

千葉大学大学院 融合理工学府  
修士論文

# CNT-tip の ARPES パターンにおける 理論解析

2022 年 3 月提出

先進理化学専攻 物質科学コース  
山本 蒼波

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	研究概要	1
第 2 章	理論	2
2.1	ARPES 強度計算	2
2.2	第一原理計算	3
2.2.1	Hohenberg-Kohn の定理	3
2.2.2	Kohn-Sham 方程式	4
2.2.3	局所密度近似 (LDA)	5
2.2.4	一般化勾配近似 (GGA)	5
第 3 章	計算手法	6
3.1	平面波近似法 (Plane Wave Approximation) を用いた ARPES 強度計算	6
3.2	始状態計算 計算ソフト VASP	6
3.2.1	並進対称性と平面波基底	6
3.2.2	擬ポテンシャル法	7
3.2.3	SCF 計算	7
3.2.4	構造最適化	7
3.2.5	始状態の計算	8
3.2.6	終状態の処理	8
3.3	多重散乱理論 (Multiple Scattering Theory) を用いた光電子強度計算	8
3.3.1	始状態の計算	8
3.3.2	終状態の計算	9
第 4 章	結果と考察	10
4.1	CNT-tip の計算	10
4.1.1	CNT-tip の計算モデル	10
4.1.2	CNT-tip の ARPES 強度計算結果	12
4.2	C60 の計算	17
4.2.1	C60 の計算モデル	17
4.2.2	C60 の ARPES 強度計算結果	18



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 はじめに

電解放出 (Field Emission) は物体表面に強い電界を加えることでポテンシャル障壁を薄くし、トンネル効果によって表面を抜けた電子を外部へ放出する現象のことである。この放出電子を利用し真空中で電子を干渉させ単純な時間分解電子ホログラフィーへの道を開くような研究も行われている。[1] この電子源として三次元物質であるタングステンは広く研究されているが、一次元物質であるカーボンナノチューブ (CNT) の研究は未だに発展途上である。前述した様に電解放出では試料表面のポテンシャルの形によって放出電子の振る舞いは強く影響される。そのため試料の構造に加え一般的に数 1000V 印加される試料電圧によるポテンシャルの変調を厳密に解析することはかなり困難である。実際に先行研究においては実際の電圧値に大きく満たない電圧においても困難であることが報告されている。[2]。そこで本研究ではまず簡単のために試料である CNT のモデルを理想化し印加する電場を 0 にした状態で、角度分解光電子分光 (Angular Resolved Photoemission Spectroscopy:ARPES)[3] の理論解析から行った。ARPES とは固体の逆格子中にある電子の分布を直接的に観測する実験方法のことであり、通常の光電子分光を改良したものである。光電子の放出される方向を検出し、運動量を測定することによってバンド分散などの情報が得ることができる。

### 1.2 研究概要

CNT は実験条件により様々な構造を有し、その光電子放出は理論実験ともに深く理解されていない。本研究では CNT の構造として簡単のため tip 形状であり、先端がフラーレン (C60) と同様の構造をしたモデルをサンプルとして用いた。また Homo,Lumo など代表的な分子軌道において ARPES 強度の理論計算を平面波近似法 (PWA) と多重散乱 (MST) を用いた近似法によって比較評価した。実際に CNT と同様に 軌道をもつペンタセンに対してのアプローチでは良い一致が報告されている。よって本研究でも良い一致が期待できる。[4] またその真偽に対してフラーレンの実験データを活用してさらなる議論に厚みをもたせた。

## 第 2 章

# 理論

### 2.1 ARPES 強度計算

ARPES 強度はフェルミの黄金則によって与えられる。フェルミの黄金則とはあるエネルギー固有状態から別のエネルギー固有状態への単位時間あたりの遷移確率を摂動法の最低次数の近似によって計算する方法である。[5]

$$I(\omega, \mathbf{k}) \sim \sum_i |\langle \phi_f | H_{int} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.1)$$

$|\phi_i\rangle$  は始状態,  $\langle \phi_f|$  は終状態の波動関,  $E_i, E_f$  は各状態の,  $\hbar\omega$  は入射光のエネルギー,  $H_{int}$  は電子と光子の相互作用を表す演算子を表している。この演算子は光の偏光ベクトル  $\epsilon$  に対して

- $\mathbf{p} \cdot \epsilon$ : 速度形式
- $\mathbf{r} \cdot \epsilon$ : 距離形式
- $\nabla V \cdot \epsilon$ : 距離形式

の3つの形式があるが本研究に用いた計算コードでは加速度形式を用いている。ここで  $\mathbf{p}, \mathbf{r}, V$  はそれぞれお運動量、位置、ポテンシャルを表している。

ARPES 強度を計算するためには  $\langle \phi_f | \phi_i \rangle$  を計算する必要がある。本研究では2つの方法でそれぞれを計算した。1つめは平面波近似法である。平面波近似法では式 (2.1) の終状態を平面波に近似する方法で、これを適応すると光電子強度を始状態波動関数のフーリエ変換によって求めることができる。よって終状態の波動関数を直接計算しなくても良いといった利点がある。また本研究では始状態  $|\phi_i\rangle$  を VASP[6],[7] による密度汎関数法で計算した。2つ目は多重散乱近似を用いた手法である。 $|\phi_i\rangle$  を Gaussian09[8] による密度汎関数法で計算し、 $\langle \phi_f|$  を当研究グループが開発した多重散乱コードで計算した。ARPES の模式図を図 (2.1) に示した。

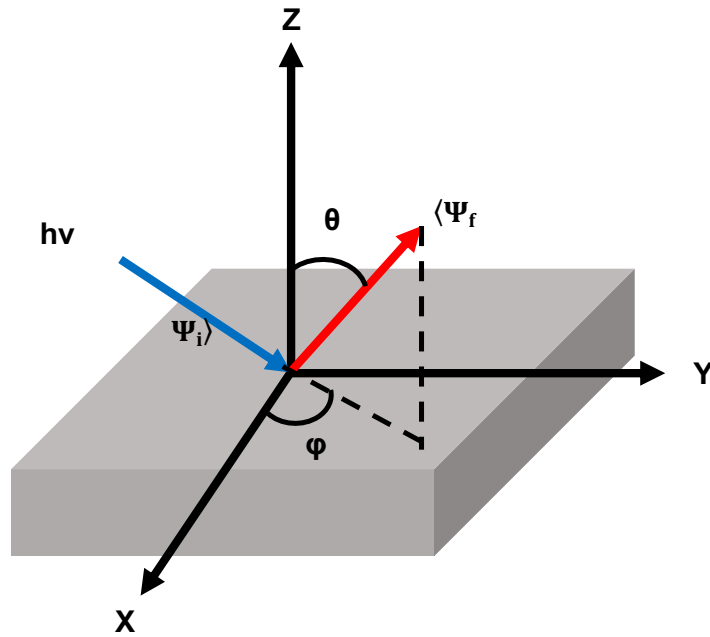


図 2.1: ARPES の模式図

## 2.2 第一原理計算

第一原理計算とは系の原子位置を入力し、電子構造を Schrödinger 方程式に従って計算し系のエネルギーポテンシャルを計算する手法である。物質の基本法則である第一原理に基づき、原子番号だけをパラメーターとし、非経験的に物性の解明や予測を行うことができる。第一原理計算と呼ばれるものには、大別してハートリーフォック法と密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT) の 2 つのアプローチがあるが、本研究において主となる理論は DFT である。DFT は多電子の波動関数の代わりに、基底状態の電子の確率密度を求めエネルギーやその他の物理量を確立密度の汎関数として計算する。以下に DFT の基礎を記す。

### 2.2.1 Hohenberg-Kohn の定理

N 電子問題に対して密度汎関数理論があるが、その DFT の根幹をなすものは Hohenberg-Kohn の定理であり、その定理を以下に示す。[9]

