

1. 研究の目的と背景

ある固体表面を STM(Scanning Tunneling Microscopy)で測定することによって得られた像には幾何学的な原子位置の情報の他に表面の電子状態の情報も併せて含まれているが、実験からだけではこの二つの情報を区別することはできない。今後、科学技術の発展に伴い、量子力学的な効果を用いるレベルのデバイスの研究・開発がなされていくと予測されるが、このような状況下での研究・開発を進めるには、この二つの情報を分離して認識する必要性が出てくると考えられる。

そこで本研究では、実験的には分離不可能なこれら二つの情報を、量子力学の第一原理に基づくシミュレーションにより理論的な方向から分離することを試みる。つまり表面電子状態とともに原子位置の最適化を行い、原子座標と電子状態の両方をシミュレーションにより明らかにすることで、STM 像の二つの情報の分離を行おうとするものである。

STM は探針と試料とを数 nm の距離に置き、両者の間に任意の電位差を与えて、そこに流れるトンネル電流をモニターしながら表面をスキャンして表面の情報を得る装置である。このときの探針と試料との間の物理現象をシミュレートするには、用いる計算手法が次の3つの条件を満たしていなければならない[1]。

- 一つのモデルの中に STM の探針と試料を配置でき、お互いの相互作用を考慮した計算が可能であること
- STM の探針と試料との間に生じる任意の電界の効果を検討した計算が可能であること
- STM の探針と試料との間に流れるトンネル電流の電流密度を計算することが可能であること

現在、STM についての計算例はいくつか報告されている[2][3]が、その計算精度や汎用性にはかなりの疑問が残る。そこで我々は以上の条件を満たし、かつ従来の計算手法と同レベル、もしくはそれ以上の精度と実用的計算速度を持つ、第一原理に基づいた新しい計算手法を確立することと、その計算手法を用いて探針と試料との間にあるミクロな物理現象を理論的に解明することを目的としている。

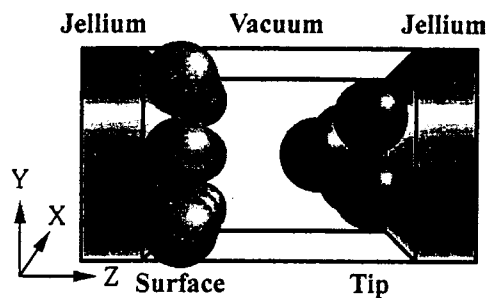


図 I.3.1 STM の探針と試料のモデル

2. 研究実施項目

- (1) 積分方程式を用いた新しい計算手法の基本原理の構築
- (2) 新手法に基づく表面電子状態計算プログラムの開発
- (3) 新手法に基づく STM モデルの電子状態計算プログラムの開発

3. 積分方程式を用いた新しい計算手法の基本原理の構築

表面に垂直な方向を z 軸にとり xy 平面方向については周期的な系を考える。このとき Bloch の定理から xy 平面内に含まれる Bloch 波数ベクトル k_{xy} に対応する波動関数 $\Psi_j(r_{xy}, z)$ は

$$\Psi_j(r_{xy}, z) = e^{ik_{xy}r_{xy}} u_j(r_{xy}, z) \quad (1)$$

で与えられる。 r_{xy} は xy 平面方向のベクトル、そして $u_j(r_{xy}, z)$ は xy 平面方向に周期性をもった周期関数である。 $u_j(r_{xy}, z)$ を x 方向および y 方向について Fourier 展開すると、(1) 式は

$$\Psi_j(r_{xy}, z) = e^{ik_{xy}r_{xy}} \sum_i \Phi_j^{(i)}(z) e^{iG_{xy}^{(i)}r_{xy}} \quad (2)$$

のようになる。いま解かれるべき Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(r_{xy}, z) \right) \Psi(r_{xy}, z) = E \Psi(r_{xy}, z) \quad (3)$$

であり、(2) 式を代入して Fourier 展開係数を比較すると、

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \Phi_j^{(i)}(z) + \left(E_j - \frac{1}{2} (k_{xy} + G_{xy}^{(i)})^2 \right) \Phi_j^{(i)}(z) = \sum_{i'} V_{eff}^{(i-i')}(z) \Phi_j^{(i')}(z) \quad (4)$$

と書き換えられる。ここに $V_{eff}^{(i-i')}(z)$ は $V_{eff}(r_{xy}, z)$ の 2 次元 Fourier 展開係数で

$$V_{eff}^{(i-i')}(z) = \frac{1}{S} \int_S V_{eff}(r_{xy}, z) e^{-i(G_{xy}^{(i)} - G_{xy}^{(i')})r_{xy}} dr_{xy} \quad (5)$$

である。 S は系の断面積である。

いまある適当な xy 平面方向に一様なポテンシャル $V_{eff}(z)$ を考える。このポテンシャルについての Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + \bar{V}_{eff}(z) \right) \bar{\Psi}(r_{xy}, z) = E \bar{\Psi}(r_{xy}, z) \quad (6)$$

