実空間グリッドによる水素型及びヘリウム型人工原子の一電子軌道の計算

上田 学

Calculation of single-electron orbitals for hydrogen-type and helium-type super-atoms using real-space grids

Manabu Ueda

(平成 26 年 12 月 25 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 a discrete variable representation method, we have numerically calculated single-electron 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, and obtained 1.9 and 2.3 meV of 1s orbital energies for Z = 1 and 2 super-atoms, respectively, with the cores' radii of 12 nm.

1. 緒言

半導体はトランジスターやダイオード等の材料 として様々な電子機器において利用されている。 一方,量子トンネル効果が出現する実際の例とし て量子力学を学習する際の良質の教材となってい る。このように科学技術の基礎・応用の両方で広 く活用される半導体であるが,1980年代後半に半 導体へテロ構造の一つとして提案された人工原子 [1,2] も基礎・応用の両面において興味深い。

人工原子は異なる 2 種類の半導体を用いて,人 工的に原子と同じ状態を作り出したものである。 母体となる真性半導体(以下,マトリックスと呼 ぶ)の中に電子をドープした球状の半導体微粒子 (以下, コアと呼ぶ)を注入すると, コアの禁制帯 において伝導帯の底近傍にドナー準位が形成され る。この際,ドナー準位よりもマトリックスの伝 導帯の底の方がエネルギー的に低い場合,ドナー 電子はコアから出てマトリックスの伝導帯の方へ 移動する。その結果,電子の抜けたコアは正に帯 電し,移動した電子はコアのクーロン・ポテンシ ャルによりその界面近傍に束縛されることが期待 される。これを人工原子と呼ぶ。

人工原子は、コアと電子の間のクーロン力によ って有限な領域内に束縛される多電子系という意 味において自然界に存在する原子(以下、自然原 子と呼ぶ)と共通点を持つが、異なる点もある。 例えば、原子においては点とみなせる原子核と有 限な大きさのコアの違い,及び,半導体中に形成 されるため束縛電子の質量やクーロン力の強さが 真空中とは異なってしまい(有効質量,比誘電率 の導入),したがって,自然原子とは異なる電子構 造(エネルギー準位や電子密度分布など)を示す [2-4] 等である。また,コアのサイズとともに,不 純物濃度を変化させることにより原子番号 Z も 人為的に操作できるという魅力的な特徴を持つ。

本研究の目的は、人工原子の電子構造について コアのサイズや原子番号 Z 等について系統的に 計算・解析し, その特徴や自然原子との相違をと 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。これまでに原子・分子の 計算によく用いられるガウス基底展開による計算 方法で束縛する電子数(原子番号 Z と等しい) が 1,2 個となる水素型及びヘリウム型人工原子 について計算したところ,両方とも束縛状態は得 られず [4], 先行研究 [2, 3] と矛盾する計算結果 となっていた。そのため、2011年より上記と異な る 計 算 方 法 で あ る Discrete Variable Representation 法 [5] (以下, DVR 法と呼ぶ) を 採用した。この方法の特徴は、実際の空間を格子 状(グリッド)に分割し,その格子点での物理量を 用いることである。本論文では、Z = 1,2 での一 電子軌道エネルギーの計算結果について報告する。

2. 計算方法

2-1. 平均場近似と一電子シュレディンガー方程式

水素型原子及びヘリウム型原子はそれぞれ1個 及び2個の電子が正電荷をもつ原子核(人工原子 の場合はコア)にクーロン力によって束縛されて いる系である。

電子が複数個ある場合は多体系シュレディンガ 一方程式となり、それを直接解くことはできない。 そのため、一つの電子に注目し、他の電子(また

はそれらの形成する電子雲)からの相互作用を有 効な平均場で記述することが可能であると考えた 上で, 多体系シュレディンガー方程式について全 エネルギーが最小となるようにすることで、有効 平均場中の一電子問題へと帰着できる。これらの 一連の作業を平均場近似と呼ぶ。この平均場近似 において対象以外の電子(またはその電子雲)から 派生する静電ポテンシャルをハートリー・ポテン シャルと呼ぶ。さらに、電子-コア間のクーロン・ ポテンシャルが球対称の場合,その有効平均場も 球対称となることが期待される。このため、その シュレディンガー方程式を極座標で表した方が便 利である。コアの中心を原点として注目する電子 の位置ベクトル řの大きさを r として、次に示 す動径 r に関しての1次元シュレディンガー方程 式が得られる。