定理 1 (存在原理) 基底状態エネルギー  $E_G$  は一電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  により一意的に決められる。密度  $\rho(\mathbf{r})$  はある外場  $V(\mathbf{r})$  に対するシュレディンガー方程式の解から導かれるものとする。すなわち基底状態に関する量はすべて電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の一意的な汎関数である。例えば基底状態のエネルギー  $E_G$  は

$$E_G[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + U)\Psi) \quad (2.3)$$

$T$  は電子の運動エネルギーの総和,  $U$  は  $i, j$  番目の電子のクーロン相互作用を表す。  $F[\rho(\mathbf{r})]$  は外場  $V(\mathbf{r})$  によらない  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数である。

定理 2(変分原理) 基底状態エネルギー  $E_G[\rho(\mathbf{r})]$  は  $N$  に規格化された一電子密度  $\rho'(\mathbf{r})$  に対し,  $\rho'(\mathbf{r})$  が真の基底状態  $E_G[\rho(\mathbf{r})]$  になるとき最小値を与える。即ち

$$E_G[\rho(\mathbf{r})] < E_G[\rho'(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

これらの定理に基づく  $N$  電子系の記述はその基底状態に対する厳密な理論である。つまり基底状態に関しては量子力学で規定されるシュレディンガー方程式と等価である。ここで汎関数  $F[\rho(\mathbf{r})]$  における  $\rho(\mathbf{r})$  の依存性は未知でありこのままでは解くことができない。そこで近似を導入する必要がある。

## 2.2.2 Kohn-Sham 方程式

汎関数  $E[\rho(\mathbf{r})]$  の近似式として現在一番使われるのが Kohn-Sham 型の汎関数である。  $E[\rho(\mathbf{r})]$  は物理的直感に基づき以下のように表される。

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.5)$$

ここで  $T[\rho(\mathbf{r})], E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$  はそれぞれ運動エネルギーの汎関数, 交換相関エネルギー汎関数, 外部ポテンシャルによるポテンシャルエネルギー, 電子間のクーロン力による古典的なポテンシャルエネルギーを表している。運動エネルギー汎関数  $T[\rho(\mathbf{r})]$  を一様電子の運動エネルギーにより近似する方法として Thomas-Fermi の理論があるが実際良い結果を示さないことが知られている。そこで Kohn-Sham の理論では軌道を概念に用いる。Kohn-Sham の理論では電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  が  $N$  電子の波動関数  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = |\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N)| \quad (2.6)$$

によって導かれると仮定する。ここから運動エネルギーは

$$T_{KS}[\phi] = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

これは波動関数が式 (2.6) で表されるという仮定のもとで厳密な運動エネルギーを与えるので、一様な電子ガスから近似的に導いた Thomas-Fermi よりもよい運動エネルギーの汎関数だと言える。

$U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$  で表されるポテンシャルエネルギー項にある電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  には以下の式を用いる。

$$\rho_\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

最後に交換相関エネルギー項  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  を計算する方法を示せば Kohn-Sham 理論で最小化すべきエネルギー汎関数を計算できる。変分を行うことによりシュレディンガー型の方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) + \sum_j \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho_\phi]}{\delta \phi_i^*} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\phi]}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \phi_i^*} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\phi]}{\delta n} \phi_i \quad (2.10)$$

を得る。これが Kohn-Sham 方程式である。

### 2.2.3 局所密度近似 (LDA)

$E_{xc}[\rho_\phi]$  の汎関数型は一般の  $\rho_\phi$  については未知であり、ここに LDA(Local Density Approximation) を導入する。すなわち

$$\delta E_{xc}[\rho_\phi] \approx \int \epsilon_{xc}(n_\phi(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

と近似表現する。これは交換相互作用エネルギー密度  $\epsilon_{xc}$  が考えている電子の存在する場所  $r$  の局所的な密度  $\phi(r)$  だけで書けると近似している。しかし LDA では強相関電子系において、

- 半導体や絶縁体のバンドギャップが実験値より小さい。
- 凝縮エネルギーが一般に過大評価されるため、格子定数が過小評価される。
- 3d 遷移金属の基底状態が正しく与えられない場合がある。

などの問題があるため LDA を超える試みとして一般化勾配近似がある。

### 2.2.4 一般化勾配近似 (GGA)

GGA(generalized gradient approximation) は交換ポテンシャルが本来満たすべき条件を強制的に満たすような関数型を決めている。交換相関エネルギーは解析関数  $f$  を用いて

$$E_{xc}[\rho_+(\mathbf{r}), \rho_-(\mathbf{r})] \approx \int f(\rho_+(\mathbf{r}), \nabla\rho_+(\mathbf{r}), \rho_-(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

となる  $\nabla\rho_+(\mathbf{r})$  といった密度勾配を使い LDA を補正している。[10].[11]



## 第 3 章

# 計算手法

### 3.1 平面波近似法 (Plane Wave Approximation) を用いた ARPES 強度計算

前章で少し述べたように平面波近似法 (以下 PWA) では終状態はすべての空間で単一の平面波とみなす近似法で、特に大きなメリットは終状態を簡単に処理できる点にある。本研究では始状態を VASP による DFT 計算で求めた。以下では VASP による始状態波動関数計算手法と終状態処理の方法を示す。

### 3.2 始状態計算 計算ソフト VASP

本研究では  $|\phi_i\rangle$  を求める 1 つめの方法として、DFT に基づいた第一原理計算ソフト Vienna Ab initio Simulations Package (VASP) を用いた。VASP は平面波基底と擬ポテンシャル法を用いており、安定構造の最適化やバンド計算など様々な問題に適用されている。またここでの計算では交換汎関数には PBE を用いて計算した。以下に VASP の概要を説明し、光電子強度の求め方を述べる。

#### 3.2.1 並進対称性と平面波基底

VASP は 3 次元の並進対称性を持つ系の計算を念頭に置いている。並進対称性のある系の電子状態には Bloch の定理が成立し、電子状態そのものも並進対称性を持つ。簡単のために一電子の一次元シュレディンガー方程式で説明する。外部ポテンシャルが  $V(x+a) = V(x)$  の並進対称性を持つとき、エネルギーに加えて結晶運動量、波数  $k$  も量子数になり Bloch の定理より波動関数は次の形を持つ。

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (3.1)$$

ここで  $u_k$  は  $u_k(x+a) = u_k(x)$  の対称性を持つ関数で、波数  $k$  はブリルアン域  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$  の範囲のみ考えれば良い。シュレディンガー方程式に式 (3.1) を代入すれば次の方程式が得られる。

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} - ik \frac{d}{dx} + \frac{k^2}{2} + V(x) \right] u_k(x) = E(k)u_k(x) \quad (3.2)$$

関数  $V(x)$  および  $u_k(x)$  は長さ  $a$  の周期性を持つためフーリエ級数展開できる。

$$V(x) = \sum_G V_G e^{iGx}, u_k(x) = \sum_G c_G^k e^{iGx} \quad (G = \frac{2\pi j}{a}, j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.3)$$

つまりポテンシャルと波動関数は平面波基底で展開できる。これを式 (3.2) に代入し、整理すると以下の方程式が得られる。

$$\sum_G \left[ \left\{ \frac{(G+k)^2}{2} - E(k) \right\} \delta_{G,G'} + V_{G-G'} \right] c_G^k = 0 \quad (3.4)$$

これは固有方程式になっている。この固有値と固有ベクトルを求めることによりエネルギーと波動関数が求まる。Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンも並進対照性のある系であれば同様に周期性をもつので Kohn-Sham 軌道も周期性を持ち平面波で展開できる。VASP における電子状態計算では式 (3.4) のように平面波展開された Kohn-Sham 方程式を解くことが大きな割合を占める。

