネルギーの最小値 [meV]	-5.46646	-5.39137	-5.20095	-4.60626
χ_1	1.0	0.6	0.3	1.9
χ_2	1.0	0.7	0.5	0.6
χ_3	1.0	0.8	0.7	0.7
χ_4	1.0	0.9	0.8	0.8
相対的なずれ [%]	0.00	0.53	0.12	0.91

表 4.3は水素型人工原子の 1s 軌道エネルギーの R_c 依存性を示すとともに、そのコアの半径における最適な χ_i の組み合わせを示したものである。コア半径 R_c が大きくなるにつれ、軌道エネルギーが高くなっている。これはコアの存在のためクーロン力の引力が小さくなったためである。また、コア半径 R_c が大きくなるにつれ、最適な α の値は設定値 ($\chi_i=1$) とずれてくるが、その軌道エネルギーの差は極めて小さい。よって、水素型人工原子の 1s 軌道エネルギーの α 依存性は弱く、有効質量と比誘電率の効果を取り込めば、自然原子と同じパラメータで計算しても構わないと言える。

表 4.4は同じ計算をヘリウム型人工原子の場合に実行した結果である。

表 4.4 ヘリウム型人工原子の基底エネルギーと最適な χ_i の組み合わせ

R_c [nm]	0.5	0.8	1.5	3.0
α' を変えた場合の基底エネルギーの最小値 [μeV]	-0.07307	-0.05375	-0.09082	-0.04606
1s 軌道エネルギー [meV]	-5.54865	-5.54854	48.05068	13.30094
χ_1	0.1	0.1	1.9	0.8
χ_2	0.8	0.7	0.4	0.1
χ_3	0.7	0.6	0.2	0.1
χ_4	0.1	0.1	0.1	1.9

ヘリウム型人工原子の場合水素型人工原子の場合と異なり、基底エネルギーの依存性が強く、1s 軌道が束縛しなくても基底エネルギーが最小となる場合もあった。今回は 0.1 から 2.0 の範囲で実効係数 χ_i を動かしたが、この範囲を広げればさらに低いエネルギーが得られる可能性もあろう。

水素型人工原子 ($Z=1$) の場合、想定したコア半径 R_c では束縛状態が得られなかった。そこで、 R_c と V_0 を変えて束縛状態ができるか探してみたところ、 $R_c=0.5$ nm, $V_0=0.6$ eV で束縛した。図 4.3 に、そのクーロンポテンシャルと算出された 1s 軌道エネルギーを示す。実線がクーロンポテンシャル、点線が 1s 軌道エネルギーの値 (-5.36 meV) である。この図から予想されるように、電子の軌道エネルギーは極めて高く、コア界面の狭い領域での電子密度分布の局在は見られない。コアの存在や有効質量、

比誘電率のために電子の束縛が弱くなり、結果としてこのような非常に浅い束縛状態が現れたと考えられる。

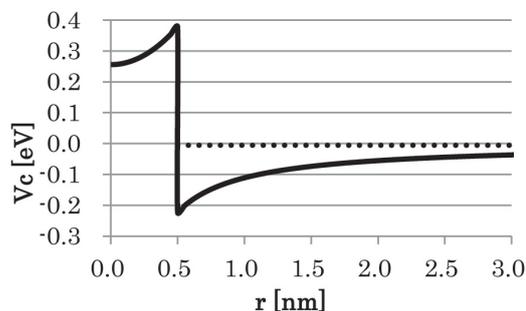


図 4.3 水素型人工原子のクーロンポテンシャルと 1s 軌道エネルギー ($R_c=0.5$ nm, $V_0=0.6$ eV)

図 4.4 に $R_c=0.5$ nm と固定し V_0 を変化させたときの、および、図 4.5 に $V_0=0.6$ eV と固定し R_c を変化させたときの 1s 軌道エネルギーの変化をそれぞれ示した。

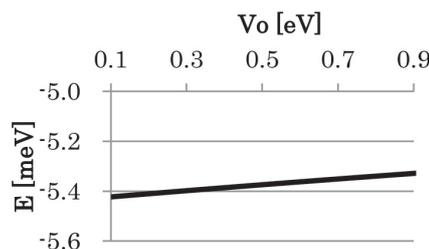


図 4.4 水素型人工原子の 1s 軌道エネルギーの V_0 依存性 ($R_c=0.5$ nm)

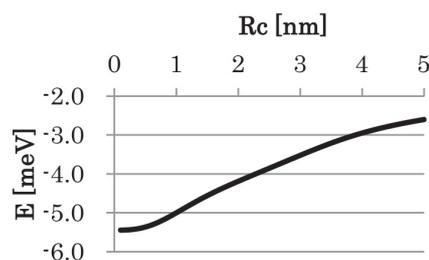


図 4.5 水素型人工原子の 1s 軌道エネルギーの R_c 依存性 ($V_0=0.6$ eV)

