

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19540411

研究課題名（和文）第一原理アプローチによるナノ構造の電子・原子動的過程と
励起状態の研究研究課題名（英文）First-principles approach to study on electronic and atomic
dynamics and excited states of nanostructures

研究代表者

渡辺 一之 (WATANABE KAZUYUKI)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：50221685

研究成果の概要（和文）：ナノスケール物質がレーザーや交流電場に晒されたときに生じる電子系の応答と原子系に与える影響を最近の第一原理計算手法によって明らかにした。レーザー照射によって生じる分子解離と表面脱離現象の条件を見出したこと、光照射されたカーボンナノチューブに流れる電流量を決定したこと、励起子間相互作用効果を明らかにしたこと、カーボンナノチューブの交流応答を等価電子回路で解釈したこと、電流が原子に及ぼす力を求めその物理解釈を与えることができたこと、が主な研究成果である。

研究成果の概要（英文）：We clarified the responses of electronic states and the effects on atoms of nano-scale structures under high laser fields or AC fields using advanced techniques based on first-principles electronic structure calculations. The conditions of applied laser parameters for molecular dissociation and surface desorption are determined. Mechanism of photo-induced electric current and Auger recombination processes of excitons in carbon nanotubes (CNTs) are elucidated. Response of CNTs to AC applied voltage is understood by modelling CNTs as an equivalent electric circuit. Finally, electric-current induced forces on atoms of nanostructures are obtained by the nonequilibrium electronic structure calculation methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理、物性基礎

キーワード：第一原理非平衡電子状態計算、表面・界面物性、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

密度汎関数理論 (DFT) を基礎にした第一原理計算は、通常物質の電子状態とエネルギーバンド構造を精度良く決定し、実験との定量的な比較、さらには新規な機能を有する物質の設計も可能にしてきた。従って、強相関物質を除く多くのバルク系の基底状態にあ

る電子・原子構造決定にとって、DFT は最適なツールであった。しかし、量子細線、カーボンナノチューブをはじめとする炭素系ナノ材料、分子エレクトロニクスなど、いわゆるバルク系とは桁違いのスケールの新物質、新機能デバイスが創りだされ、それらが示す新しい物性を理解するためには伝統的な DFT

による解析では困難となってきた。特に、このようなナノスケール系で見られる多くの興味ある現象は局所的電界・電流を伴うために非平衡電子過程になること、さらには系が光などの外場に晒されたときにはその電子状態は励起状態となることを考えると、非平衡・励起状態を正しく扱うことのできる新計算法が必要である。我々のグループでは、非平衡励起電子状態を追跡できる時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法のプログラム開発と量子 (フォノン, 電子) 輸送解析のための非平衡グリーン関数 (NEGF) 法の応用を手がけてきた。

2. 研究の目的

ナノスケール構造の非平衡電子現象、励起状態、原子輸送過程を、時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法、非平衡グリーン関数 (NEGF) 法を併用して明らかにすることを目的とする。具体的には次に挙げる4つのテーマについて研究をスタートした。

- (1) TDDFT-MD 法によるナノ構造光吸収励起状態の解析。
 - (2) ナノ架橋構造の交流応答。
 - (3) 電界電子放射下の表面原子の挙動。
 - (4) DFT-NEGF 法によるナノ架橋構造の電子輸送と原子過程の解析。
- (1)と(2)については当初の予定通り研究を進めた。一方、計算手法の適用範囲と関連する実験との関係から、(3)と(4)については、(3)→導体電流と電界放射電流から原子が受ける力の計算、(4)→ナノチューブ光誘起電子輸送と励起子ダイナミクスの解析、として、研究の方向を少し変更した。

3. 研究の方法

- (1) 1次元ナノ構造の光吸収スペクトルの計算には、開発済みの TDDFT 法を用いた。一方、レーザー刺激分子解離と表面脱離の解析では、励起電子が原子に及ぼす力を計算する必要があるため、分子動力学法を組み込んだ TDDFT-MD 法のプログラム開発を行った。さらに、固体表面へのイオン散乱題ダイナミクスを調べるために、実空間 TDDFT-MD 法に加え、波数空間 (周期的境界条件) TDDFT-MD 法のプログラム開発も行った。
- (2) 分子架橋構造の交流アドミッタンスを計算するために散乱波動関数と線形応答の理論を組み合わせたものを用いた。カーボンナノチューブの交流アドミッタンスを NEGF 法を応用したものを使って数値解析した。
- (3) 電流が流れる CNT に吸着している原子に働く力は NEGF 法で、金属表面から電界電子放射しているときの表面吸着原子に働く力は DFT を使った散乱波動関数の方法 (リカージョン法) で、それぞれ計算した。