は解かれており、その解(波動関数) $\Psi_j(r_{xy}, z)$ は既知であるとする。このポテンシャル $V_{eff}(z)$ の性質から解(波動関数) $\Psi_j(r_{xy}, z)$ は xy 平面方向に Fourier 展開することが可能で、それぞれの Fourier 展開係数 $V_{eff}^{(i)}(z)$ 、 $\bar{\Phi}_j^{(i)}(z)$ は

$$\bar{V}_{eff}^{(i)}(z) = \begin{cases} \bar{V}_{eff}(z) & \dots i = 0 \\ 0 & \dots i \neq 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$\bar{\Phi}_j^{(i)}(z) = \begin{cases} \bar{\Phi}_j^{(j)}(z) & \dots i = j \\ 0 & \dots i \neq j \end{cases} \quad (8)$$

であり、(6) 式を 2 次元 Fourier 展開して係数比較をした式

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \bar{\Phi}_j^{(i)}(z) + \left(E_j - \bar{V}_{eff}(z) - \frac{1}{2} (k_{xy} + G_{xy}^{(i)})^2 \right) \bar{\Phi}_j^{(i)}(z) = 0 \quad (9)$$

を満たす。ポテンシャル $V_{eff}(z)$ の 2 次元 Fourier 展開係数 $V_{eff}^{(i-i')}(z)$ と波動関数の 2 次元 Fourier 展開係数 $\Phi_j^{(i)}(z)$ との積を(4)式の両辺から引いて整理すると

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \Phi_j^{(i)}(z) + \left(E_j - \bar{V}_{eff}(z) - \frac{1}{2} (k_{xy} + G_{xy}^{(i)})^2 \right) \Phi_j^{(i)}(z) = \sum_{i'} V_{diff}^{(i-i')}(z) \Phi_j^{(i')}(z) \quad (10)$$

$$V_{diff}^{(i)}(z) = \begin{cases} V_{eff}^{(i)}(z) - \bar{V}_{eff}(z) & \dots i = 0 \\ V_{eff}^{(i)}(z) & \dots i \neq 0 \end{cases}$$

となる。この微分方程式はグリーン関数と境界条件を用いて積分方程式の形に書きかえることが可能であり、

$$\Phi_j^{(i)}(z) = f_j^{(i)}(z) + 2 \int_{z_0}^{z_n} g_j^{(i)}(z, z') \sum_{i'} V_{diff}^{(i-i')}(z') \Phi_j^{(i')}(z') dz' \quad (11)$$

のような形になる。ここで $f_j^{(i)}(z)$ は(10)式の同次微分方程式の解であり、境界条件に相当する。(10)式の同次微分方程式は (9)式に等しいので $f_j^{(i)}(z) = \Phi_j^{(i)}(z)$ である。またグリーン関数 $g_j^{(i)}(z, z')$ は演算子

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + \left(E_j - \bar{V}_{eff}(z) - \frac{1}{2} (k_{xy} + G_{xy}^{(i)})^2 \right)$$

によって与えられる。なお $z = z_0, z_n$ の点では、差ポテンシャル $V_{diff}^{(i)}(z)$ は零になっている。

この計算理論によって xy 平面方向には周期性が保たれ、 z 軸方向には周期性が存在しない計算が可能になる。これによって STM モデルの計算はもちろん、通常の表面の計算においても現実に即した精度の高い計算が可能になる。

4. 新手法に基づく表面電子状態計算プログラムの開発

まず表面のもっとも単純なモデルとして Jellium 部と真空(Vacuum)部のみで構成される 3 次元の J Vモデル(図 I.3.2 参照)を用いて、基礎的な計算手法の開発を実行する。その後、原子を系に導入し、より現実的モデルを用いてプログラムの開発を行う。

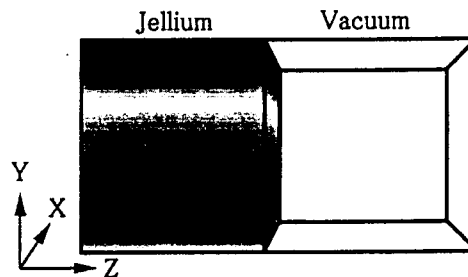


図 I.3.2 J V(Jellium-Vacuum)モデル

この J Vモデルでは xy 平面方向に一様なポテンシャル $V_{eff}(z)$ は、Jellium と Vacuum の境界を z 座標の零点として

$$\bar{V}_{eff}(z) = \begin{cases} V_{eff}(Jel) \dots z < 0 \\ V_{eff}(Vac) \dots 0 < z \end{cases} \quad (12)$$