V_0 を大きくしていくと、多少軌道エネルギーは高くなる傾向は見られるがほとんど変化しない。これはコアの部分にもともと電子の存在確率が小さかったからと考えられる。一方、 R_c を大きくすると、コアのつくるポテンシャルによってクーロンポテンシャルの引力の強い部分が消失するため、軌道エネルギーは敏感に反応して高くなる。結果として、想定

するコアサイズでは水素型人工原子は現れないことが分かった。

$Z=2$ のヘリウム型人工原子の場合も図 4.1 で想定されたクーロンポテンシャルでは束縛状態が得られなかった。図 4.6 は束縛状態が現れるように R_c と V_0 を変化させて作った束縛状態のクーロンポテンシャルと $1s$ 軌道エネルギーを示している。この場合の $1s$ 軌道エネルギーは -19.1 meV で、電子密度分布はコア界面の狭い領域に局在せず、非常に浅い束縛状態しか得られないという結果となった。

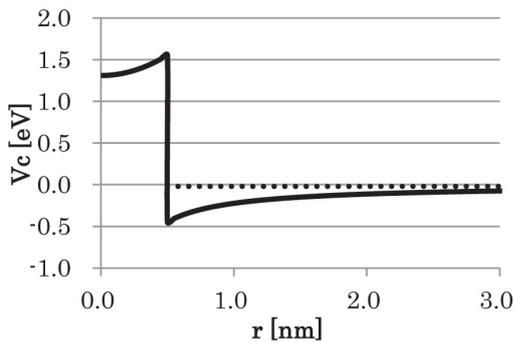


図 4.6 ヘリウム型人工原子のクーロンポテンシャルと $1s$ 軌道エネルギー ($R_c=0.5$ nm, $V_0=0.6$ eV)

今回想定したコア半径ではドナー電子はイオン化したコアには束縛されず、 $Z=1$ と $Z=2$ での「人工原子」は出現しないという結果となった。一方、文献 [7] では、 $Z=1$ から $Z=30$ までの人工原子において $R_c=12$ nm としたときの異なる計算方法で得られた軌道エネルギーの計算結果が掲載されている。それによると、 $Z=1$, $Z=2$ とともに -2 meV 程度の軌道エネルギーで人工原子が現れると述べられている。この異なる計算結果の出現は、計算方法や計算コードの間違いが原因とも考えられるので、人工原子のコードで有効質量比や比誘電率を 1 とし、 R_c を 0 に近づけていった（すなわち天然のヘリウム原子に近づけていった）ところ、 $Z=2$ の $1s$ 軌道エネルギーと基底エネルギーはそれぞれヘリウム自然原子のときの計算結果になめらかにつながっていた。このことは、異なる計算結果の出現が単なる計算の間違いでないことを保証するものである。図 4.7 にその図を示す。

Z の小さい人工原子ではコアの正電荷による引力がもともと弱いうえに、コアの存在によりクーロン力がさらに弱まることを考えると、電子が束縛されないという結果が正しい可能性も十分にあるといえよう。この問題は今後の課題として慎重に検討する必要がある。

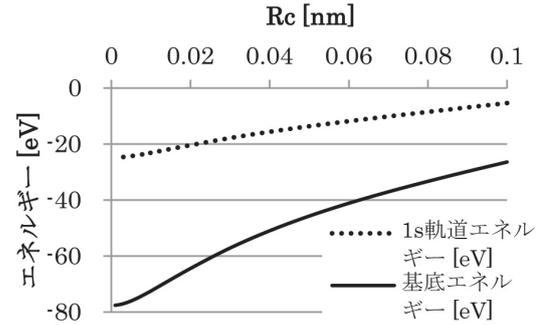


図 4.7 ヘリウム原子のエネルギーの R_c 依存性

今回の計算結果が示唆するところによると、クーロン力が強くなると人工原子が出現する可能性がある。そこで予備的な計算として、ヘリウム型人工原子の計算コードで、 $Z=20$ と電荷数を大きくして計算した。これは、 Ca^{18+} のような人工原子に相当するものである。図 4.8 はそのときのクーロンポテンシャル（実線）、 $1s$ 軌道エネルギー（点線）および電子密度分布（破線）を示している。電子の軌道エネルギーは -76.3 meV で、図を見ると電子は深く束縛されており、密度分布はコア界面の狭い領域に局在している。このように電荷数 Z （不純物濃度）を高めれば、コア半径 R_c を大きくしても人工原子が出現することが期待される。

