

## 第一原理計算によるナノテクノロジー研究

横浜国大・工 大野かおる、石井 聡、志賀圭一郎

東北大学・金研 川添良幸、佐原亮二、スライター・マーセル、水関博志

山形大学・理学部 高橋良雄、吉成武久、長坂慎一郎

## 1. はじめに

小さなクラスターでは、電子励起スペクトルはクラスター・サイズに強く依存し、クラスターのサイズ制御が励起スペクトルの周波数チューニングに有用であることが期待される。特に、光吸収や発光は光デバイス応用に重要な役割を演ずる。最近、芸術的な (state-of-the-art)  $GW$  近似 (GWA) による原子スケールでの準粒子エネルギー・スペクトルの極めて信頼性の高い理論計算が行われつつある。 $GW$  近似とは、多体摂動論に基づいて電子の自己エネルギーを1粒子グリーン関数 $G$ と動的遮蔽相互作用 $W$ の積で表す近似である。さらに、このGWAから出発して2粒子グリーン関数にエキシトン効果を取り入れる進んだ取り扱いも国外の幾つかのグループでなされるようになってきた[1]。

これまで、我々はGWAを $Li_n$ ,  $Na_n$ ,  $Si_n$ などの小さなクラスターの準粒子エネルギー・スペクトル計算に適用してきた[2,3]。最近、2粒子グリーン関数にエキシトン効果を取り入れるためにBethe-Salpeter方程式を解き、アルカリ金属原子や小さなナトリウム・クラスターの光吸収スペクトルの計算も行った[4]。これらの計算には全電子混合基底法を用い、1粒子波動関数を数値原子軌道関数と平面波の線形結合で表現した。いずれの計算でも、得られた結果は実験値と良く一致している。

本研究において、我々は、この方法を真空中や結晶中の原子の準粒子スペクトルや光吸収スペクトルの計算に応用する。特に、遷移金属元素を取り扱う。この目的のために、まず、我々の全電子混合基底 $GW$ コードを $d$ 電子が取り扱えるように改良した。計算対象としては、真空中の孤立原子に亜鉛 (Zn) を選び、結晶中の不純物原子にはNaCl結晶中の銅不純物を取り上げる。

塩化ナトリウム結晶に埋め込まれた $Cu^+$ イオンの計算では $2 \times 2 \times 2$ のスーパーセルを用い、1個のナトリウム原子を銅原子に置き換えた計算を行う。銅原子の最安定位置については第一原理構造最適化計算により既に求めているので[5]、その結果を用いる。

## 2. 計算方法

現実の原子系の準粒子エネルギーは、GWAにより正確に計算することができる。これは乱雑位相近似 (RPA) で与えられる動的遮蔽クーロン相互作用 $W$ に関して1次の近似で電子の自己エネルギーを評価する近似である。GWAでは、準粒子エネルギー $\varepsilon_n^{QP}$  と準粒子波動関数 $\psi_n(\mathbf{r})$  が

$$(T + V_{\text{ext}} + V_H) \psi_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n^{QP}) \psi_n(\mathbf{r}') = \varepsilon_n^{QP} \psi_n(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = (i/2\pi) \int d\omega' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') \exp(i\eta\omega), \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $T$  は電子の運動エネルギー、 $V_{\text{ext}}$  は外部ポテンシャル、 $V_H$  は電子のハートリー・ポテンシャルであり、 $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n^{QP})$  は電子の自己エネルギーである。 $G$  は電子の1粒子グリーン関数を、 $W = \varepsilon^{-1}U$  はRPA動的遮蔽クーロン相互作用を表す。(ここで、 $U$  は裸のクーロン相互作用であり、 $\varepsilon$  は誘電関数  $\varepsilon = 1 - 4\pi P$  を表し、 $P$  は  $P = -iGG$  で表される分極関数である。)

また、 $\eta$  は無限小の正の量である。GWAでは準粒子エネルギーを1次の摂動論に基づいて

$$\varepsilon_n^{\text{QP}} \sim \varepsilon_n^{\text{LDA}} + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_n^*(\mathbf{r}) [\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n^{\text{QP}}) - \mu_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \psi_n(\mathbf{r}) \quad (3)$$

から求めるのが一般的である。

これまで、このGWAを用いた結晶や表面の計算が多くなされてきた。我々は、独自開発の全電子混合基底GWコードを用いて、アルカリ金属クラスター[2]やシリコン・クラスター[3]にGWAを適用してきた。