で与えることにする。ここに $V_{eff}(Jel)$ は Jellium の深いところでのポテンシャルであり、

$V_{eff}(Vac)$ は Vacuum の遠いところのポテンシャルである。このようなステップ型のポテンシャル $V_{eff}(z)$ に対する Schrödinger 方程式の解(波動関数) $\Psi_j(z)$ は

$$\bar{\Psi}_j(z) = \begin{cases} e^{ik_j z} + \frac{k_j - iq_j}{k_j + iq_j} e^{-ik_j z} & \dots z < 0 \\ \frac{2k_j}{k_j + iq_j} e^{-q_j z} & \dots 0 < z \end{cases} \quad (13)$$

で与えられる。ここで k_j は Jellium 内部での z 方向の波数であり、 q_j は Vacuum 部分での波動関数の z 方向の減衰係数である。

4.1 1次元波数空間でのJVモデルの計算

図 I.3.2 に示す JVモデルでのポテンシャルは xy 平面方向に一様であることから、求める波動関数はその逆格子ベクトル(xy 平面方向の波数)に依存することなく z 方向の波数のみによって一意的に決定される。つまり、図 I.3.3 に示すようなフェルミ球の z 軸に垂直な断面内にあるすべての粒子は一つの波動関数によって記述することができる。

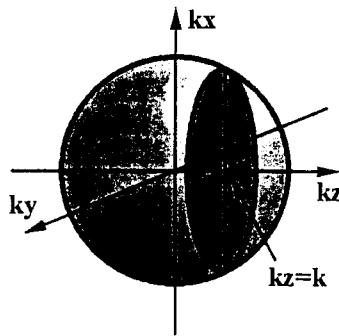


図 I.3.3 フェルミ球

このときの積分方程式は

$$\Psi_j(z) = \bar{\Psi}_j(z) + \int_{z_0}^{\infty} 2g_j(z, z') V_{diff}(z') \Psi_j(z') dz' \quad (14)$$

$$V_{diff}(z) = V_{eff}(z) - \bar{V}_{eff}(z)$$

となる。ここで添え字の j は z 方向の波数のインデックスであり、 $\bar{\Psi}_j(z)$ はあるポテンシャルに対する既知の波動関数で今は(13)式で表されている。このときのグリーン関数 $g_j(z, z')$ は演算子 $\frac{d^2}{dz^2} + k_j^2$ によって与えられる。

この1次元波数空間での積分方程式を解いて得られた電荷密度分布と、その時のポテンシャルの分布を図 I.3.4 に示す。

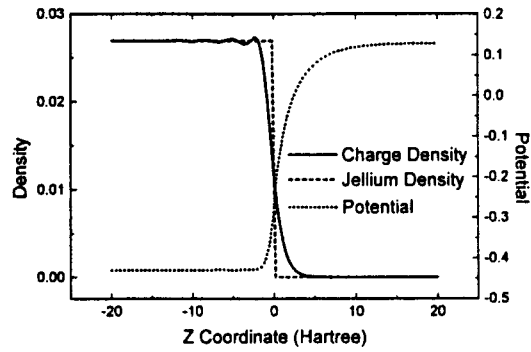


図 I .3.4 1次元波数空間での計算による電荷密度分布とポテンシャル分布

図 I .3.4 から Jellium の内部では Jellium の正電荷の分布と電子の分布が等しくなっており、電気的に中性を保っている。Jellium と Vacuum の境界部分では Jellium 内部の電子が Vacuum 部に染み出し、やがて減衰して行く様子が見られる。ポテンシャルに関しては、Jellium の内部と Vacuum 部の遠いところで一定値をとり、Jellium と Vacuum の境界部分では連続的に変化している。この結果は物理的に考えられる結果であり、過去の Jellium に関する報告に矛盾しない[4]。

4.2 3次元波数空間での J V モデルの計算

原子を配置したモデルでは xy 平面方向のポテンシャルや電荷密度ポテンシャルの一樣性は失われ、周期性が現れる。そのために、図 I .3.3 で示すようなフェルミ球の断面内にあるすべての粒子が一つの波動関数で記述されるということはない。したがって、原子を配置したモデルでは3次元の波数空間を考慮して計算手法を確立しなければならない。つまり、ここで解かれるべき積分方程式は式(11)である。

J V モデルにこの考え方を適用しても、その結果は図 I .3.4 に示されたものと同じになるはずである。そこで原子を配置したモデルを計算する前に、計算手法を確立する意味で、3次元の波数空間を考慮して J V モデルの計算を行う。このモデルではポテンシャルが xy 平面方向に一樣であるので、ポテンシャルの Fourier 展開係数は逆格子ベクトルが $(0,0)$ である係数以外はすべて零になる。このことから j 番目の逆格子ベクトルに属する波動関数 $\Psi_j(r_{xy}, z)$ を計算する場合に、 $i = j$ となる Fourier 展開係数 $\Phi_j^{(j)}(z)$ 以外はすべて零になる。Non-Zero の Fourier 展開係数のみを計算するように積分方程式(10)を書き換えると

$$\Phi_j^{(j)}(z) = \bar{\Phi}_j^{(j)}(z) + 2 \int_0^n g_j^{(j)}(z, z') V_{diff}^0(z') \Phi_j^{(j)}(z') dz' \quad (15)$$

