

第一原理計算によるナノテクノロジー研究

横浜国大・院・工 大野 かおる、石井 聡

東北大・金 研 川 添 良 幸、佐原 亮二、水関 博志

1. はじめに

物質はすべて原子で構成されており、原子は原子核とそれを取り囲んでいる電子でできている。物質の性質はすべて電子の性質で決まっているといえるほど、物質中の電子の役割は重要である。このように、物質を原子核と電子の集合として極めて微視的に捉え、物理学の基本原則である量子力学に則ってその振る舞いを精密に解き明かすことは我々の夢であり、それを行うのが第一原理計算である[1]。1ナノメートル (10^{-9}m) は原子が数個並ぶことのできる長さであり、ナノテクノロジーはこのような極微の世界の現象をテクノロジーに利用しようとするものであるが、このスケールは第一原理計算の格好の研究対象である。

少数の原子から構成されている小さなクラスターでは、電子の状態はクラスター・サイズに強く依存し、特にエネルギーギャップがクラスターのサイズによって大きく変わることから、クラスターのデバイスへの応用が期待されている。特に、光吸収や発光のスペクトルのクラスターサイズ依存性は光デバイス応用に重要な役割を演ずる。

従来の第一原理計算はハートリー・フォック近似や密度汎関数理論に基づく計算が主流で、これらの計算手法は物質中の電子の基底状態の理解には大きな成功を収めてきた。これらの方法は、量子力学の基底状態に関する変分原理に基づいているために、電子の基底状態についての取り扱いが精密であるが、電子の励起状態については取り扱いが困難である。物質の光との相互作用を論ずるには電子の励起状態の記述が決定的な役割を演じ、従来の第一原理手法はその精密な記述を与えることが出来ない。

一方、量子力学の多体摂動論に基づく高度な計算手法としてGW近似 (GWA) があり、これまで諸外国を中心に半導体結晶などの一電子励起エネルギー・スペクトルの精密計算が行われてきた[2]。これらの計算は芯電子の取り扱いを避けるために価電子に対する有効ポテンシャル (擬ポテンシャル) を用いている。しかし、GW近似においてもハートリー・フォック近似と同様に芯電子と価電子の交換相互作用は重要であり、芯電子は磁性などの物性に大きな影響を及ぼすため、GW近似の全電子計算が望まれてきた。

2. 研究経過

我々は我が国希少の純国産の第一原理計算手法として「全電子混合基底法」を開発し、それを C_{60} への異種原子内包に関する第一原理分子動力学シミュレーションなどに応用してきた[3]。全電子混合基底法は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するもので、芯電子のような空間的に局在した状態から真空準位よりも上の自由電子状態までを記述することができる。特に、最近、東北大学大学院理学研究科附属原子核理学研究施設の大槻勉助教授の実験により、 ${}^7\text{Be}$ が C_{60} に内包されると電子捕獲崩壊 (electron capture (EC) decay) による放射性半減期が1%以上短くなることをつきとめ (下図参照) [4]、この結果はNatureなどに記事として引用された。Beを内包した C_{60} に対して、Beの原子核位置での電子密度を全電子混合基底法による第一原理計算により計算し、その電子密度がどのように C_{60} 空洞内部におけるBeの吸着位置に依存する

かを詳細に解析した。それにより、この系を極低温に冷やすと、Beが最安定位置であるC₆₀の中心に固定されることにより、⁷Beの放射性半減期がさらに短くなるという大槻助教の実験を説明することに成功した。これは川添研究室で博士課程を修了した森里嗣生氏（現：アクセラリス株式会社勤務）との共同研究の成果である。

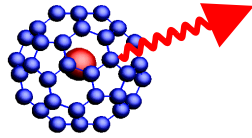


図1. ⁷BeはC₆₀に内包されると放射性半減期が1%以上短くなる[4]。

我々は川添研究室との共同研究により、この全電子混合基底法をGW近似に応用し、これまでLi_n, Na_n, Si_nなどの小さなクラスターの一電子励起エネルギー・スペクトル計算に適用してきた[5,6]。特に、Si₅, Si₆クラスターでは、photoemissionとinverse photoemissionにおけるイオン化過程でのクラスターの構造変化が大きく、それにより、電子親和力の大きさがadiabatic過程とvertical過程で大きく異なることを理論的に初めて明らかにした[6]。本年度の川添研究室との共同研究では、全電子混合基底GWコードのMPI並列化を行い、金属材料研究所、物性研究所、日本原子力研究開発機構のスーパーコンピュータをネットワーク（Nanotech Virtual Private Network）で連結し、これまで不可能とされてきた全電子GW近似によるC₆₀の一電子励起エネルギー・スペクトルの大規模精密計算を試みた[発表論文1]。国外では、GW近似から出発して光吸収による電子・正孔励起スペクトルにエキシトン効果を取り入れる進んだ取り扱いも行われるようになってきた[1]。我々も、全電子混合基底GW近似プログラムをこの方法に応用し、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[7]。また、遷移金属元素を取り扱うために、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、亜鉛（Zn）孤立原子や、銅（Cu）不純物を含むNaCl結晶の光吸収スペクトルの計算を行った[発表論文2]。

3. 研究成果

現実の原子系の準粒子エネルギーは、GW近似により正確に計算することができる。GW近似は乱雑位相近似（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。GW近似では、準粒子エネルギー $\varepsilon_n^{\text{QP}}$ と準粒子波動関数 $\psi_n(\mathbf{r})$ が

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

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

で与えられる。ここで T は電子の運動エネルギー、 V_{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、 $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n^{\text{QP}})$ 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、 ε 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、 η は無限小の正の量である。GW近似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。 $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n^{\text{QP}})$ は、Fock交換項 $\Sigma_{\text{x}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ とそれ以外の相関項 $\Sigma_{\text{c}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n^{\text{QP}})$ に分けることができる。

