

平成 30 年 8 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17682

研究課題名(和文) van der Waals密度汎関数法の改良と分子吸着系への応用

研究課題名(英文) Improvement of the van der Waals density functional method and its application to molecular adsorption systems

研究代表者

濱本 雄治 (Hamamoto, Yuji)

大阪大学・工学研究科 ・助教

研究者番号：30584734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、van der Waals密度汎関数(vdW-DF)法に基づく第一原理計算手法の開発と、vdW相互作用が重要と考えられる表面吸着系の電子状態および表面構造の理論的解析を行った。まず効率的なアルゴリズムに基づくvdW-DFの実装を行い、Si(100)表面におけるベンゼン吸着構造を解析した結果、近年提案されたvdW汎関数はすべてtight-bridge構造を支持し、vdW補正を考慮した手法間の矛盾が解決されることが分かった。次にナフタレンを担持したグラフェンの鏡像状態の解析を行い、ナフタレン単分子層に誘起した鏡像状態とグラフェン由来の鏡像状態の混成状態が出現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this project we worked on the development of first principles calculation based on the van der Waals density functional (vdW-DF) method and its application to several surface systems where vdW interaction is considered to play an important role in the electronic and structural properties. We first implemented a self-consistent vdW-DF code based on an efficient algorithm, and investigated the adsorption structure of benzene on the Si(100) surface. Our results showed that recently-proposed vdW functionals all predict that benzene adsorbs on Si(100) in the tight-bridge structure, resolving discrepancy between the original vdW functionals and other vdW-corrected approaches. We next investigated the image-potential states (IPs) in naphthalene supported on graphene. Our results revealed that IPS-like states emerge on the naphthalene monolayer and interact with IPs of graphene, which results in hybrid image potential states with anisotropic effective mass.

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理計算 van der Waals相互作用 表面分子吸着

1. 研究開始当初の背景

密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算は、物質の電子状態や原子構造を解析する有力な計算手法として固体内部だけでなく物質の表面・界面まで様々な系に適用されてきた。一方、このような高い汎用性を可能にした局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)は、比較的長距離の原子間に働く van der Waals (vdW)相互作用の記述が困難なため、vdW 補正を導入する様々な手法が提案されてきた。特に量子多体系の理論に由来する vdW 密度汎関数法(vdW-DF)は、より高精度な vdW 相互作用の記述の可能性が期待されている (文献①)。その反面、vdW-DF で導入される非局所相関項は、系のサイズ N に対して計算コストが $O(N^2)$ で増大するため、これまで vdW-DF の適用は比較的小規模な系に限られていた。また vdW-DF では一般に原子間距離を過大評価する傾向があることも指摘されており、vdW 汎関数の改良の必要性も認識されるようになった。こうした背景のもと、近年 vdW-DF の計算コストを $O(N \log N)$ に低減する高効率なアルゴリズム (文献②) とともに、固体から希薄な系までシームレスな計算を可能にする高精度な vdW 汎関数 (文献③) が提案されており、vdW-DF の適用範囲は劇的に拡大しつつある。

2. 研究の目的

本研究課題では、近年発展の目覚ましい vdW-DF を用いて、vdW 相互作用の影響が重要と考えられる表面吸着系の電子状態および表面構造を解明することを目的として、以下の2つの系の理論的解析を行った。

(1) Si は典型的な半導体材料であり、分子吸着による表面電子状態への影響の理解は応用上重要であるが、固体表面特有の事情により分子の吸着構造の決定が困難な場合がある。その典型例が Si(100)表面におけるベンゼン吸着であり、1990年代から様々な吸着構造が提案されてきた。そのうち図1に示した(a) butterfly (BF)構造と(b) tight-bridge (TB)構造が最安定構造の候補と考えられているが、実験・理論ともに手法によって相反する結果が得られているのが現状である。理論的には、LDA や GGA の結果は TB を支持するのに対し、vdW-DF の結果は BF を支持する。一方、vdW 補正を考慮した別の計算手法は TB を支持するため、吸着構造の安定化に vdW 相互作用が重要であるか疑問が残る。そこで本研究では、最近提案された高精度な vdW 汎関数を採用し