### 3.2.2 擬ポテンシャル法

DFT を用いた電子計算ソフトは全電子計算のものと同様に内殻を計算しないものに別れる。VASP は後者であり、擬ポテンシャル法という。この方法は原子核に強く束縛された内殻電子は物性に影響しないという考えに基づいており、計算コストの削減や高速化につながる。VASP では projector augmented wave (PAW) が使われている。[12][13]

### 3.2.3 SCF 計算

Kohn-Sham 方程式のハミルトニアン部分は電子密度に依存している。電子密度は Kohn-Sham 軌道から与えられるため、ハミルトニアン自体が Kohn-Sham 軌道に依存していることになる。VASP ではこのような形の問題を以下のようなサイクルで解いている。

1. 電子密度のおおよその形を大雑把に予測する。(独立原子の電子密度がよく用いられる。)
2. 電子密度を使って Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンを構成し方程式をとく
3. Kohn-Sham 方程式を解いた結果から全電子エネルギーと電子密度を計算する
4. 得られた新しい電子密度を使って新しいハミルトニアンを構成して方程式を解く
5. 3. に戻る。

算出される電子系のエネルギーが収束するまで 3. 5. のサイクルを繰り返す。この過程で電子密度とエネルギーと Kohn-Sham 軌道の矛盾がなくなる。つまりある電子密度を仮定して解いた Kohn-Sham 方程式の解が全く同じ電子密度を与えるようになる。これは自己無頓着な方法であり、SCF (self-consistent field) 計算という。

### 3.2.4 構造最適化

VASP などの多くの計算ソフトでは SCF 計算の後に構造最適化計算に進む。構造最適化の計算では SCF 計算で得られた初期構造のエネルギーを起点とし徐々にエネルギーが緩和するように原子位置を変え構造を生成する手続きを繰り返す。そしてこれ以上エネルギーが下がらないところを見つけ実際の値に等しいと考えて計算結果を出力する。

### 3.2.5 始状態の計算

VASPにより構造最適化を施した系に対して式(3.4)を解くことで、固有エネルギー値や波動関数が出力される。出力される波動関数の形は下記ようになる。

$$\begin{aligned}\phi_{nk} &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^{nk} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^{nk} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r})\end{aligned}\quad (3.5)$$

$n$  はエネルギー準位の番号、 $k$  は波数ベクトルである。ここで求めたいエネルギー準位に対して、対応する逆格子空間の格子点とそれに関する平面波係数  $C$  を求めれば良い。これらの値から実空間波動関数を再構築した。ここで単分子のみを考えるため  $k = 0$  のみ考えれば良い。よって式は以下ようになる。

$$\phi_{n0} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^{n0} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.6)$$

### 3.2.6 終状態の処理

平面波近似法での終状態はすべての空間で単一の平面波によって近似される。PWAによると光放出強度は初期状態の波動関数のフーリエ変換の二乗に偏光依存係数をかけたものに比例する。

$$|\tilde{\phi}_i(\mathbf{k})| \propto \frac{\sqrt{I_i(\theta, \phi)}}{|\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{k}|} \quad (3.7)$$

ここで  $k$  は光電子の運動量、 $\boldsymbol{\epsilon}$  は光の偏光ベクトル、 $I_i(\theta, \phi)$  はある特定の初期状態  $i$  から生じる光電流を示している。終状態の計算方法には平面波近似、一回散乱近似などの近似法を用いた手法があるが、最もコストが低く簡単な手法は平面波近似である。大胆な近似でありながら特定の条件下で良い結果が得られる。しかし終状態を平面波に近似してしまうがため分子のポテンシャルは終状態では完全に無視している他、(i) 大きな平面分子からの軌道放出。(ii) 偏光ベクトル  $\boldsymbol{\epsilon}$  と放出された電子  $k$  の方向との間の角度がかなり小さい実験的形狀 (iii) 多くの軽い原子 (H、C、N、O) からなる分子などの要件を満たすとき最終状態の過程が有効である。3番目の要件は軽い原子の小さな散乱断面積と、かなり弱く構造のない角度パターンにつながると予想される多くの散乱中心の存在の結果である。[14]

## 3.3 多重散乱理論 (Multiple Scattering Theory) を用いた光電子強度計算

前述した平面波近似法に比べ、散乱近似法では終状態の分子のポテンシャルを考慮するためより精度の高い結果が期待できる。散乱近似の中でも一回の散乱プロセスのみを考慮する一回散乱近似に対し、多重散乱近似(以下 MST) は系の中の隣接原子のポテンシャルを伝搬し散乱される放出光電子の振る舞いを記述し、散乱される回数に制限を設けない。本研究では始状態波動関数の計算に Gaussian09 による DFT 計算を終状態波動関数の計算には多重散乱コードを用いた。以下にそれぞれについて示す。

### 3.3.1 始状態の計算

ここでの計算では後にポテンシャルを考慮した多重散乱計算を施すため、VASPのような内殻部分をポテンシャルに近似することで計算コストを削減する擬ポテンシャル法を使いたくない。そこですべての電子につい

て計算する全電子計算を Gaussian09 で行った。ここでは基底関数を STO3G, 交換相関エネルギー汎関数を B3LYP に設定して計算を行った。B3LYP は GGA 汎関数の派生の一つであり, Hartree-Fock の交換積分項と LYP の相関汎関数を組み合わせたハイブリッド汎関数である。

### 3.3.2 終状態の計算

多重散乱理論では点  $r$  における終状態波動関数は以下の式で与えられる。[15]

$$\psi_f(\mathbf{r}) = \sum_{AL} B_{AL}(\mathbf{r})\phi_{AL}(\mathbf{r}, E) \quad (3.8)$$

ここで  $\phi_{AL}$  はエネルギー  $E$  におけるサイト A にある原子ポテンシャルのシュレディンガー方程式の一般解である。また  $L = (l, m)$  は角運動量子数を, A は原子のサイトを意味する。  $B_{AL}$  は多重散乱振幅と呼ばれポテンシャルに入射する平面波に対して外向き球面波を変調する振幅である。その散乱振幅は以下の式で与えられる。

$$B_{AL} = \sqrt{\frac{k}{\pi}} \sum_{A'L'} \tau_{AL,A'L'} i^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'_A} \quad (3.9)$$

ここで  $\tau_{AL,A'L'}$  は散乱経路演算子行列と呼ばれ角運動量  $L$  を持つサイト A から別の角運動量  $L'$  をもつサイト  $A'$  まで伝搬する電子の確率振幅を表現するものである。本研究では散乱の要因になる隣接原子ポテンシャルを Muffin-tin ポテンシャルに近似する。図 (3.1) Muffin-tin ポテンシャルは原子核の中心を球対称のポテンシャルに置き換え原子と原子の間隙領域を任意の定数  $V_{mtz}$  としたものである。真空準位と  $V_{mtz}$  の差は inner ポテンシャル  $V_{in}$  と呼ばれ物質内部の波数ベクトル  $k$  と計測される波数ベクトル  $k'$  とは物質表面に平行なエネルギーと運動量の保存により  $k'_{\parallel} = k_{\parallel}$  と  $k'_{\perp}{}^2 = k_{\perp}{}^2 - \frac{2mV_{in}}{\hbar^2}$  の関係を持つ。また式 (2.1) において行列要素を計算する際, 電子光子間の相互作用を表す演算子  $H_{int}$  を  $\epsilon \cdot \nabla V$  とする加速度形式を採用すると Muffin-tin 近似では定数  $V_{mtz}$  とする隙間領域では  $\nabla V = \frac{dV}{dr} \mathbf{r} = 0$  となる。したがって加速度形式と Muffin-tin 近似を採用すると隙間領域は遷移行列に寄与しない。ここでは、隣接するサイト  $A' \neq A$  の球上の初等関数  $\chi_A$  のテール間のオーバーラップによる 2 つの中心の項は無視される。