となる。ここで $\bar{\Phi}_j^{(j)}(z)$ はあるポテンシャルに対する既知の波動関数の Fourier 展開係数である。この積分方程式(15)を解いて得られた電荷密度分布とポテンシャル分布を図 I .3.5 に示す。

図 I .3.4 と図 I .3.5 とを比較するとポテンシャルの形に若干の違いが見られるものの、電荷密度分布、ポテンシャル分布ともに一致しているといえる。したがって3次元波数空間での計算に用いた計算手法は正しく物理を計算することができており、原子を配置した

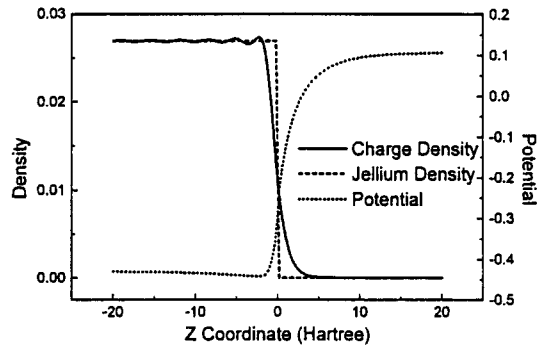


図 I.3.5 3次元波数空間での計算による電荷密度分布とポテンシャル分布

モデルを計算するための基礎ができたといえる。またポテンシャルにおける若干の違いの原因は、波動関数から電荷密度を作成する際の手法の違いによって生じる、電荷密度の微少な差が増幅されていることによると分かった。

4.3 原子を取り入れた3次元表面モデルの計算

ここでは図 I.3.2 に示すモデルに原子を取り入れたモデルを計算し、その電子状態から本計算手法の確認を行う。ここで計算したモデルを図 I.3.6(a)、図 I.3.6(b)に示す。また本項で示す電荷密度分布、ポテンシャル分布は特に断りがない限り図 I.3.6(c)で示す断面のものである。

次に原子と Jellium との距離が 5.0(a.u.)のとくと 7.5(a.u.)のときの電荷密度とポテンシャルの計算結果を示す。どちらの計算結果においても Jellium の電荷密度が高いために原子の周りの電荷密度が隠れてしまう。そのために原子周辺の電荷密度分布を各々左の図 I.3 で示す。

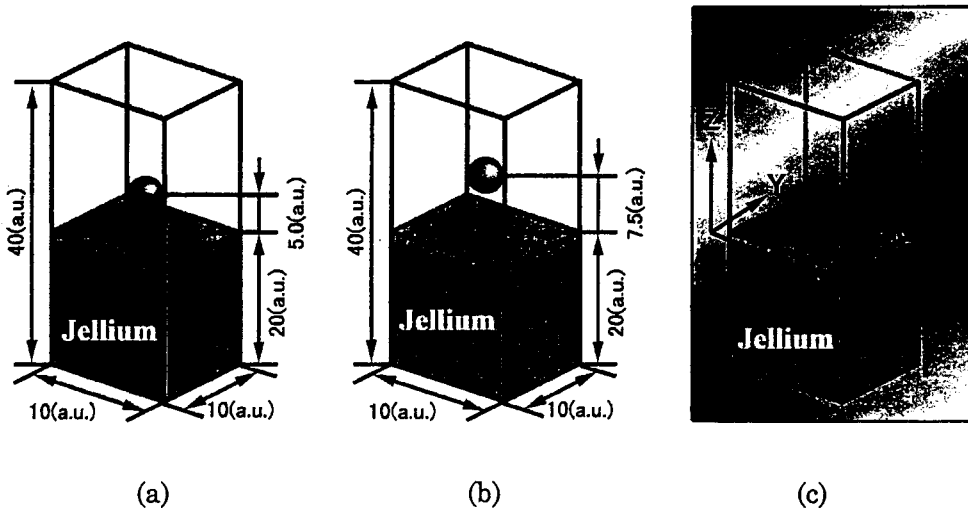
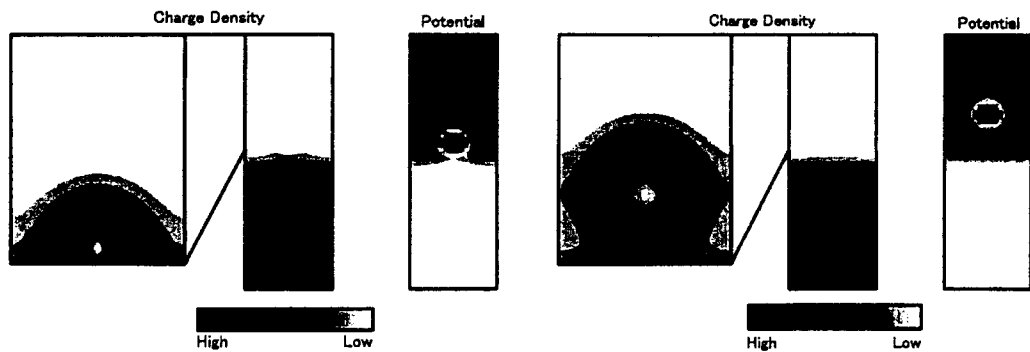