$$H_R u_i(r) = E_i u_i(r) \tag{2.1}$$

ここで、 u_i , E_i はそれぞれ i番目の電子の一電子軌 道の動径波動関数とその固有エネルギーである。 動径ハミルトニアン H_R は m^* を半導体中での 電子の有効質量、 L_i を i番目の電子の軌道角運動 量として

$$H_{R} = -\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}}\frac{d^{2}}{dr^{2}} + \frac{\hbar^{2}L_{i}(L_{i}+1)}{2m^{*}r^{2}} + V_{C}(r) + U_{H}(r) \quad (2.2)$$

と書き表される。右辺第 1 項は動径方向の運動エ ネルギーと関連した演算子で、右辺第 2 項が遠心 カポテンシャル、第 3 項 V_c が電子ーコア間のク ーロン・ポテンシャル、及び第 4 項 U_H がハート リー・ポテンシャルである。水素型原子ではハー トリー・ポテンシャルは存在せず、ヘリウム型原 子から現れる。ハートリー・ポテンシャルは電子 雲からの静電ポテンシャルで

$$U_{H}(r) = \int \rho(r') \frac{e^{2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^{3}r' \qquad (2.3)$$

秋田高専研究紀要第50号

と与えられる。ここで *ρ*(**r**) は電子雲の密度分布 で,式 (2.1) の解である一電子動径波動関数 *u_i* を用いて

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{i=1} \left| u_i(r) \right|^2$$
(2.4)

であると仮定する。このため,式(2.1)~(2.4)を 自己無撞着に解くように反復解法による数値計算 を行う必要がある。

2-2. DVR 法

電子構造計算を行う上で,一電子軌道について のシュレディンガー方程式もしくはコーン・シャ ム方程式を解く必要がある。これにはその微分方 程式を数値的に積分して求める方法や,ガウス型 関数を基底として展開し,その係数を求める方法 など [4] がある。本研究では,これらとは異なる DVR 法 [5] を用いて一電子軌道を求める。

DVR 法は, 波動関数やハミルトニアン演算子を 離散化された実空間グリッド上で表現するという ものである。そのため, 電子の存在確率を表す密 度分布が直感的にイメージしやすいという利点が ある。ただし,本研究では簡単のためポテンシャ ルを球対称と仮定しているので,動径波動関数だ けを実空間グリッドで考えればよい。まず,動径 座標 \mathbf{r} の有限な空間領域 $\begin{bmatrix} 0, L \end{bmatrix}$ を一定の幅 ΔR で区切る。 \mathbf{j} 番目のグリッドの位置は

 $r_j = j \times \Delta R$ $(j = 1, 2, 3, \dots, N-1, N)$ (2.5) となる。このグリッドを用いて, *i* 番目の電子が 占有している一電子軌道の動径波動関数 u_i は グリッド上の点 r_j の動径波動関数の値 $u_i(r_j)$ を 成分とする以下の

$$u_{ij} = \left[u_i(r_1), u_i(r_2), \cdots, u_i(r_j), \cdots , u_i(r_N) \right]^T$$
(2.6)