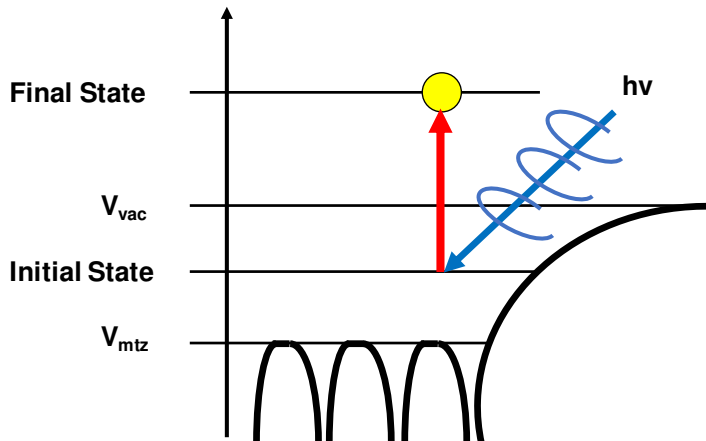


図 3.1: Muffintin ポテンシャルの概略図

## 第 4 章

# 結果と考察

### 4.1 CNT-tip の計算

#### 4.1.1 CNT-tip の計算モデル

本研究で用いた CNT-tip のモデルは円筒型単層 (5,5) であり、片方の一端は C60 の半分に覆われ、軸に五角形を持つ構造である。チューブと半球の組み合わせは 150 個の炭素原子で構成され、10 個の水素原子によりもう片方の端を閉じた。原子位置は VASP で一般化勾配近似 (GGA) の一種である PBE を相関汎関数として使用し、カットオフエネルギーを  $400\text{eV}$ 、ブリルアンゾーンの積分にガンマ点  $1 \times 1 \times 1$  の k 点メッシュを指定し構造最適化を施した。([16]) 計算した構造モデル図の C 軸方向から見下ろした図、b 軸方向から見下ろした図をそれぞれ図 (4.1)、図 (4.2) に示した。また計算した DOS (Density of State) の図を示した。結果それぞれの軌道のエネルギーは表 (4.1) のようになった。

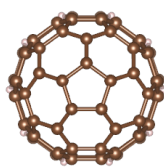


図 4.1: CNT-tip topview

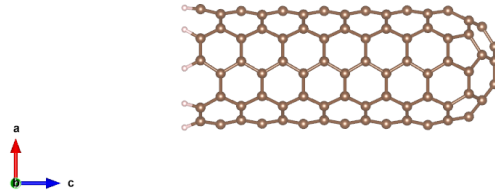


図 4.2: CNT-tip Sideview

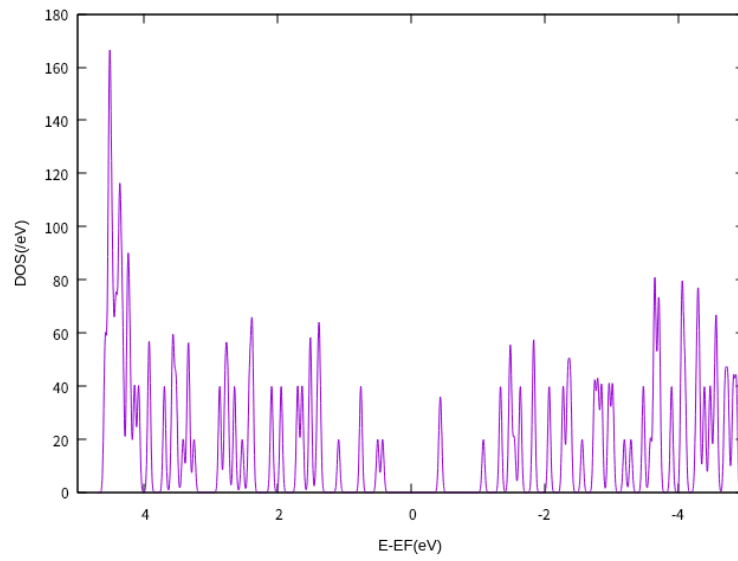


図 4.3: CNT-tip DOSplot

表 4.1: CNT-tip 各軌道のエネルギー

分子軌道	$E - E_F [eV]$
Lumo	0.427
Homo	-0.428
Homo-1	-0.446
Homo-2	-1.08

#### 4.1.2 CNT-tip の ARPES 強度計算結果

Lumo,Homo,Homo-1,Homo-2 の分子軌道に対して、CNT の強度計算を PWA を用いた場合と MST を用いた場合のそれぞれを下に示す。ここでの計算では簡単のために入射光について  $h\nu = 21.2\text{eV}$  のエネルギーを持つ He ランプを用い、 $k$  に平行な偏光ベクトルを考えた。またステレオ投影の分解能は  $\theta = 3^\circ, \phi = 3^\circ$  毎に係数を取った。図 (4.4) の結果から、どの強度マップにも円状に 10 個のピークが見えた。これは図 (4.5) に

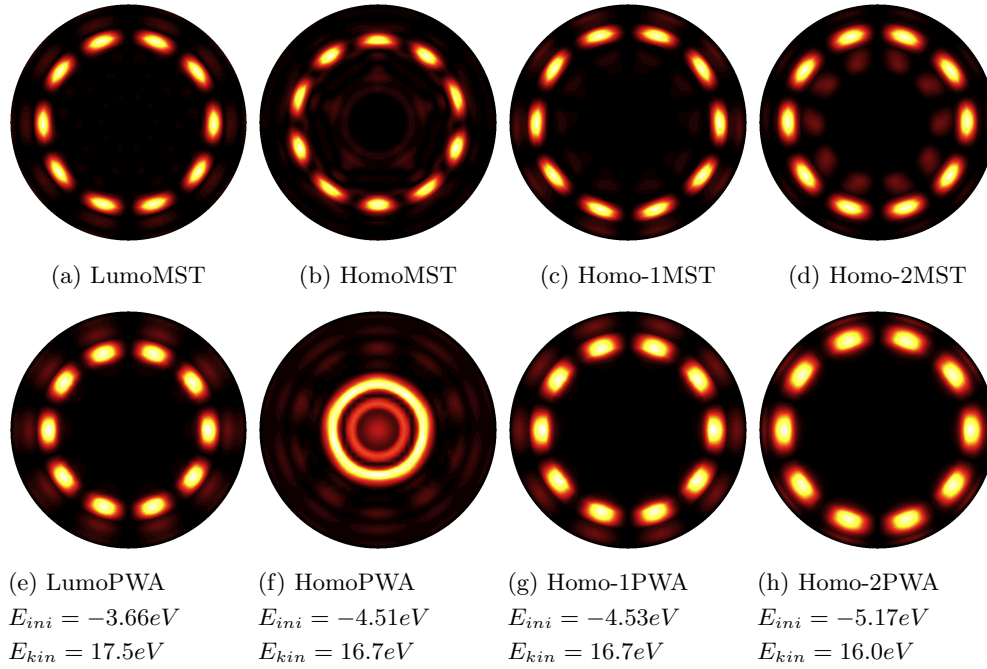


図 4.4: CNT-tip の ARPES 強度マップ (上段は MST を用いたときの結果, 下段は PWA を用いたときの結果を表している。

見られるように 5 回対称の分子軌道が 2 つ見られることに起因するものと思われる。また図 (4.5) は各軌道に対して PWA, MST の計算に用いた始状態波動関数の分布を図 (4.1) から見たものを示している。また各軌道の強度パターンを比較すると Homo-2, Homo-1, Lumo の順に円形パターンの半径が大きくなっているのが見て取れる。これは図 (4.6a) に見られるように始状態波動関数と終状態波動関数の干渉によってもたらされる角度に起因するものと考えられる。またこの際始状態の波動関数の波長  $\lambda_i$  は図 (4.6b) に示すようにとった。また終状態の波動関数の波長  $\lambda_f$  と角度  $\theta$  は以下に示す式 (4.1), (4.2) で計算できる。

$$\lambda_f = \pi\hbar\sqrt{\frac{2}{mE_{kin}}} \quad (4.1)$$

$$\cos\theta = \frac{\lambda_f}{\lambda_i} \quad (4.2)$$

式 (4.1), (4.2) によって各軌道について計算した角度結果と各近似法によって現れたピークの角度の関係を表 (4.2) に示した。結果、大小関係や特に PWA で計算角度と良い一致を示した。表に示した各近似法のピーク角度は (5.2) に示したピーク位置から算出した。(5.2) は (4.4) を数値グラフに表したものである。また図