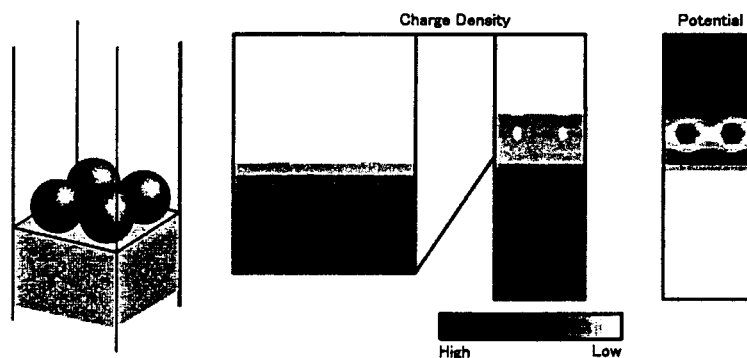
図 I.3.6 原子を含む計算モデル



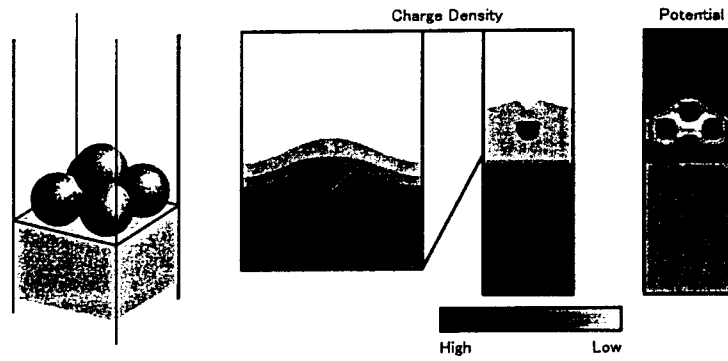
(a)原子と Jellium の距離が 5.0(a.u.)の場合 (b) 原子と Jellium の距離が 7.5(a.u.)の場合
 図 I .3.7 原子を含む表面の電荷密度およびポテンシャル分布

図 I .3.7(a)では原子と Jellium の距離が 5.0(a.u.)と近いために相互作用が起こり、原子周辺の電荷密度が原子位置を中心に球対称になっていない。一方、図 I .3.7 (b)では原子と Jellium との距離が 7.5(a.u.)と遠いために相互作用が小さく、そのために原子周辺の電荷密度が原子位置を中心として球対称になっている。このことはポテンシャルについても同様である。したがって本計算は正しく物理を計算していると考えられる。ただ、現段階では Self-Consistent の各段階の前後で電荷の総量が一致しないという現象が起きている。これは Empty-Core Pseudo-Potential によるところが大きいと考えており、ノルム保存型の Pseudo-Potential を用いるか平面波の数を増やすことで解決できると考えている。

上で述べたように本計算は精度的に完全には最適化されていないが、複数個の原子で構成された系を計算した。一つはユニットセルに4つの原子をならべ、原子平面をモデル化したものを計算した。そしてもう一つはユニットセルの中に5つの原子を用いてピラミッドを構成し、STM 探針型のモデルで計算を行った。計算条件は上の計算と全く同じである。それぞれの計算結果を図 I .3.8、図 I .3.9 に示す。このように、表面上の複数原子により形成される電子状態が計算できていることがわかった。



(a)STM 探針型モデル (b)電荷密度分布 (c)ポテンシャル分布
 図 I .3.8. 表面モデルの計算結果



(a)STM 探針型モデル (b)電荷密度分布 (c)ポテンシャル分布

図 I.3.9 STM 探針型モデルの計算結果

5. 新手法に基づく STM モデルの電子状態計算プログラムの開発

前項では新しい計算手法で表面電子状態の計算が行えるということを示した。そこでここでは本研究の本来の目的に立ち戻り、STM モデルを対象とした、探針と試料表面間にポテンシャル差を設けた電子状態を計算するためのプログラムの開発を行う。表面電子状態の計算プログラムの開発と同じく、原子のない1次元モデルによる計算、3次元モデルによる計算を行った上で、原子を取り入れたモデルの計算へと段階的に進行していく。

5.1 原子を含まない1次元 STM モデルの計算

まず STM モデルのもっとも単純なモデルとして真空(Vacuum)部を挟んで Jellium が両側に対向して存在する1次元のモデル(図 I.3.10 参照)を用いて、計算手法を開発する。モデル全体の大きさは40(Hartree)で、その中間部に10(Hartree)の真空層を設定した。メッシュ幅は0.2(Hartree)で考慮したエネルギーレベルは32本である。