N 行 1 列の列ベクトルとして表現される。波動 関数をこのように表現できることは,フーリエ級 数による基底展開に裏付けされている [5]。また, ハミルトニアン演算子はグリッドの位置 r_{j} , $r_{j'}$ をそれぞれ行と列とする行列になる。運動エネル ギー演算子は

$$T_{jj'} = \frac{\hbar^2 (-1)^{j-j'}}{2m(\Delta R)^2} \times \begin{cases} \frac{\pi^2}{3} - \frac{1}{2j^2} & (j=j') \\ \frac{2}{(j-j')^2} - \frac{2}{(j+j')^2} & (j\neq j') \end{cases}$$
(2.7)

と非対角要素がほとんどゼロとみなせる疎な行列 となる。一方,ポテンシャル・エネルギー演算子 はクロネッカーのデルタ記号 δ_{jj}を用いて

$$V_{ii'} = V(r_i) \,\delta_{ii'}$$
(2.8)

とこの時点ですでに対角化された行列で表される。 このため、ポテンシャル・エネルギーの影響を直 感的にイメージしやすく、このことも DVR 法の 特徴の一つである。したがって、式(2.1)及び (2.2)で表された一電子シュレディンガー方程式 は、疎な行列の大次元固有値問題となる。本研究 ではこの固有値問題をヤコビ法を用いて数値的に 解いた。

3. 計算結果

この節では、水素型及びヘリウム型人工原子の 一電子軌道について計算結果について検討する。 人工原子の特徴の一つは有限の大きさを持つコア の存在である。本研究においては簡単のため、コ アは球形で電荷 Ze が一様に分布していると仮定 した。コアの半径を R_c とすると、電子-コア間 のクーロン・ポテンシャルは次のように表される。

$$V_{C}(r) = \begin{cases} \frac{Ze^{2}}{\varepsilon_{m}R_{C}} - \frac{Ze^{2}(R_{C}^{2} - r^{2})}{2\varepsilon_{C}R_{C}^{3}} + V_{0} & (0 \le r \le R_{C}) \\ \\ \frac{Ze^{2}}{\varepsilon_{m}r} & (r > R_{C}) \end{cases}$$
(3.1)

ここで 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、 ε_m 及び ε_c はそれぞれマトリ ックス及びコアの比誘電率である。本研究では論 文 [2, 3] を参考に、コアに Alo.35Gao.65As を、マ トリックスに GaAs を用いた半導体へテロ結合に よる球形の人工原子を想定し、それぞれ $R_c = 12$ nm、 $V_0 = 0.30 \text{ eV}$ 、 $\varepsilon_m = 12.9$ 、及び $\varepsilon_c = 11.8$ という値を採用した。また、ドナー電子の質量 m^* は有効質量となるため、コアとマトリックス の内部で異なり、m を真空中での電子質量として それぞれ

 $m^* = \begin{cases} m_C^* = 0.082 \, m & (0 \le r \le R_C) \\ m_m^* = 0.067 \, m & (r > R_C) \end{cases}$ (3.2)

となる。

DVR 法を用いる上で,計算精度は考える空間領 域の大きさ L 及びグリッド数 N (もしくはグ リッド幅 $\Delta R = L/N$) に依る。このため,解析解 や実験データが存在する水素型自然原子について DVR 法による計算を行い,その計算精度について 検討した[6, 7]。その結果, 2~3 桁の信頼できる 計算結果を得るためには,L = 5 nm, N = 500 程 度のものが必要であった。このことから,波動関 数がゼロに収束する十分な空間領域を用意すると ともに,水素原子におけるボーア半径に対応する ような系の大きさを表す量の 1/10 程度のグリッ ド幅をとればよいことが分かった。

3-1. 水素型人工原子

ここでは、コアの周りにただ一つのドナー電子 が束縛される水素型人工原子について議論する。 水素型人工原子は現実的とは言えないが,一電子 軌道を考える上で基本となるため重要なモデルで ある。