(4) 光照射 CNT に誘起される電流計算には NEGF 法を使った。一方、CNT 内の光励起子間相互作用は電子系に対する強束縛近似計算と Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) を組み合わせ解いた。なお、本研究課題では、DFT 計算を BSE に組み込む方法のプログラム開発はできなかった。

4. 研究成果

上記4つのテーマについて、研究成果をまとめる。(上記項目の順序は入れ替わる。)

(1) TDDFT-MD 法によるナノ構造光吸収励起状態の解析:

- ・1次元 Na 原子鎖の光吸収スペクトルを計算した結果、鎖長が長くなるとプラズマ励起による吸収が見られた。C 原子鎖には見られなかったことから、Na の自由電子的振る舞いがナノ構造にも残っていることがわかった。
- ・フェムト秒レーザーパルスで H_2 , N_2 , CH_4 分子に当てると、電気双極子遷移を生じる特徴的な振動数で、分子解離が起きることがわかった。 H_2 にレーザーを照射したときの解離・非解離がレーザー振動数と電場強度に強く依存していることがわかった。(図 1(a)) (b) から電気双極子遷移に対応する振動数に光吸収ピークがあることがわかるので、分子解離は電気双極子遷移が引き起こしていると結論した。[論文⑥]

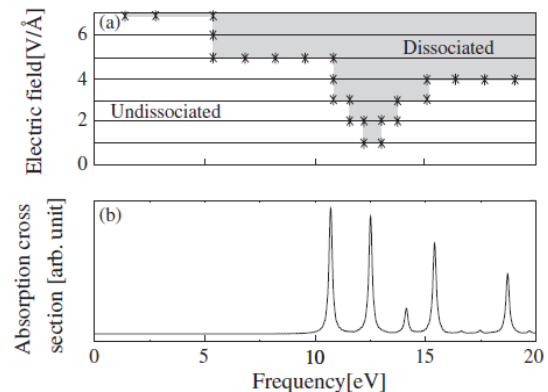


図 1. レーザーによる H_2 分子の解離条件. (a) 分子解離に対するレーザー振動数と強度の条件. (b) H_2 分子の光吸収スペクトル.

- ・グラフェンに吸着した水素と重水素にパルスレーザーを当てると、水素が重水素に比べて、弱い強度のレーザーで脱離することがわかった。レーザー照射後に水素と重水素が下地 C 原子と相互作用する時間が異なるために、このような同位体効果が生じたことがわかった。最近の関連した実験結果を説明している。[論文①]
- ・並行して開発してきた平面波基底 TDDFT-MD プログラムを使って、低速 Ar 多価イオンのグラフェンへの衝突シミュレーションを行

った結果、グラフェン表面原子構造変形がイオンの価数が大きく低速である程顕著であること、グラフェンから Ar への電子移動が瞬時にかつイオンの中性化がほぼ完全に起こることを見出した。

(2) ナノチューブ光誘起電子輸送と励起子ダイナミクスの解析:

・CNT スピン三重項励起子は発光しないとされてきたが、最近の実験で水素吸着 CNT からスピン三重項励起子の発光が報告された。この機構解明目的に Bethe-Salpeter 方程式を解くことによって水素吸着 CNT 励起子状態を解析した。その結果、吸着水素が sp³ 電子状態を誘起しスピン軌道相互作用を増大させることで光学禁制であったスピン三重項励起子が光学許容になることを明らかにした。本計算で得られた光吸収スペクトルは実験結果を見事に説明した。(図 2) [論文②]

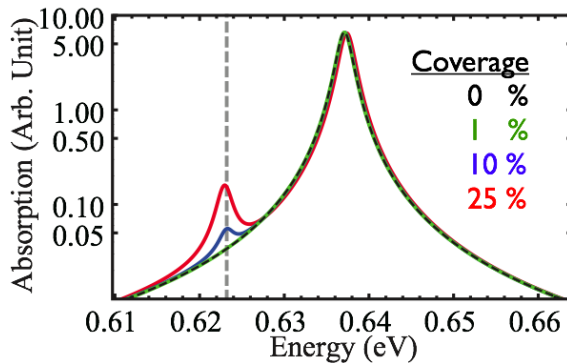


図 2. 水素吸着 (20, 0)CNT に現れるスピン三重項励起子光吸収.