GWAは1粒子スペクトルについては大きな成功を収めてきたものの、2粒子励起スペクトルについては、GWAを超えて2粒子グリーン関数を正確に評価しなければいけないことが指摘されてきた。特に、光吸収におけるエキシトン効果は2粒子グリーン関数に電子・正孔梯子図形の無限和を取り入れることで正しく評価されることが知られており、これはBethe-Salpeter (BS) 方程式を解くことで計算できる。2粒子グリーン関数  $S(1,1';2,2') = S(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_1', t_1'; \mathbf{r}_2, t_2, \mathbf{r}_2', t_2')$  に対するBS方程式は

$$S(1,1';2,2') = S_0(1,1';2,2') + S_0(1,1';3,3')\Xi(3,3';4,4')S(4,4';2,2') \quad (4)$$

と表される。ここで  $S_0(1,1';2,2') = G(1',2')G(2,1)$  は図形が2つに分断される項  $-G(1,1')G(2,2')$  を除いた0次の2粒子グリーン関数である(1粒子グリーン関数に対して記法  $G(1,2) = G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_1 - t_2)$  を用いた)。相互作用核  $\Xi$  は既約な電子・正孔相互作用を表し、電子自己エネルギー  $V_{\text{H}} + \Sigma^{\text{GW}}$  を1粒子グリーン関数  $G$  で汎関数微分することにより求められ、

$$\Xi(1,1';2,2') = -i\delta(1,1')\delta(2,2')U(1,2) + i\delta(1,2)\delta(1',2')W'(1,1'), \quad (5)$$

で与えられる。ここで  $W'$  は、 $\Sigma^{\text{GW}}$  を  $G$  で汎関数微分して得られる遮蔽相互作用を表す(正確には  $W'$  は  $W$  とは異なるが、この違いは結果に殆ど影響しないことを確かめた[4])。

(4)式を解くために、我々は各関数をLDA固有状態でサンドイッチし、(4)式を行列方程式に焼き直す。我々は静的近似を用いず、正エネルギー項のみを扱う(論文[3]では負エネルギー項まで取り扱っている)。この場合、基本的な方程式は

$$(\varepsilon_c^{\text{QP}} - \varepsilon_v^{\text{QP}})A_{vc} + \sum_{v'c'} [2X_{vc;v'c'}\delta_{M,0} - W_{vc;v'c'}(\Omega)]A_{v'c'} = \Omega A_{vc}. \quad (6)$$

となる。 $\Omega$  が光吸収エネルギー・スペクトルを与える。交換項  $X$  は  $M=0$  の1重項エキシトンに対してのみ存在する。もしここで  $v=v'=\text{HOMO}$  と  $c=c'=\text{LUMO}$  からの寄与だけを取り扱うことにすると、光吸収ピークにおける1重項・3重項分裂の大きさは  $2X_{vc;vc}$  になり、これは良く知られた結果である。

Zn の計算では立方体の一辺の長さが30a.u.に相当するfccスーパーセルを用い、8.7Ryのカットオフ・エネルギーに対応する2975個の平面波と1s,2s,2p,3s,3p,3d,4s の原子軌道関数を用いた。 $\Sigma_c(\omega)$  と  $W-U$  の行列要素の計算でも8.7 Ryのカットオフ・エネルギーを持つ2975個の  $\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{G}'$  ベクトルを用いた。一方  $\Sigma_x$  の計算では、50 Ryのカットオフ・エネルギーを持つ40857個の  $\mathbf{G}$  ベクトルを用いた。 $\Sigma_x$  の行列要素のうち、同一サイトの4つの原子軌道関数でサンドイッチされた部分についてはより正確に実空間で動径方向の数値積分として評価した。

一方、塩化ナトリウム結晶中の銅不純物の計算では、2x2x2単純立方スーパーセルを用い、 $\Gamma$ 点のみの計算を行った。Cu原子の最適化された位置に関する我々の研究[5]にしたがって、Cu原子位置を格子点に置いた場合と、格子点から(111)方向に(0.07,0.07,0.07)だけずらした場合の2通りの計算を行った(このことによる周りの結晶の緩和も考慮した)。

### 3. 研究成果

はじめに、我々はZnの結果を示す。表1に、HOMO(4s)とLUMO(4p)のGW準粒子エネルギーに寄与する各項の値をまとめる。`exact`と書かれた行は孤立原子に対してHerman-Skillman原子コードで計算された厳密なLDA値を表す。HOMOに対する実験値はイオン化ポテンシャルに負符合をつけたものである。我々のGW計算結果と実験値は非常に良く一致している。