水素型人工原子は、有効質量と比誘電率の影響 のため、自然原子の約 1000 倍のサイズを持って いる。そのため、 $\Delta R = 10$ nm、N = 500 として 計算し、もし動径波動関数が収束していない場合 は、グリッド数を増やして対応した。その結果、 1s及び 2s軌道の軌道エネルギーはそれぞれ-1.9 meV及び-0.74 meV ときわめて小さい値が得ら れた[6,7]。この結果は、論文 [3] で示された計算 結果と同様であった。



図 3-1 コア半径 Rc = 12 nm の水素型人工原子 のクーロン・ポテンシャル(実線). 縦軸の単位は eV. 破線と点線はそれぞれ DVR 法により得られ た 1s と 2s 軌道の動径波動関数. ただし, 便宜上, その大きさを定数倍している.

図 3-1 では、式 (3.1) で与えられる電子-コア間 のクーロン・ポテンシャルをコアの中心からの距 離 r の関数 (実線) として表すとともに、DVR 法 により得られた 1s 軌道 (破線) 及び 2s 軌道 (点線)の動径波動関数の振る舞いを示している。 それぞれの動径波動関数はコアの領域にはほとん ど存在していないことが分かる。また、きわめて 小さい束縛エネルギーを反映して、コアの大きさ に比べて 1s, 2s 軌道がそれぞれ 100 nm, 300 nm と大きく広がっている様子が見て取れる。す なわち,これは軌道電子が弱く束縛された系であ り,その小さい束縛エネルギーを反映して電子密 度が薄く遠くまで延びている様子がうかがえる。 なお,軌道エネルギーが収束するまで要したグリ ッド数は,1s軌道は*N*=500,2s軌道は*N*=700で あった。

3-2. ヘリウム型人工原子

ここではコアの周りに 2 個のドナー電子が束 縛されているヘリウム型人工原子について議論す る[8]。図 3-2 はコア半径 Rc = 12 nm のヘリウ ム型人工原子について式 (2.1) ~(2.4) を反復解 法により自己無撞着に解いた計算結果を示している。



図 3-2 コア半径 Rc = 12 nm のヘリウム型人工 原子のクーロン・ポテンシャル Vc (破線)と, Vc にハートリー・ポテンシャルを加えたもの(実 線),及び DVR 法により得られた 1s 軌道(太い実 線)と 2s 軌道(太い破線)の軌道エネルギー.

図 3-2 において,細い破線は半径 Rc = 12 nm で 電荷 2e が一様に分布したコアと軌道電子の間の クーロン・ポテンシャルを表しており,式 (3.1) よ り与えられる。細い実線は、このクーロン・ポテ

ンシャルにもう一方の電子が形成する電子雲から のクーロン相互作用の影響, すなわちハートリ ー・ポテンシャルを加えたものを表している。太 い実線及び破線はそれぞれ、細い実線で示された ポテンシャルから自己無撞着に求められた 1s 及 び 2s 軌道の軌道エネルギー準位を示しており, それぞれ値は -2.3 meV 及び-0.80 meV で、他 の方法 [2,3] による計算結果とほぼ一致してい る。つまり, DVR 法を用いた筆者らの方法が複数 の電子を持つ系においても十分な精度をもって適 用できることを示唆している。また、一点鎖線は 計算で得られた 1s 軌道電子の動径方向の存在確 率, すなわち $|u_{n}(r)|^{2}$, を表している。コアの内 部では存在確率はほとんどなく, コアの表面のと ころで急激に立ち上がる。そして、細い破線と実 線の差、すなわちハートリー・ポテンシャルがコ アの中心から遠く離れた所でも存在することから 分かるように, 軌道電子の存在確率は十分遠くま で伸びており, 軌道電子が非常に緩く束縛されて いる。



図 3-3 ヘリウム型人工原子における角運動量 *L*=0 の動径波動関数.実線,破線,及び点線は それぞれ 1s, 2s,及び 3s 軌道を表す.