(4.4f) に示したように Homo 軌道だけ内側にピークが見えた。ここで現れたピーク角度を考えると Homo 軌道の始状態の波長は  $3.71\text{\AA}$  となり図 (4.6c) に示すように波長  $\lambda_1$  の波動関数が干渉の要因になっていると考えられる。また外側にみられるピークは他の軌道と同様に波長  $\lambda_2$  の波動関数が干渉の要因になっていると考えられる。また PWA と MST 近似を比較すると他の軌道は良い一致を示すのに対し、Homo 軌道だけ大きく異

表 4.2: CNT-tip の始状態の波長と干渉角度の関係

分子軌道	$\lambda_i[\text{\AA}]$	$\theta(\text{計算})$	$\theta(\text{MST})$	$\theta(\text{PWA})$
Lumo	7.41	67	72	68
Homo $\lambda_1$	3.71	37	42	41
Homo $\lambda_2$	7.42	66	69	69
Homo-1	8.67	70	75	72
Homo-2	12.4	76	75	76

なる結果が得られた。先行研究において CNT と同じ様に、分子軌道を  $\pi$  軌道で表すことができるペンタセンで良い一致が得られている。[4] これから本研究でも良い一致が期待されたが、結果は予想に反した。そこで不一致の原因を終状態において、構造的な違い図 (4.2) の C 軸方向の長さにより散乱効果が大きくなったことと仮定した。またその真偽を確かめるため、始状態の波動関数を図 (4.1)、また図 (4.2) 方向から比較した図を図 (4.5),(4.7) に示した。これらの結果を比較すると図 (4.7) からは同様の周期が見られ、良い一致を示した。図 (4.5) からは Homo 軌道の CAP 周辺の分布が他の軌道と比べ見て取れた。この違いが差異を生んだことが考えられる。また構造的に C 軸方向の長さがより短いフラーレンについても考察する。



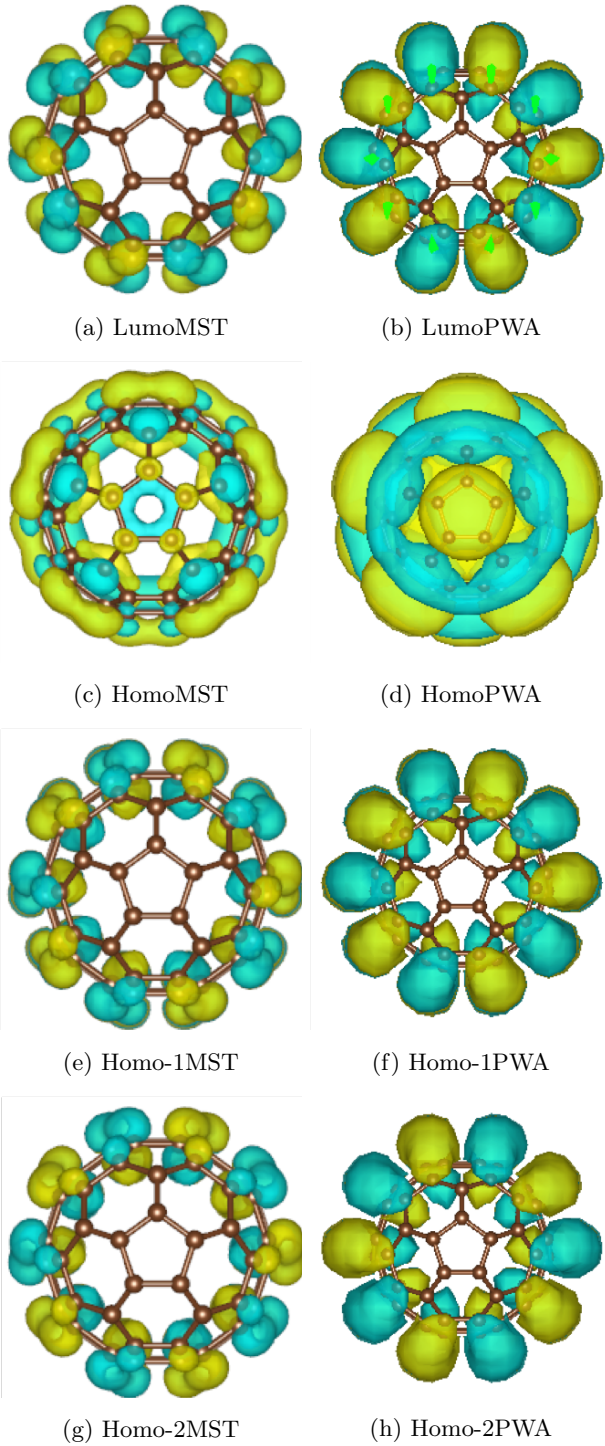
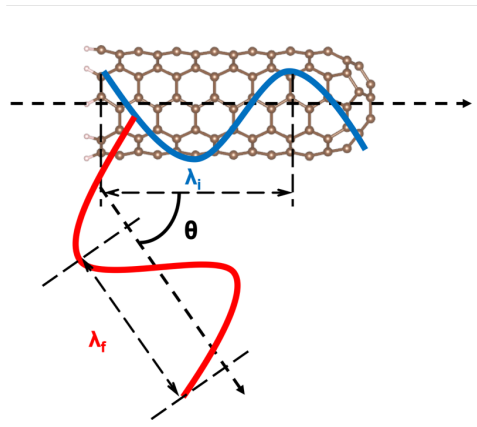
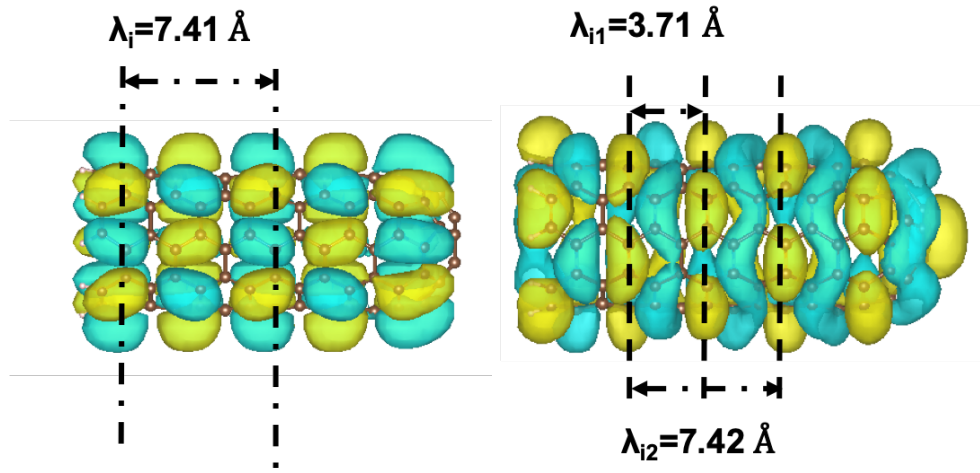