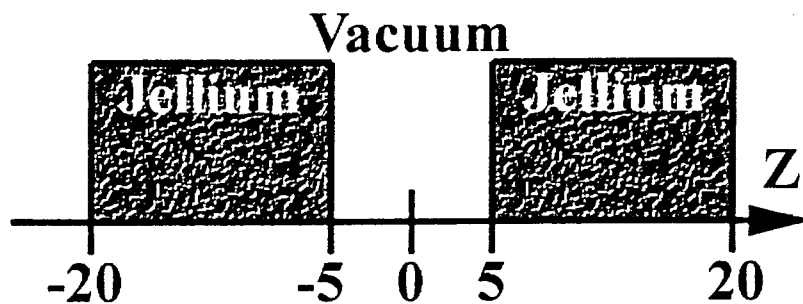
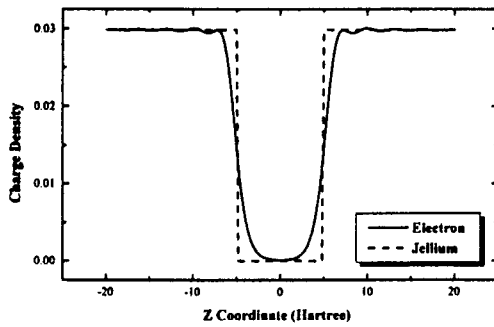
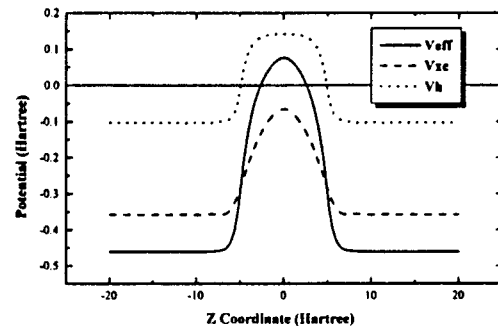


図 I.3.10 1次元の Jellium 対向型のモデル

バイアスが0(V)で、左右の Jellium が等しいときの電荷密度分布とポテンシャル分布の計算結果を図 I.3.11 に示す。Jellium と真空層の境界部分では1次元の表面モデルを計算したときと同じような電荷密度分布を示していることと、電荷密度分布が過去になされた計算結果と同じであることから、正しく計算されていると考えられる。

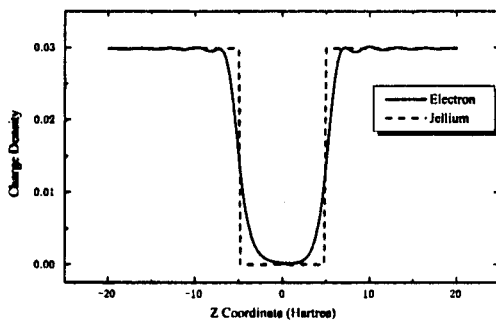


(a)電荷密度分布

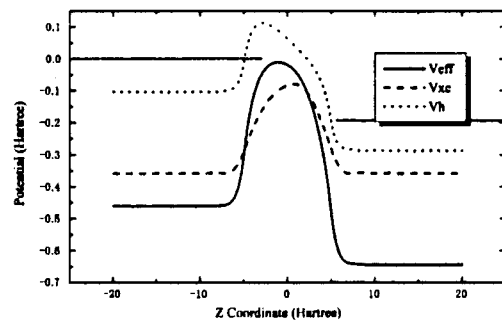


(b)ポテンシャル分布

図 I .3.11 バイアスが 0(V)で、左右の Jellium が等しいときの計算結果



(a)電荷密度分布



(b)ポテンシャル分布

図 I .3.12 左右の等しい Jellium にバイアスを印加した状態の計算結果

図 I .3.12 に左右の等しい Jellium にバイアスを印加した状態の計算結果を示す。電圧は右の Jellium に $-5(\text{V})$ を印加しているため、右側のポテンシャルが $5(\text{eV})=0.184(\text{Hartree})$ だけ減少している。そしてそれに伴って、左側の Jellium から染み出ている電荷量が、バイアスが掛かっていないときに比べ、増加している。また右側の電荷の染み出しも減少しており、この部分にコンデンサが形成されていると考えられる。ただこのとき、左側の Jellium から右側の Jellium へ電荷の移動が微量であるが存在すると考えられる。このために左側の Jellium 中の電荷がわずかに減少し、右側の Jellium 中の電荷がわずかに増加するという現象が発生する。このことは、Jellium 中では電荷の中性が保たれているという条件に反する。これを解決するには入射波の量を微調節するために各 Jellium 中のポテンシャルを増減する必要があると考えられる。

5.2 原子を含まない 3 次元 STM モデルの計算

3 次元の 2 電極対向型のモデルは、 z 方向に関しては図 I .3.10 に示したものと同一配置をとり、平面内方向に関しては $10(\text{Hartree}) \times 10(\text{Hartree})$ の大きさをユニットセルとする(図 I .3.13 参照)。 xy 平面内方向の平面波の数は 5×5 とし、入射波の状態は $+z$ 方向および $-z$ 方向が各約 2000 本である。