なお,文献 [4] において同じヘリウム型人工原 子をガウス基底展開によって計算したが,この時 には束縛状態は得られなかった。このことから, 緩く束縛された系にガウス基底展開による計算を 適用することは問題があることが予想される[6]。

図 3-3 の実線, 破線, 及び点線はそれぞれ DVR 法を用いた計算で得られた 1s, 2s, 3s 軌道の動 径波動関数を表している。今回の計算では水素型 人工原子での計算 [6, 7] を参考に, グリッド幅を $\Delta R = 1.25$ nm, グリッド数を N = 400 とした。 図において 1s 及び 2s 軌道は指数関数的に十分 速やかに減衰しているが, 3s 軌道は十分に減衰し ているとはいえない。そのため, 3s 軌道の軌道エ ネルギーは確定できなかった [8]。

4. 結言

本研究では、平均場近似を用いた人工原子の電 子構造計算において,基本となるただ一つの電子 を持つ水素型人工原子と,多電子人工原子への応 用の第一歩である二つの電子を持つヘリウム型人 工原子を対象として、その束縛された電子の一電 子軌道について数値計算を行った。その際、波動 関数やハミルトニアン演算子を離散化された実空 間グリッド上で表現する DVR 法と固有値問題の 数値的解法としてヤコビ法を用いた。人工原子と して、コアに Alo.35Gao.65As、マトリックスに GaAs を用いた半導体ヘテロ結合による原子番号 Z = 1, 2 の球形の人工原子を想定し、その基底状態では 両者ともドナー電子が 1s 軌道を占めていると仮 定した。その結果、半径 12 nm のコアを持つ水素 型及びヘリウム型人工原子の 1s 軌道の軌道エネ ルギーはそれぞれ-1.9 meV 及び-2.3 meV で, 自然原子と比べて非常に小さい値が得られた。ま た、これらの小さい軌道エネルギーを反映して、 人工原子の軌道電子の動径波動関数は十分遠くま で伸びていて、軌道電子が非常に緩く束縛されて いることが分かった。また,今回この計算結果は, 文献 [2,3] の他の方法で計算されたものとほぼ 一致しており、この DVR 法を用いた計算が複数 の電子を持つ系やきわめて緩く束縛された系にお いても十分な精度をもって適用できることがわか

った。

学

本研究論文は,秋田高専電気情報工学科卒業生, 鈴木秀尚 君 (2011 年度),西村美仁 君 (2012 年 度),田代貴教 君,三浦悠 君 (2013 年度)の卒業 研究の成果に基づいて作成しました。諸氏に対し て,ここに感謝の意を表します。

参考文献

[1] T. Inoshita and H. Watanabe

「スーパーアトムー人工原子最初の提案」(1986) http://home.u04.itscom.net/artiatom/index.html

- [2] T. Inoshita, S. Ohnishi, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 57, p.2560 (1986)
- [3] T. Inoshita, S. Ohnishi, A. Oshiyama, Phys. Rev. B38, p.3733 (1988)
- [4] 斉藤 匠 「水素型およびヘリウム型人工原子の電子構造に関する理論的研究」
 平成 23 年度 秋田工業高等専門学校
 特別研究論文
- [5] D. T. Colbert and W. H. Miller,J. of Chem. Phys. 96, p.1982 (1992)
- [6] 鈴木 秀尚 「実空間グリッドによる水素型 人工原子の一電子軌道の計算」
 平成 23 年度 秋田工業高等専門学校
 電気情報工学科 卒業論文
- [7] 西村 美仁 「実空間グリッドによる水素型 人工原子の一電子軌道の計算およびそのコア 半径依存性」
 平成 24 年度 秋田工業高等専門学校 電気情報工学科 卒業論文
- [8] 田村 貴教,三浦 悠 「実空間グリッドによるヘリウム型人工原子の一電子軌道の計算」 平成 25 年度 秋田工業高等専門学校 電気情報工学科 卒業論文