・CNT に光照射して生成された複数の励起子がオージェ過程を伴って分解し、大きな電流となることを示した。この電流は、通常のバンド間電子正孔励起による電流よりも大きい。 [論文⑤]

・CNT に窒素をドーピングすると平坦バンドが形成され、光を照射することによって電気伝導度が著しく増大することがわかった。 [論文⑦]

(3) 導体電流と電界放射電流から原子が受ける力の計算:

・Na 表面に電界が印加されて電子放射が生じているときに表面 Na 原子に働く力を計算し、原子脱離の可能性を調べたところ、電界強度が 3.3 V/nm になると脱離した。これは、逆の方向の印加電界で蒸発する電界蒸発に比較して、一桁小さい電界強度で脱離していることを意味する。通常の電界電子放射の実験で、原子脱離が生じていることを理論的に明示したのは初めての研究である。 [論文⑨]

・原子 (B, C, N, O, F) が吸着している金属 (5, 5)CNT に電流を流すと、C, N, O, F は CNT

から離れる方向に力を受けるが、B だけは CNT により強く吸着する方向に力を受けることがわかった。この原因は、電荷移動 (電界効果) だけでなく電流による化学結合の変形 (電流効果) によるものであることがわかった。 [論文⑩]

(4) ナノ架橋構造の交流応答:

・単層 CNT の交流アドミッタンスを NEGF 法で解析したところ、その振る舞いは、CNT のカイラリティに強く依存すること、CNT が長くなると CNT の交流応答は等価回路に置き換えることができることを示した。 [論文④]

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件中 10 件抜粋)

- ① J. Haruyama, K. Watanabe; Isotope Effect on Hydrogen Desorption from Graphene Flake by Ab Initio Electron-Ion Dynamics Simulation, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 9, 1~5 (2011), 査読有。
- ② S. Konabe, K. Watanabe; Mechanism for Optical Activation of Dark Spin-Triplet excitons in Hydrogenated Single-Walled Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B 83, 04540711-1~4 (2011), 査読有。
- ③ S. Konabe, N. Onoda, K. Watanabe; Auger Ionization in Armchair-Edge Nanoribbons, Phys. Rev. B 82, 073402-1~4 (2010), 査読有。
- ④ T. Yamamoto, K. Sasaoka, S. Watanabe, K. Watanabe; Two chirality classes of ac quantum transport in metallic carbon nanotubes, Phys. Rev. B 81, 115448-1~6 (2010), 査読有。
- ⑤ S. Konabe, T. Yamamoto, K. Watanabe; Auger-Recombination Induced Photocurrents in Single Walled Carbon Nanotubes, Appl. Phys. Exp. 2, 092202-1~3 (2009), 査読有。
- ⑥ K. Taguchi, J. Haruyama, K. Watanabe; Laser-Driven Molecular Dissociation: Time-Dependent Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulations, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 094707-1~6 (2009), 査読有。
- ⑦ D. Hirai, T. Hayakawa, S. Konabe, K. Watanabe, T. Yamamoto; Photo-Assisted Electronic Transport in Impurity-Doped Carbon Nanotubes, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 08JB02 (4 pages)

- (2009), 査読有.
- ⑧ Y. Girard, T. Yamamoto, K. Watanabe; Spin-Dependent Electronic Transport Induced by Non-Magnetic Adatoms in Metallic Carbon Nanotubes, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 6, 157~160 (2008), 査読有.
- ⑨ M. Araidai, K. Watanabe, Ab Initio Calculation of Surface Atom Evaporation in Electron Field Emission, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 5, 106~109 (2007), 査読有.
- ⑩ Y. Girard, T. Yamamoto, K. Watanabe; Quantum Chemical Interpretation of Current-Induced Forces on Adatoms in Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. C 111, 12478~12482, (2007), 査読有.

[学会発表] (計 65 件中 5 件抜粋)

- ① 渡辺一之, イオン照射されたグラフェンの電子励起ダイナミクス, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 27 日, 新潟大学五十嵐キャンパス.
- ② C. Hu, Second-order nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory, The 13th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2010. 11. 2, POSCO International Center, POSTECH, Pohang, Korea.
- ③ K. Watanabe, Ab initio study on laser-driven molecular dissociation and desorption dynamics, The 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2009. 9. 24, Granada, Spain.
- ④ 小鍋哲, カーボンナノチューブにおける励起子の電場解離光電流の計算, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山, 岡山大学.
- ⑤ K. Watanabe, Electronic transport in graphitic nanostructures with structural defects under bias and gate voltages, The 4th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science, 2007. 9. 13., KIST, Seoul, Korea.

[図書] (計 2 件中 2 件)

- ① K. Watanabe, M. Araidai; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Carbon Nanotube and Related Field Emitters, 2010. (479 頁中 12 頁分担執筆).
- ② T. Yamamoto, K. Watanabe, S. Watanabe; Oxford University Press, Thermal transport of small systems in The

Oxford Handbook of NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. I, Basic Aspects (2010) 145-166, 分担執筆.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/~watlab>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 一之 (WATANABE KAZUYUKI)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号: 50221685

(2) 研究分担者

山本 貴博 (YAMAMOTO TAKAHIRO)

東京理科大学・工学部・講師

研究者番号: 30408695

(H19 年度)

(3) 連携研究者

小鍋 哲 (KONABE SATORU)

筑波大学・数理科学研究科・研究員

研究者番号: 40535506

(H20~H22 年度)