我々はこの計算を全電子混合基底法を用いてコード化した。本研究では、この計算手法をC₆₀に適用し、試験的な計算を試みた[発表論文1]。表1は、C₆₀に対して計算された(3)式の各項の寄与と最終結果を実験値と

比較したものである。この計算には、MPI並列化されたコードを用い、金属材料研究所、物性研究所、日本原子力研究開発機構のスーパーコンピュータを仮想的に連結したNanotech-VAN (Nanotech Virtual Private Network) を使用している。

表 1. C_{60} の全電子 GW 計算結果 (eV) [発表論文1]

	$\varepsilon_n^{\text{LDA}}$	$\mu_{xc,n}^{\text{LDA}}$	$\Sigma_{x,n}$	$\Sigma_{c,n}$	$\varepsilon_n^{\text{GWA}}$	$\varepsilon_n^{\text{EXP}}$
HOMO	- 6.61	- 14.06	- 14.90	0.0 ± 1.0	$- 7.45 \pm 1.0$	- 7.6 ^a
LUMO	- 5.26	- 11.18	- 7.80	$- 0.7 \pm 1.0$	$- 2.58 \pm 1.0$	- 2.6 ^b

a Reference [8], b Reference [9].

残念ながら、相関項の計算に対して十分なカットオフエネルギーの計算を行うことができなかったために、最終結果には1 eVという大きな評価誤差があるが、その他の項についての評価は精密なものであり、これは C_{60} の完全な精密全電子 GW 計算への一歩として意味がある。

光吸収スペクトルにエキシトン効果を取り入れるためには、 GW 近似を超えて電子・正孔の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 Ξ は既約な電子・正孔相互作用を表し、電子自己エネルギー $V_H + \Sigma^{\text{GW}}$ 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、 Σ^{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[7])。

(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[7]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。 Ω 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。

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。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。

表 2 Zn の光吸収ピーク・エネルギー (eV) [発表論文2]

Transition	Present result	Experiment
Singlet	6.17	5.78
Triplet	3.84	4.01

次に、銅不純物を含む塩化ナトリウム結晶のLDAおよびGW近似でのバンド・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）の計算結果を表3に示す。比較のために、表には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) [発表論文2]

	E_g^{LDA}	E_g^{GWA}	E_g^{EXP}
NaCl	4.82	9.02	8.5
NaCl:Cu	2.98	8.00	—

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の比較 [発表論文2]については昨年度の共同研究報告書にも詳しく記載したので、ここでは省略する。

4. まとめ

本研究において、我々は全電子GW計算による C_{60} の電子励起スペクトルの試行的な計算、孤立亜鉛原子と塩化ナトリウム結晶中の Cu^+ イオンの光吸収スペクトルの計算などを行った。

本共同研究のワークショップは、Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS)-Working Group Meeting on Clusters and Nanomaterialsとの合同で平成18年9月7～9日に東北大学金属材料研究所において行われた。また、本共同研究の一環として、ドイツSpringer VerlagのAdvances in Materials ResearchシリーズよりNano- and Micromaterialsと題する洋書を出版予定であり、目下編集作業中である。エディターは K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, Y. Kawazoe の4人であり、次の内容を予定している。

Introduction: K. Ohno, 10 pages

Experiment:

Chap. 1 M. Tanaka, K. Shudo, and S. Ohno, Nanometer-scale structure formation on solid surfaces

Chap. 2 J. Takeda, Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, Organic radical 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) as strongly correlated electronic systems

Chap. 3 J. Takeda, Ultrafast laser spectroscopy applicable to nano- and micromaterials

Chap. 4 T. Sekiya, Defects in anatase titanium dioxide

Chap. 5 K. Mukai, Recent research in self-assembled quantum dot structure composed of III-V compound semiconductors

Chap. 6 T. Arakawa and K. Tada, Potential-tailored quantum wells for high-performance optical modulators/switches

Chap. 7 S. Maruo, Optically driven micromachines for biochip application

Theory::

Chap. 8 S. Ishii, K. Ohno, and Y. Kawazoe, Ab-initio GW calculations using an all-electron approach

Chap. 9 Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, First principles calculations involving excited states of atoms and molecules using T -matrix theory

Chap. 10 A. A. Farajian and Y. Kawazoe, Atomistic modeling of electronic transport at nanoscale

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] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390-5413 (1986).
- [3] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe and H. Yuki, “Se atom incorporation in fullerenes by using nuclear recoil and *ab initio* molecular dynamics simulations”, *Phys. Rev. B* **65** 73402 (2002).
- [4] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe, Y. Maruyama and K. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 967-970 (1998).
- [5] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **63**, 155104 (2001); **65**, 245109 (2002).
- [6] S. Ishii, K. Ohno, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **68**, 195412 (2003).
- [7] K. Ohno, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **5**, 603 (2004).
- [8] E. Muigg, P. Scheier, K. Becker, and T. D. Mark, *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **29**, 5193 (1996).
- [9] X.-B. Wang, C.-F. Ding, and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **110**, 8217 (1999).

5. 発表（投稿）論文

- 1. H. Adachi, S. Ishii, K. Ohno, K. Ichinoseki, and Y. Kawazoe, “All-electron *GW* calculation for quasiparticle energies in C₆₀”, *Mater. Trans.* **47** (11) 2620-2623 (2006).
- 2. K. Ohno, M. Furuya, S. Ishii, Y. Noguchi, S. Iwata, Y. Kawazoe, S. Nagasaka, T. Yoshinari and Y. Takahashi, “First Principles Calculations of Optical Absorption Spectra of Atoms in the Vacuum and Crystals”, *Comp. Mater. Sci.* **36** 125-129 (2006).