表1 Znの4s準位(HOMO)と4p準位(LUMO)のGWA計算結果(各寄与の値)と実験値(eV)

	$\epsilon_n^{\text{LDA}}$	$\mu_{xc,n}^{\text{LDA}}$	$\Sigma_{x,n}$	$\Sigma_{c,n}$	$\epsilon_n^{\text{GWA}}$	$\epsilon_n^{\text{EXP}}$
4s	-6.07	-9.91	-12.11	-1.40	-9.41	-9.39
`exact`	-6.06	-9.93	-12.36			
4p	-1.32	-5.39	-2.38	-0.62	+0.96	(0.00)
`exact`	-1.28	-5.56	-12.51			

孤立Zn原子に対して、BS方程式を解いて得られた光吸収ピーク・エネルギーを表2に示す。表には実験値も並べて示してある。エネルギーは1重項エキシトン ( $^1S \rightarrow ^1P$ ) か3重項エキシトン ( $^1S \rightarrow ^3P$ ) かによって異なり、ともに実験値と良く一致していると言えるが、1重項・3重項(交換)分裂の大きさは僅かに実験値よりも大きい。これは、GW近似に基づくBS方程式を用いる計算方法による一般的な傾向であり、交換分裂がLDA波動関数でサンドイッチされた交換積分で直接評価されていることによる。つまり、1重項と3重項のそれぞれのエネルギーにはBS方程式を解いたことによる効果が含まれているが、それらのエネルギー差の交換分裂にはその効果が入らないのである。将来、さらに進んだ近似により、この問題が解決されることが望まれるところである。

表2 Znの光吸収ピーク・エネルギー(eV)

Transition	Present result	Experiment
singlet	6.17	5.78
triplet	3.84	4.01

次に、塩化ナトリウム結晶について述べる。表3に純粋な塩化ナトリウム結晶と銅不純物を含む塩化ナトリウム結晶のLDAおよびGWAでのバンド・ギャップ・エネルギー(価電子バンドの頂点と伝導電子バンドの底点の準粒子エネルギーの差)の計算結果を示す。比較のために、純粋な塩化ナトリウム結晶に対する実験値も示してある。

表3 バンド・ギャップ・エネルギー(eV)

	$E_g^{\text{LDA}}$	$E_g^{\text{GWA}}$	$E_g^{\text{EXP}}$
NaCl	4.82	9.02	8.5
NaCl:Cu	2.98	8.00	-

図1に銅不純物を含む塩化ナトリウム結晶と純粋な塩化ナトリウム結晶の光吸収スペクトルの計算結果を示す。Cu<sup>+</sup>イオンの初めの吸収ピークは純粋な塩化ナトリウム結晶の吸収ピークよりも僅かに低い位置にある。二つの曲線(実線と破線)はそれぞれ銅原子が格子点にある場合と格子点から離れた位置にある場合に相当する。光吸収スペクトルのピーク位置はこの空間的銅原子の位置には依存しないが、吸収ピークの高さはこの空間的銅原子の位置に依存する。これは、 $3d^{10}$ から $3d^9 4s^1$ への電子遷移が孤立Cu<sup>+</sup>イオンの場合には非許容双極子遷移であることに起因する。銅イオンが配位子場中に置かれると、球対称性が破れ、遷移が僅かに許容となる。銅イオンの位置が格子点位置からずれるとこの傾向が強まり、