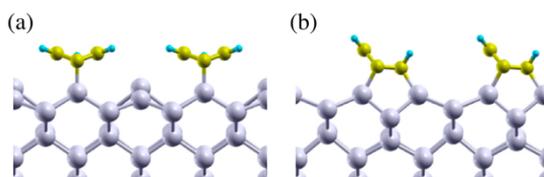


図1 Si(100)表面におけるベンゼン吸着構造：(a) butterfly (BF)、(b) tight-bridge (TB)。

た vdW-DF を用いて、吸着構造の安定性を再検討した。

(2) 単層の炭素シートからなるグラフェンは特異な電子的・構造的性質により様々な応用の可能性が検討されている。例えば、表面に有機分子を吸着させることで高効率な有機デバイスの実現が期待される。特に有機 LED では、非占有状態の電子構造がデバイス特性に重要な影響を及ぼす。近年、二電子光電子分光などの手法の進歩により、様々な有機-固体界面における非占有状態のバンド構造が実験的に観測されている。この非占有状態は有機分子の分子軌道と固体表面の電子状態に由来すると考えられるが、具体的な起源は未解明のままであった。有機-固体界面の電子状態の理論的研究を困難にする要因として、LDA や GGA では vdW 引力による有機分子の弱い物理吸着構造の決定が困難な点が挙げられる。そこで本研究では、ナフタレンを担持したグラフェンを例として、vdW-DF による分子吸着構造の決定とともに表面状態の理論的解析を行った。

3. 研究の方法

(1) 表面吸着系に vdW-DF を適用する準備として、まず第一原理計算コード STATE に効率的な vdW-DF のアルゴリズム (文献②) と高精度な vdW 汎関数 (文献③) を実装し、様々なテスト系に適用することでプログラムの確認を行った。次に、複数の vdW 汎関数を用いて Si(100)表面におけるベンゼン吸着構造である BF および TB の吸着エネルギーを計算し、汎関数依存性を調べた。さらに吸着エネルギーを分子と表面の変形エネルギー、分子間および分子-表面間の相互作用エネルギーに分離し、汎関数依存性の原因の解析を行った。

(2) 最近提案された rev-vdW-DF2 汎関数を用いて、まずグラフェン上におけるナフタレン吸着エネルギーの被覆率依存性および吸着角度依存性を調べ、吸着構造を決定した。得られた吸着構造を用いてバンド計算を行い、非占有状態の有効質量および波動関数を解析した。さらに非占有状態に対する走査型トンネル顕微鏡 (STM) のシミュレーションを行い、実験結果と比較した。

4. 研究成果

(1) Si(100)表面におけるベンゼンの吸着エネルギーを計算したところ、vdW-DF 初期の汎関数 vdW-DF1 および vdW-DF2 は BF を支持し、vdW-DF1 を用いた先行研究と定性的に一致する結果が得られた。一方、最近提案された汎関数 optPBE-vdW、optB88-vdW、optB86b-vdW および rev-vdW-DF2 は TB を支持することが分かった。より詳細な解析から、初期の vdW 汎関数は新しい vdW 汎関数と比較して、分子-表面間の相互作用エネルギーを小さめに、また分子の変形エネルギーを大きめに評価する傾向があり、これは前者の vdW 汎関数

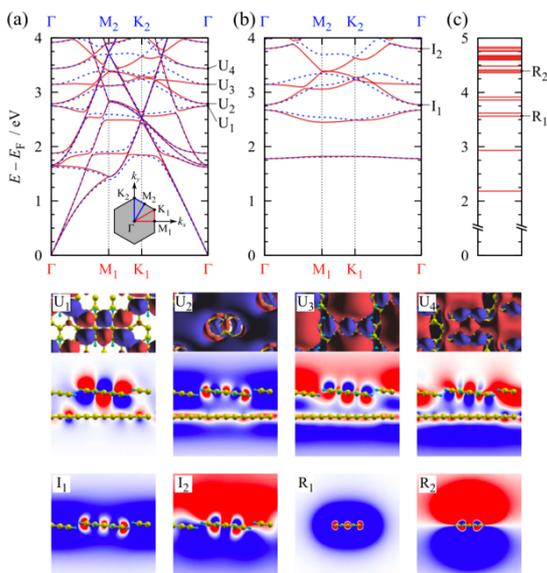


図2 上:(a) 吸着系と(b) ナフタレン単分子層のエネルギーバンドおよび(c)ナフタレンのエネルギー準位。下:非占有状態の波動関数。

による原子間距離の過大評価が原因と考えられる。これらの結果から、新しい汎関数を採用した vdW-DF は TB を支持し、LDA や GGA だけでなく vdW 補正を考慮した DFT-D 法および Tkatchenko-Scheffler 法、さらにはより高精度な EX+cRPA 法とも一致する結果を与え、吸着構造の安定性に関する計算手法間の矛盾が解決された。