図 4.5: CNT-tip の始状態波動関数 Topview



(a) 始状態と終状態の波動関数の干渉



(b) 始状態波動関数の波長 (LumoPWA を例とした)  
 (c) 始状態波動関数の波長 (HomoPWA を例とした)

図 4.6: 波動関数の干渉

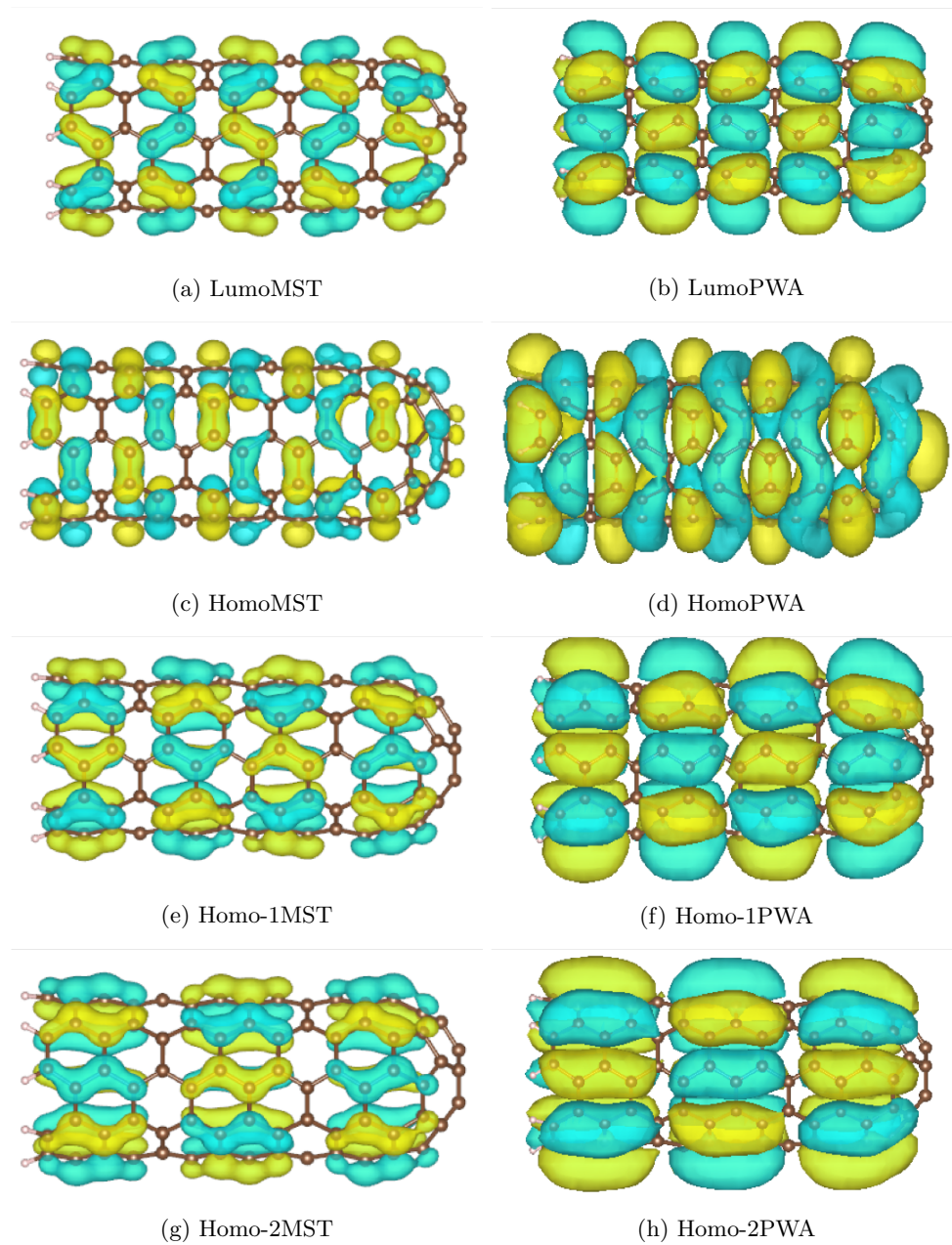


図 4.7: CNT-tip の始状態波動関数のイメージ比較。各状態について最終状態を PWA,MST で計算する際に用いた始状態波動関数を表している。PWA については VASP,MST については Gaussian09 を用いた。

## 4.2 C60 の計算

### 4.2.1 C60 の計算モデル

ここで用いた C60 のモデルでは原子位置は VASP で一般化勾配近似 (GGA) の一種である PBE を相関汎関数として使用し, カットオフエネルギーを  $400\text{eV}$ , ブリルアンゾーンの積分にガンマ点  $1 \times 1 \times 1$  の k 点メッシュを指定し構造最適化を施した。計算した構造モデル図の C 軸方向から見下ろした図を図 (4.8) に示した。

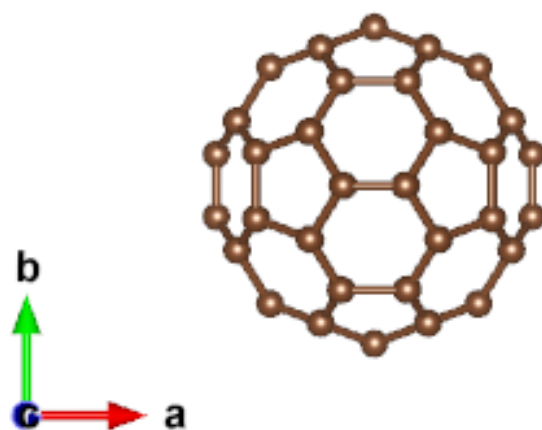


図 4.8: C60 Topview

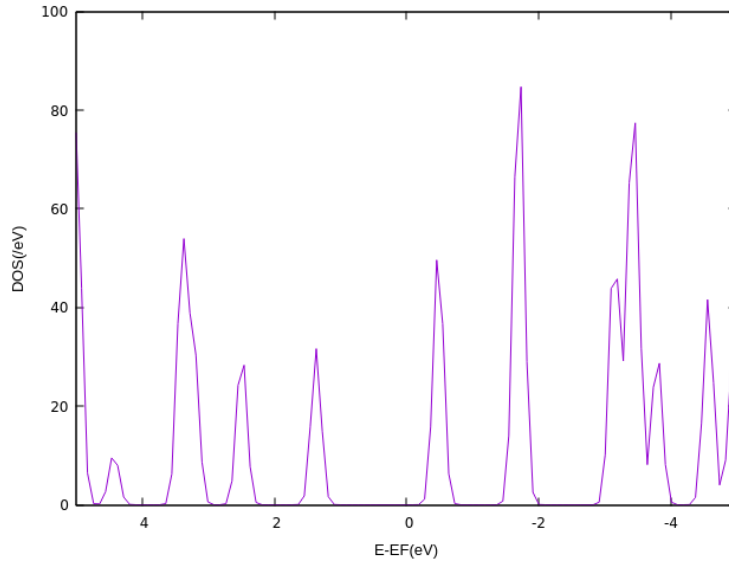


図 4.9: C60 Dosplot

表 4.3: C60 の各軌道のエネルギー

分子軌道	$E - EF[eV]$
Lumo	1.31
Homo	-.540
Homo-1	-1.73
Homo-2	-1.78

#### 4.2.2 C60 の ARPES 強度計算結果

Homo, HOMO-1+HOMO-2 の分子軌道に対して、先行研究の実験で得られた ARPES 強度マップを図 (4.11) に PWA を用いた場合と MST を用いた場合のそれぞれを図 (4.12) に示す。ここで HOMO-1 と HOMO-2 を合算したのは各軌道がエネルギー的に非常に近く、先行研究では区別していないためである。また VASP での計算では Lumo, HOMO, HOMO-1, HOMO-2 はそれぞれ 3, 5, 4, 5 重縮退。Gaussian09 での計算ではそれぞれ 3, 5, 5, 4 重に縮退していた。ここでの計算では先行研究 [17] に倣って入射光について  $h\nu = 42\text{eV}$  と設定し、偏光ベクトルについては  $yz$  平面において角度  $65^\circ$  で入射する波数ベクトル  $k$  をもつ円偏光を用いた。実験の模式図を (4.10) に示した。投影の方法については Verticalprojection を用い、分解能は  $\theta = 3^\circ, \phi = 3^\circ$  毎に係数を取った。またこの実験では投影の縦横軸になっている  $k$  ベクトルは以下の様に定義されている。

$$\begin{aligned}
 k &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E_{kin}} \\
 &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{h\nu - E_b - V_0}
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