遷移確率が増す。吸収スペクトルのこれらの特徴は長坂の実験結果[6]を矛盾なく説明する。

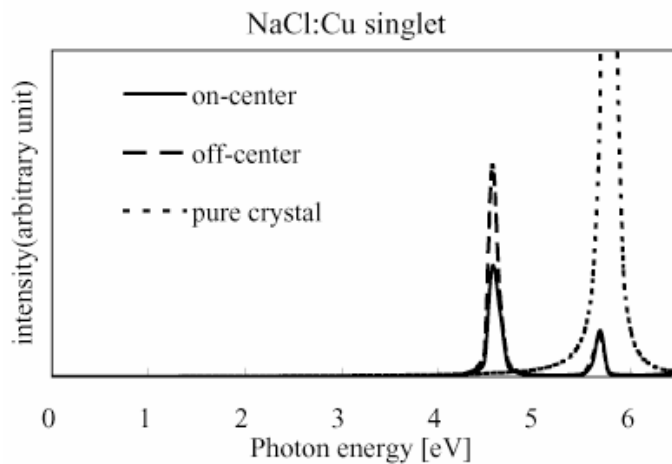


図1 銅不純物を含んだ塩化ナトリウム結晶と純粋な塩化ナトリウム結晶の光吸収スペクトル

#### 4. まとめ

本研究において、我々は孤立亜鉛原子と塩化ナトリウム結晶中の $\text{Cu}^+$ イオンの光吸収スペクトルの計算を行った。準粒子エネルギーはGWAにより計算され、光吸収スペクトルはGWAから出発してエキシトン効果を取り入れるためにBS方程式を解いて計算された。我々の計算結果は実験と大変良く一致し、この計算方法の妥当性が示された。 $\Gamma$ 点のみの計算ではあるが、 $\text{Cu}^+$ イオンによる光吸収スペクトル強度は、結晶中の銅原子の位置に大きく依存し、この傾向は実験から予測される振る舞いと合致した。CI法のような伝統的な量子化学計算手法に比べて、本計算方法は1粒子（準粒子）エネルギー・スペクトルと電子・正孔（光吸収）エネルギー・スペクトルを1度に、しかも励起状態の波動関数の対称性などの予備知識を一切使用せずに計算することができるという点で優れている。本計算によれば、励起状態の波動関数の対称性も励起エネルギーとともに決まるので、本計算方法は結果を予測し難い複雑な系や大きな系を扱うのに便利である。本計算の計算量は電子数を $N$ とすると $N^6$ に比例するが、これはCI計算の $N^7$ に比べても大きいものではない。

#### 参考文献

- [1] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, "Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods", *Springer Series on Solid-State Sciences*, **129** (Springer, Heidelberg, 1999) pp.1-325.
- [2] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 155104; **65** (2002) 245109.
- [3] S. Ishii, K. Ohno, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 195412.
- [4] K. Ohno, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **5** (2004) 603.
- [5] M. Furuya, S. Ishii, Y. Takahashi, S. Nagasaka, T. Yoshinari, Y. Kawazoe, K. Ohno, *Mater. Trans.* **45** (2004) 1450.
- [6] S. Nagasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1981) 1570; **51** (1982) 898.

#### 5. 発表（投稿）論文

"First Principles Calculations of Optical Absorption Spectra of Atoms in the Vacuum and Crystals", K. Ohno, M. Furuya, S. Ishii, Y. Noguchi, S. Iwata, Y. Kawazoe, S. Nagasaka, T. Yoshinari, and Y. Takahashi, *Comp. Mater. Sci.*, in press;  
(on-line, abstract available : <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09270256>).

"Thermodynamic Properties of Transition Metals Using Face-Centered-Cubic Lattice Model with Renormalized Potentials", R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *Mater. Trans.* **46** (6) 1127-1130 (2005).

# 平成 17 年度東北大学金属材料研究所ワークショップ

## 「ナノクラスター機能活用新物質開発研究」報告

計算材料学研究部門 川添良幸

コンボン研近藤研究室と本所川添研究室が共同主催するナノクラスターに関する研究会も10年以上の開催実績を積み、今年度も5月11日と12日に本所講堂において、本所のワークショップとナノ学会のポストコンファレンスの共同で、60名程の参加を得て開かれました。化学と物理の統合が喧伝される遙か以前から、我々のグループは、お互いの研究方法の本格的な理解を目指して様々な機会を捉えては集まり、具体的な共同研究を実施し、研究会を共同開催して来ました。理論と実験の枠も取り払い、本グループからは実質的共同研究が次々と生まれています。主催する2研究室では、単なる実験と理論の共同研究ではなく、川添研開発の全電子混合基底法第一原理シミュレーションプログラムTOMBOを用いて近藤研の研究者が本所の材料設計専用スーパーコンピュータで超大規模シミュレーション計算を実行し、その結果を双方で検討して今回も2件発表しています。本研究グループは、ナノ学会員の一部分から構成されていることもあり、今回の仙台におけるナノ学会第3回大会の直後、より親密な議論の場として本ワークショップを設定しました。