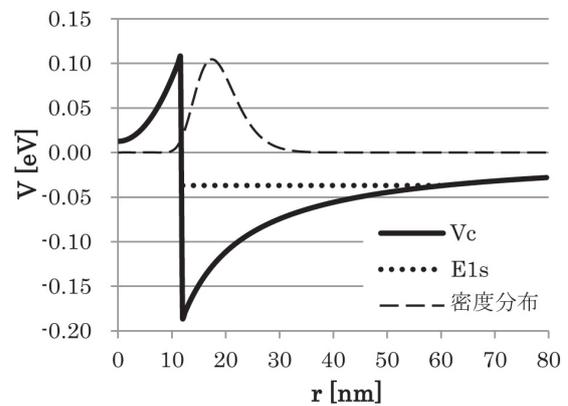


図 4.8 $Z=20$ の人工原子のクーロンポテンシャル、 $1s$ 軌道エネルギーおよびその密度分布 ($R_c=12.0$ nm, $V_0=0.3$ eV)

5. 結言

本研究では、半導体ヘテロ構造の一つで球状のコアにドープ電子を添加することで出現すると予想される人工原子に注目し、人工原子の電子構造について系統的に計算し、その特徴や自然原子との違いをとらえること、および、実現可能な人工原子の構造

を提案することを目的とした。今回はそのスタートとして $Z=1$ と $Z=2$ の自然原子と人工原子について数値計算を行い、分析と考察を行った。

今回採用した方法は、多電子系の電子構造計算によく用いられるコーン・シャム方程式に対して、その解である軌道関数を4個の複数の幅の異なるガウス型関数の一次結合で表すことにより、コーン・シャム方程式自身を一般化された固有値方程式に変えて、これを対角化することで軌道エネルギーを数値的に求めるというものである。 $Z=1$ と $Z=2$ の原子の基底状態では1s軌道のみとなり比較的取り扱いやすいが、 $Z=2$ では電子数が2となるため、自己無撞着に計算する必要がある。計算コードに関しては、ヤコビ法やガウス・ジョルダン法は他のコードを参考にしているが、基本的に独自に開発した。

まず、自然界における水素原子($Z=1$)とヘリウム原子($Z=2$)について計算し、計算コードの妥当性を確認するとともに、一つの軌道を4個のガウス基底で表現することが実験値に対して十分な精度を持ち、また計算効率も良いことを確認できた。

次に、人工原子に関しては、GaAsマトリックス中の半径10nm程度の球状 $\text{Ga}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}$ のコアという構造を想定して計算したが、 $Z=1$ と $Z=2$ の人工原子では、クーロン力が弱すぎてイオン化したコアがドナー電子を束縛できず、人工原子が出現しないという結果となった。しかし、先行する別の計算ではこのシステムにおいてもドナー電子が2meV程度で大変ゆるく束縛することを示唆しており、今後より慎重に今回の計算結果について検討しなければならない。

今後の課題としては、 Z が小さい場合に本当に人工原子は現れないか検討するとともに、 $Z=3$ 以上

の人工原子の電子構造の計算の実行である。先に述べたように、 $Z=1, Z=2$ の人工原子ではコアと電子のあいだのクーロン力の弱さのため人工原子が出現しなかったと考えられるので、 Z (コアの不純物濃度)を大きくすることで、人工原子が現れると期待できる。ただし、 $Z=3$ 以上では2p軌道や3d軌道も必要なので、基底の数も増え、また、関数形も多少複雑となる。

参考文献

1. P. Hohenberg and W. Kohn :
Phys. Rev. 136, p.B864. (1964).
2. R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople :
J. of Chem. Phys. Vol.52, p.5001. (1970).
3. J. M. Thijssen 著, 松田和典 他 訳 :
「計算物理学」.
シュプリンガーフェアラーク東京 (2003).
4. Minemura Kiyoshi :
「Jacobi法による固有値解析」.
<http://www-in.aut.ac.jp/~minemura/pub/Csimu/C/Jacobi.html>.
5. 山本昌志 :
「ガウス・ジョルダン法のプログラム方法」.
http://akita-nct.jp/yamamoto/lecture/2004/5E/linear_equations/how_to_make_GJ/html/index.html.
6. W. Kohn and L. J. Sham :
Phys. Rev. 140, p.A1133. (1965).
7. T. Inoshita, S. Ohnishi, and A. Oshiyama :
Phys. Rev. B 38, p.3733. (1988).
8. 国立天文台 : 「理科年表」. 丸善株式会社, (2003).