ここで  $E_{in}, \hbar\nu, E_b = 3.0, 2.3$  (それぞれ Homo-1+Homo-2, Homo の場合),  $V_0 = 13eV$ , はそれぞれ光電子の運動エネルギー, 入射光子エネルギー, 束縛エネルギー, 内部ポテンシャルを表す。また  $k$  と偏光ベクトル  $A$  の各成分は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= k(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \\ \mathbf{A}_s &= \mathbf{e}_x \\ \mathbf{A}_p &= \cos \theta_q \mathbf{e}_y + \sin \theta_q \mathbf{e}_z \end{aligned} \quad (4.4)$$

ここで  $\theta_q$  は偏光ベクトルの角度を表す。(4.4) により ARPES 強度 (3.7) は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}) &= |\mathbf{A}_s \cdot \mathbf{k}|^2 + |\mathbf{A}_p \cdot \mathbf{k}|^2 \\ &= k^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + |\cos \theta_q \sin \theta \sin \phi + \sin \theta_q \cos \theta|^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

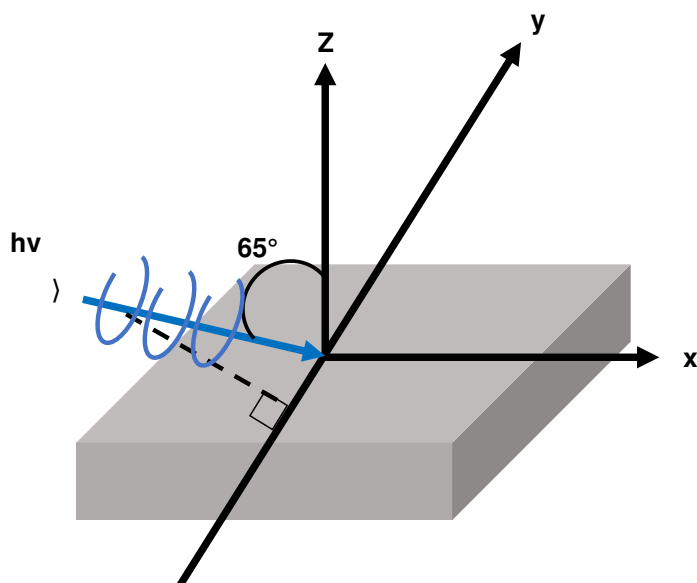


図 4.10: C60Rotation の実験模式図

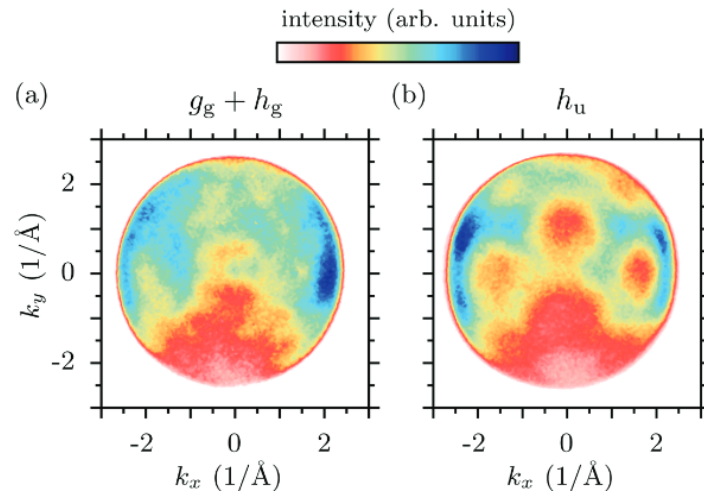
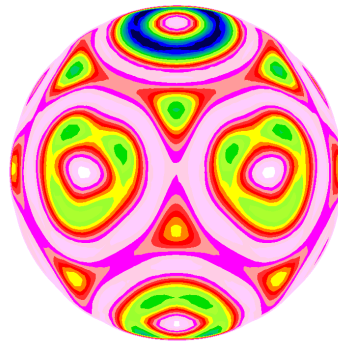


図 4.11: C60Rotation の ARPES 強度実験データ。(左は Homo-1+Homo-2 の強度マップ。右は Homo の ARPES 強度マップを示している)[17]

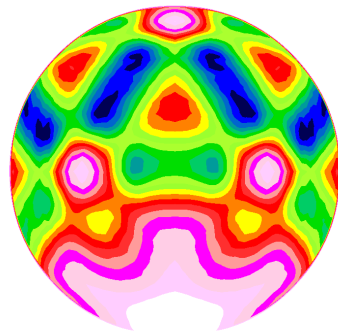
ここでは強度が強い部分が青、弱い部分が赤であるスケーリングになっている。実験データ図 (4.11) から特に Homo-1+Homo-2 では対称性がうまく現れていないものの、どちらにも図の下部に最も弱いピークが現れ、円偏光の影響が見取れる。また特に Homo 軌道では中央付近に3つ同様に弱いピークが現れ、その付近には強いピークが現れている。ここで計算結果図 (4.12) を見てみるとより一致した結果が得られたのは PWA であった。また5回対称のピークと化学結合のようなピークも PWA を用いた強度マップからよく見て取られ、良い一致を示していることが考えられる。



(a) Homo-1+Homo-2 MST



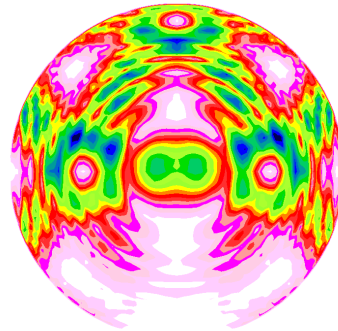
(b) Homo MST



(c) Homo-1+Homo-2 PWA

$$E_{ini} = -6.91eV$$

$$E_{kin} = 35.1eV$$



(d) Homo PWA

$$E_{ini} = -5.72eV$$

$$E_{kin} = 36.2eV$$

図 4.12: C60Rotation の ARPES 強度マップ (上段は MST を用いたときの結果, 下段は PWA を用いたときの結果を表している。)