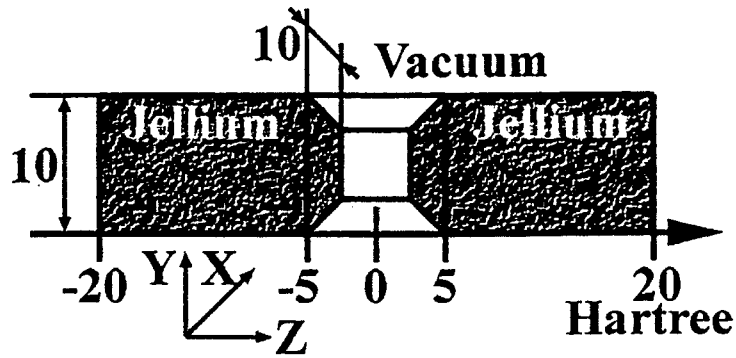
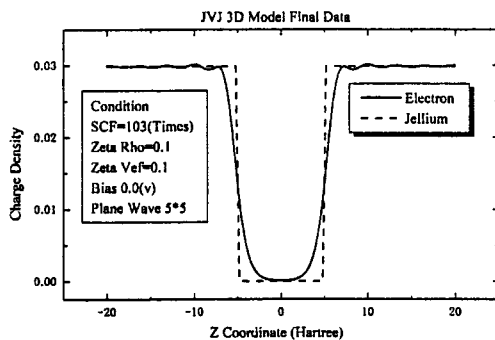


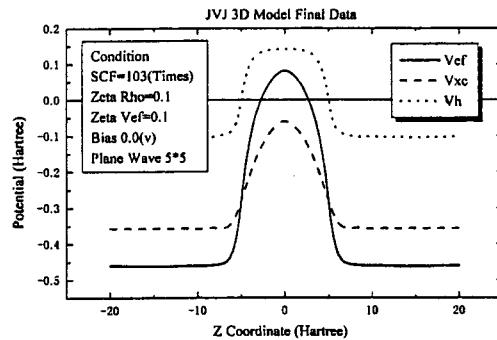
図 I .3.13 原子を含まない3次元 STM モデル

まず計算の確認として、バイアスが 0(V)で、左右の Jellium が等しい場合の計算をおこなった。そのときの計算結果を図 I .3.14 に示す。電荷密度分布、ポテンシャル分布ともに図 I .3.11 と等しくなっている。したがって、3次元用に開発した本計算プログラムも正しく動作していると考えられる。

次に右側の Jellium に電圧を 1(V)印加した状態での計算結果を図 I .3.15 に示す。このときには右側の Jellium に電荷の染み出しが微量ではあるが増加しており、電圧印可の効果が見られる。

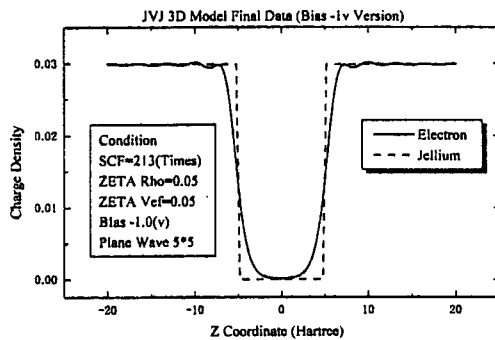


(a)電荷密度分布

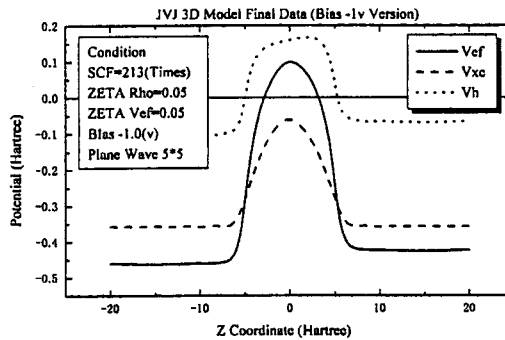


(b)ポテンシャル分布

図 I .3.14 バイアスが 0(V)で、左右の Jellium が等しいときの計算結果



(a)電荷密度分布



(b)ポテンシャル分布

図 I .3.15 バイアスが 1(V)で、左右の Jellium が等しいときの計算結果

5.3 原子を含む3次元STMモデルの計算

3次元の2電極対向型の原子を取り入れたモデルは、図 I.3.16 に示すように、図 I.3.13 と同じ大きさのユニットセルを考える。そして、真空部分の中心に Na 原子をひとつ配置してある。xy 平面内方向の平面波の数は 5×5 とし、入射波の状態は +z 方向および -z 方向が各約 2000 本である。なお Na 原子の内殻軌道の影響を無視するために、原子核から電子が感じるポテンシャルには Empty Core Pseudopotential[6]を用いている。

