

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年代後半に半導体ヘ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) の中に電子をドーブ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ー方程式となり，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 \vec{r} 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。

$$H_R u_i(r) = E_i u_i(r) \quad (2.1)$$

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 項が遠心力ポテンシャル，第 3 項 V_C が電子-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

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

と与えられる。ここで $\rho(\mathbf{r})$ 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

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

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 r の有限な空間領域 $[0, L]$ を一定の幅 ΔR で区切る。 j 番目のグリッドの位置は

$$r_j = j \times \Delta R \quad (j=1, 2, 3, \dots, N-1, N) \quad (2.5)$$

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

$$u_i = [u_i(r_1), u_i(r_2), \dots, u_i(r_j), \dots, u_i(r_N)]^T \quad (2.6)$$

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

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

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 $\delta_{jj'}$ を用いて

$$V_{jj'} = V(r_j) \delta_{jj'} \quad (2.8)$$

とこの時点です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。

$$V_C(r) = \begin{cases} \frac{Ze^2}{\epsilon_m R_C} - \frac{Ze^2(R_C^2 - r^2)}{2\epsilon_c R_C^3} + V_0 & (0 \leq r \leq R_C) \\ \frac{Ze^2}{\epsilon_m r} & (r > R_C) \end{cases} \quad (3.1)$$

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 $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ を、マトリックスに GaAs を用いた半導体ヘテロ結合による球形の人工原子を想定し、それぞれ $R_C = 12 \text{ nm}$, $V_0 = 0.30 \text{ eV}$, $\epsilon_m = 12.9$, 及び $\epsilon_c = 11.8$ 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

$$m^* = \begin{cases} m_c^* = 0.082 m & (0 \leq r \leq R_C) \\ m_m^* = 0.067 m & (r > R_C) \end{cases} \quad (3.2)$$

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、 $L = 5 \text{ nm}$, $N = 500$ 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、 $\Delta R = 10 \text{ nm}$, $N = 500$ 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。

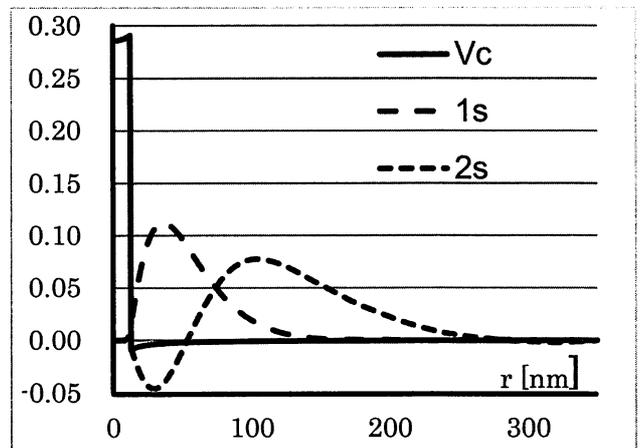


図 3-1 コア半径 $R_C = 12 \text{ nm}$ の水素型人工原子のクーロン・ポテンシャル(実線)。縦軸の単位は eV。破線と点線はそれぞれ DVR 法により得られた 1s と 2s 軌道の動径波動関数。ただし、便宜上、その大きさを定数倍している。

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伸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 $R_c = 12 \text{ nm}$ 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。

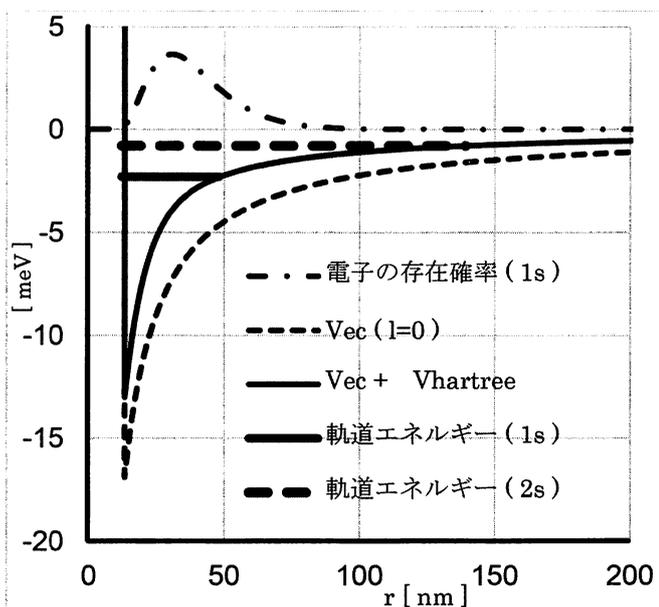


図 3-2 コア半径 $R_c = 12 \text{ nm}$ のヘリウム型人工原子のクーロン・ポテンシャル V_c (破線) と、 V_c にハートリー・ポテンシャルを加えたもの (実線), 及び DVR 法により得られた 1s 軌道 (太い実線) と 2s 軌道 (太い破線) の軌道エネルギー。

図 3-2 において、細い破線は半径 $R_c = 12 \text{ nm}$ 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 $|u_{1s}(r)|^2$ 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。

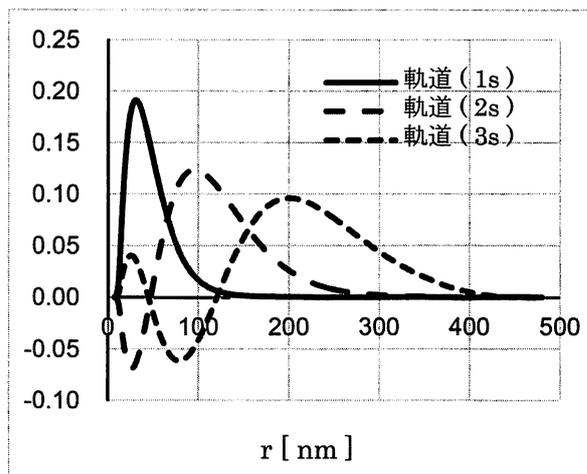


図 3-3 ヘリウム型人工原子における角運動量 $L=0$ の動径波動関数. 実線, 破線, 及び点線はそれぞれ 1s, 2s, 及び 3s 軌道を表す。

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 $\Delta R = 1.25 \text{ nm}$, 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 $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$, 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はほぼ一致しており、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。

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—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