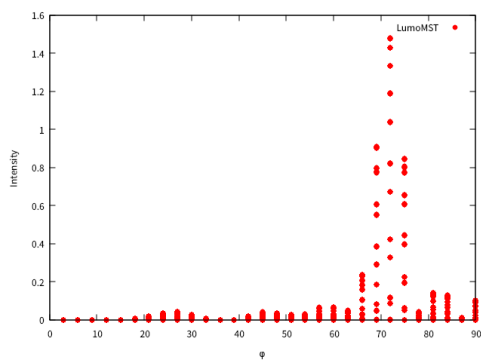


## 第 5 章

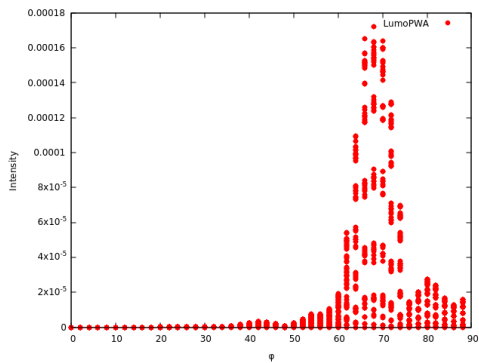
### まとめ

PWA 近似と多重散乱近似 2 つを用い CNT と C60 について計算し、結果に差異が生まれた。同じ近似法において各軌道の角度ピークの結果を比較すると、始状態と終状態の波動関数の干渉における角度計算結果と一致した。またどちらの近似法のほうが優位性があるかにおいては実験結果を用いると、少なくとも C60 においては PWA 法を用いたほうがより真に近い結果を生むことがわかった。これから CNT についても同様のことが言えると考えられるが、革新をつくために実験結果との比較などさらなる研究が必要である。また特に他と違う様相を表した Homo 軌道について、始状態の結果を比較するに CAP 付近に分布する分子軌道の有無などの影響を比較しより真に迫る必要がある。

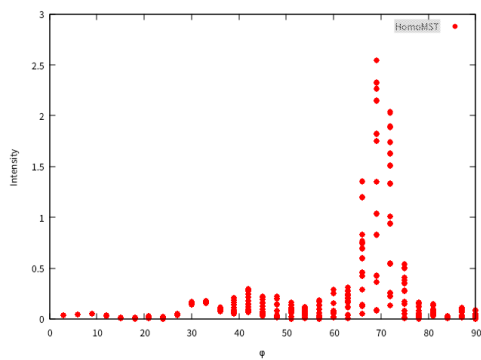
# Appendix



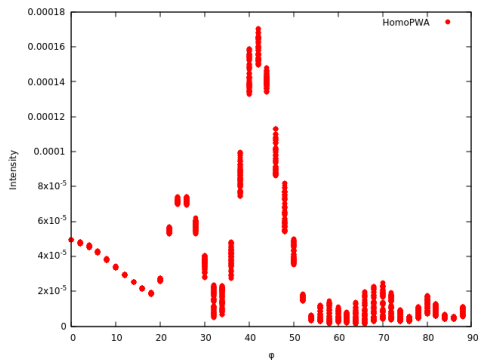
(a) LumoMSTIntensity



(b) LumoPWAIntensity



(c) HomoMSTIntensity



(d) HomoPWAIntensity

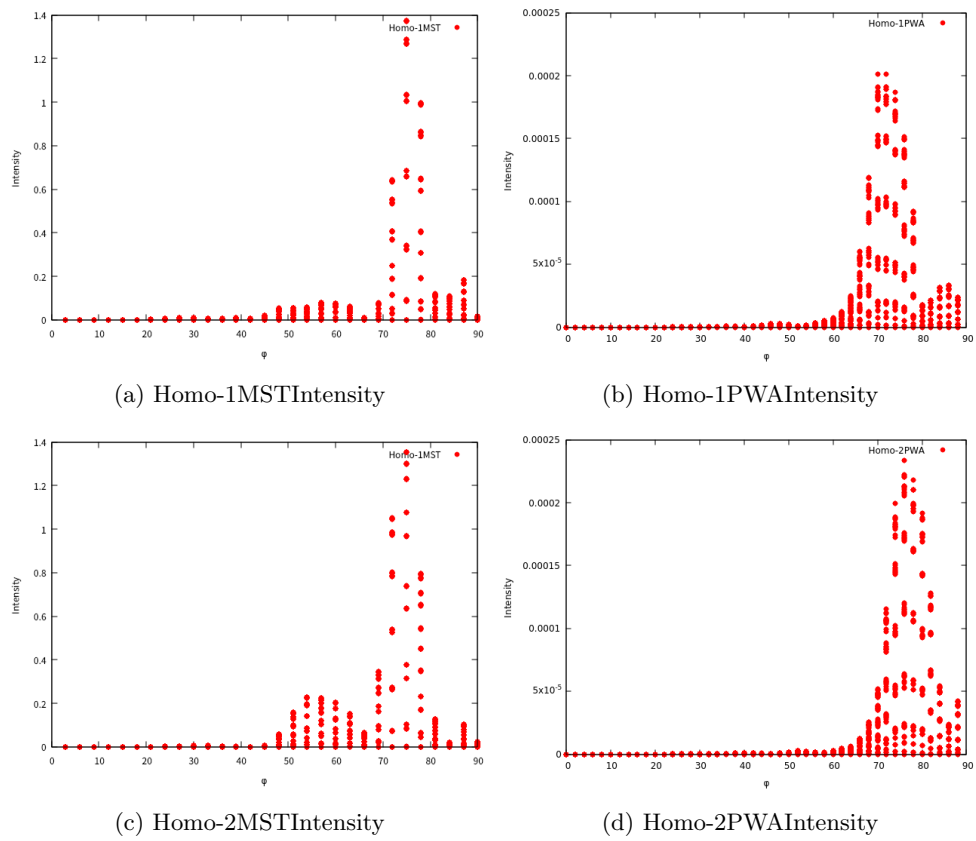


図 5.2: CNT-tipARPESMAP の角度と強度の関係

# 謝辞

本研究を遂行するに当たって様々な指導やソースコードの開発等助けてくださった Kruger 先生、研究はもちろんのことその他の学校生活において心の支えになってくれた研究メンバーの皆さんにこの場を借りて感謝いたします。

## 参考文献

- [1] Ciappina M. Hafner C. et al. Yanagisawa, H. Optical control of young 's type double-slit interferometer for laser-induced electron emission from a nano-tip. *science*, Vol. 7, , 2017.
- [2] C.J. Edgcombe, S.M. Masur, E.B. Linscott, J.A.J. Whaley-Baldwin, and C.H.W. Barnes. Analysis of a capped carbon nanotube by linear-scaling density-functional theory. *Ultramicroscopy*, Vol. 198, p. 2632, Mar 2019.
- [3] Riccardo Comin and Andrea Damascelli. Arpes: A probe of electronic correlations, 2013.
- [4] Peter Krger. Photoelectron diffraction from valence states of oriented molecules. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 87, No. 6, p. 061007, 2018.
- [5] 小出昭一郎. 量子力学 (II) (改訂版). 裳華房, 1990.
- [6] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, Vol. 6, No. 1, pp. 15–50, 1996.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [9] 白井光雲. 第一原理計算と密度汎関数理論. 大阪大学 産業科学研究室.
- [10] 常田貴夫. 密度汎関数法の基礎. 講談社, 2019.
- [11] Richard M. Martin. *Frontmatter*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, 2020.
- [12] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [13] G. Kresse and Daniel Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, pp. 1758–, 01 1999.

- [14] Peter Puschnig, Stephen Berkebile, Alexander J. Fleming, Georg Koller, Konstantin Emtsev, Thomas Seyller, John D. Riley, Claudia Ambrosch-Draxl, Falko P. Netzer, and Michael G. Ramsey. Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data. *Science*, Vol. 326, No. 5953, pp. 702–706, 2009.
- [15] P. Krüger, F. Da Pieve, and J. Osterwalder. Real-space multiple scattering method for angle-resolved photoemission and valence-band photoelectron diffraction and its application to cu(111). *Phys. Rev. B*, Vol. 83, p. 115437, Mar 2011.
- [16] YOSHIMOTO Yoshihide. Structure optimization and the relating methods in first-principles calculations. Vol. 28, , 04 2007.
- [17] C. Metzger, M. Graus, M. Grimm, G. Zamborlini, V. Feyer, M. Schwendt, D. Lüftner, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert. Plane-wave final state for photoemission from nonplanar molecules at a metal-organic interface. *Phys. Rev. B*, Vol. 101, p. 165421, Apr 2020.