以下に示すプログラムの様に、25件の発表と時間を忘れた熱心な議論があり、会場は皆顔見知りのこともあって和気藹々の雰囲気でした。ナノクラスターの構造と電子状態計算という定番の研究に始まり、化学と物理の融合ならでの第一原理シミュレーション計算による触媒反応過程の詳細解析や、最近注目されているナノデバイスの実験と理論に関する発表も多く見られるようになりました。新機能を発揮するナノ粒子を組織化して構築するナノテクノロジー用デバイスが射程距離に入ってきたことを受け、長年の蓄積を基盤に、いよいよ本研究グループは活性化しています。

**5月11日(水)**

**金属材料研究所2号館1階講堂**

I 13:00-14:50

座長：本郷 研太

1. 開会の挨拶 豊田工大 近藤 保
2. Free standing で支持されたカーボンナノチューブ単一本化  
根城均、川添良幸、Amir Farajian、Olga Pupysheva
3. BNナノ物質の構造と物性  
奥 健夫、小井成弘、菅沼克昭

4. ワイドギャップフッ化物ヘテロ構造体の深紫外光学デバイスとしての可能性  
小野晋吾、村上英利、R. El Ouenzerfi、G. Diwa、A. Quema、猿倉信彦、西松毅、寺久保憲昭、水関博志、川添良幸、佐藤浩樹、D. Ehrentraut、吉川彰、福田承生

5. The nanoscience of borane and carborane clusters

PICHIERRI FABIO

6. 基板上の導電性高分子の電子状態

諏訪雄二、寺田康彦、藤森正成、平家誠嗣、橋詰富博

7. 4*d*遷移金属クラスターの非稠密構造と磁性

襲栄造、長内弘喜、Vijay Kumar、川添良幸

II 15:10-16:50

座長:佐原 亮二

8. マンガンクラスターイオンの酸化による電子構造と結合エネルギーの変化

登野健介、寺寄亨、太田俊明、近藤保

9. 光解離分光によるCr<sub>3</sub><sup>+</sup>の電子構造研究

間嶋拓也、登野健介、寺寄亨、川添良幸、近藤保

10. コバルトクラスターイオン上への一酸化窒素分子の吸着-吸着分子の反応及びコバルト原子脱離

半村哲、市橋正彦、渡邊佳英、磯村典武、近藤保

11. 金属クラスターの衝突反応過程の解明

市橋正彦、半村哲、M. Sluiter、川添良幸、近藤保

12. クラスターの電子励起状態の第一原理計算とシミュレーション

大野かおる、石井聡、野口良史、菊地彫、横井敏宏、工藤洋平、児玉泰伸

13. 高飽和磁化・高抵抗 Fe 合金クラスター集合軟磁性体

隅山兼治、彭棟梁、山田博久、日原岳彦

5月12日(木)

III 10:00-12:20

座長:大野 かおる

14. 分子ナノワイヤー1本鎖における電気特性評価  
下村武史、佐光貞樹、市原秀紀、飯田恭宏、猪野又葵、岡本祐也、伊藤耕三、藤森正成、平家誠嗣、橋詰富博
15. 単一分子エレクトロニクスの展望  
和田恭雄
16. 帯状金属単原子吸着層に生ずる低次元プラズモン：エネルギー損失スペクトル  
稲岡 毅
17. フラーレンに内包された軌道電子崩壊核種<sup>7</sup>Beの半減期  
大槻 勤
18. カーボンナノチューブおよびナノグラファイト、BNナノチューブ、BCNナノチューブ等における電気容量の計算  
針谷 喜久雄
19. 酸化鉄-炭素ナノリアクターの反応挙動と活性状態を考慮した速度解析  
柏谷悦章、石井邦宜
20. 単一次元鎖量子磁石の創製と物性  
山下正廣、宮坂等、梶原孝志、中田一称、中澤康浩、美藤正樹
- IV 13:30-15:40 座長：高橋 まさえ
21. In situ光電子分光および第一原理計算によるC<sub>60</sub>表面上におけるシリコン原子の吸着に関する研究  
尾上順、中尾愛子、原寿樹
22. クラスレート化合物の電子構造と熱電特性  
古賀健治、赤井光治、趙国軍、松浦満
23. 層状コバルト酸化物Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>の電子構造と熱電特性  
趙国軍、赤井光治、古賀健治、松浦満
24. 遷移金属を含まない強磁性物性の探索  
下司雅章、草部浩一、塚本秀一、鈴木直
25. Stabilizing the silicon fullerene Si<sub>20</sub> by thorium encapsulation

SHING, Abhishek Kumar, Vijay Kumar、川添良幸

26. 半導体ナノ粒子

粕谷厚生

27. 閉会の挨拶

東北大学金研 川添 良幸