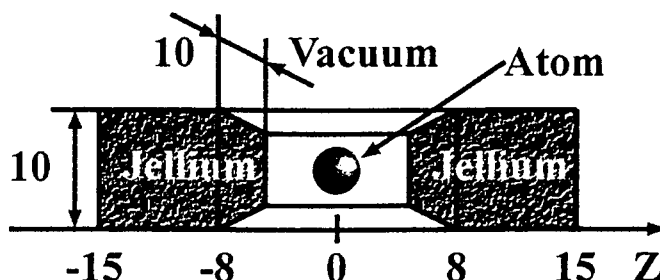
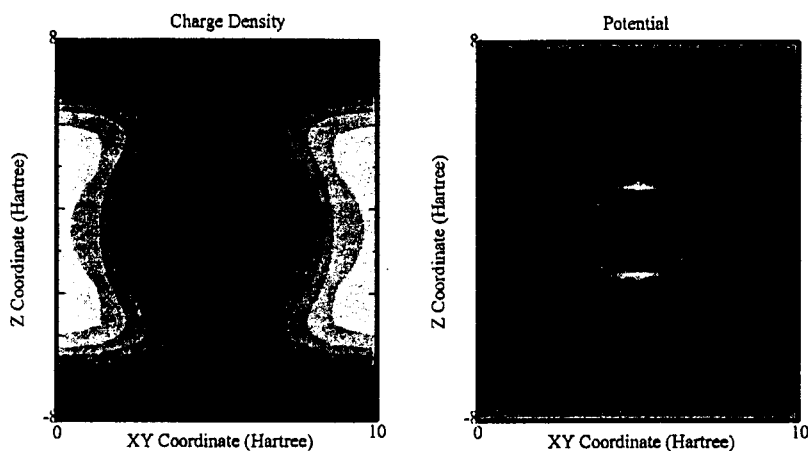


図 I.3.16 原子を含む3次元STMモデル

このモデルによる計算結果を図 I.3.17 に示す。図 I.3.17 は縦方向に z 軸を、横方向には xy 平面をとっており、それぞれ、 $x = y$ 面の z 軸に平行な平面での真空部分の電荷密度分布(a)、ポテンシャル分布(b)である。また色の濃いところが電荷密度またはポテンシャルの高いところである。まず電荷密度については、Na 原子周辺の電荷が両端(上下)の Jellium に引き寄せられ、Na 原子と Jellium が相互作用しているように見える。Na 原子 - Jellium 間の距離が $8(\text{Hartree})=4.24(\text{\AA})$ であるのに対し、Na の最短原子間距離が $3.71(\text{\AA})$ であるので、本計算で得られた結果は物理的に十分ありうると考えられ、本計算が正しい物理現象を計算できるといえる。そしてポテンシャルの分布についても Na 原子の周囲で球にならず、両端(上下)の Jellium の影響を受けてゆがんでいるのが見える。ここで、Na 原子の周りのポテンシャルが球形にならずに四角になっているのは xy 平面方向を記述するための平面波の基底数が少ないためであると考えられ、基底数をより多くして計算することでこの問題は解決できると考えている。



(a)電荷密度分布

(b)ポテンシャル分布

図 I.3.17 原子のある3次元STMモデルの計算結果

6. まとめ

本計算手法は、今後 STM に関する計算はもちろんのこと、電界が存在する系で引き起こされるさまざまな表面化学反応現象の理論的な解明にも応用可能であり、極めて重要な手法であり、かつ、これが実用的レベルで確立されたと考えている。

計算結果から考えるに、本計算手法の基本原理は物理現象に対して矛盾がないということが示された。しかし、本計算手法をさらに高度なものとし、よりよい計算を行うためには、この基本原理にさらに多くの理論を上積みしなければならないこともわかった。

しかし、本計算手法は STM 測定条件下の電子状態計算に求められる以下の条件

- 一つのモデルの中に STM の探針と試料を配置でき、お互いの相互作用を考慮した計算が可能であること
- STM の探針と試料との間に生じる任意の電界の効果を考慮した計算が可能であること
- STM の探針と試料との間に流れるトンネル電流の電流密度を計算することが可能であること

を満たして計算を行うことが可能であり、今後 STM に関する計算のみならず電界が存在する系で引き起こされる物理現象の理論的な解明にも用いることができるようになると考えている。

参考文献

- [1] G.Binnig and H.Rohrer: *Helv.Phys.Acta.*,55,(1982) 726.
- [2] N.D.Lang: *Phys.Rev.B*,49(1994) 2067.
- [3] K.Hirose and M.Tsukada: *Phys.Rev.B*,51,(1995) 5278.
- [4] N.D.Lang and W.Kohn: *Phys.Rev.B*,1,(1970) 4555.
- [5] J.Ferrante and J.R.Smith: *Phys.Rev.B*,31,(1985) 3427.
- [6] N.W.Ashcroft and D.C.Langreth: *Phys.Rev.*,155,(1967) 682.