(2) グラフェン上におけるナフタレン吸着エネルギーの解析から、ナフタレンは $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ 周期の単分子層を形成し、それぞれの分子はグラフェンに対して約 6° 傾いて吸着することが分かった。この結果はナフタレンを担持したグラファイトの STM 観測結果と一致する(文献④)。この吸着構造を用いたバンド計算の結果から、グラフェンの鏡像状態に類似した非占有状態が現れることが分かった(図2)。より詳細な解析から、この状態は分子間相互作用によりナフタレン単分子層表面に誘起した鏡像状態的な表面状態とグラフェン由来の鏡像状態の混成に由来することが分かった。この混成した鏡像状態はナフタレンの分子構造を反映してわずかに異方的な有効質量を示す。さらに STM シミュレーションから、この状態は以前の実験では分子軌道由来として解釈されていた状態と同様の楕円形のパターンを示すことが分かった。鏡像状態は表面の詳細によらず普遍的に出現するため、混成した鏡像状態という描像は様々な有機-固体界面に普遍的に出現すると考えられる。

<引用文献>

- ① M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, "Van der Waals Density Functional for General Geometries," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401-1-4 (2004)
- ② G. Román-Pérez and J. M. Soler, "Efficient

Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096102-1-4 (2009)

- ③ e.g. J Klimes, D. R. Bowler, and A. Michaelides, "Van der Waals density functionals applied to solids," *Phys. Rev. B* **83**, 195131-1-13 (2011); I. Hamada, "van der Waals density functional made accurate," *ibid.* **89**, 121103(R) (2014).
- ④ T. Yamada, Y. Takano, M. Isobe, K. Miyakubo, and T. Munakata, *Chem. Phys. Lett.* **546**, 136 (2012); T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato, and T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **118**, 1035 (2014)

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4件)

- ① S. A. Wella, H. Sawada, N. Kawaguchi, F. Muttaqien, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, and Y. Hamamoto, "Hybrid image potential states in molecular overlayers on graphene," *Phys. Rev. Materials* **1**, 061001(R)-1-5 (2017) (査読有)
- ② 濱本雄治, 稲垣耕司, 木崎栄年, 森川良忠, 濱田幾太郎, 「密度汎関数理論を用いた触媒反応の研究—van der Waals 密度汎関数を中心に—」, 固体物理〈第一原理からの物性シミュレーション〉特集号、52 巻、2017、53(627)-61(635) (査読有)
- ③ I. Hamada, Y. Hamamoto, and Y. Morikawa, "Image potential states from the van der Waals density functional," *J. Chem. Phys.* **147**, 2017, 044708-1-5 (査読有)
- ④ Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, "Self-consistent van der Waals density functional study of benzene adsorption on Si(100)," *Phys. Rev. B* **93**, 2016, 245440-1-9 (査読有)

[学会発表] (計6件)

- ① 濱本雄治, 澤田寛之, S. A. Wella, 稲垣耕司, 濱田幾太郎, 森川良忠, 「van der Waals 密度汎関数法による鉛フタロシアニン-グラフェン界面の鏡像状態の理論的研究」, 日本物理学会第73回年次大会、2018年3月、東京理科大(口頭)
- ② 濱本雄治, S. A. Wella, 澤田寛之, 川口奈々, F. Muttaqien, 稲垣耕司, 濱田幾太郎, 森川良忠, 「ナフタレンを担持したグラフェンの鏡像状態の理論的研究」, 日本物理学会秋季大会、2017年9月、岩手大(口頭)
- ③ Y. Hamamoto, S. A. Wella, H. Sawada, N. Kawaguchi, F. Muttaqien, I. Hamada, K. Inagaki and Y. Morikawa, "Interlayer states induced by image potential states in naphthalene on graphene," 33rd European Conference on

Surface Science, August 2017, Szeged, Hungary (口頭)

- ④ 濱本雄治, S. A. Wella, 澤田寛之, 川口奈々, F. Muttaqien, 濱田幾太郎, 稲垣耕司, 森川良忠, 「van der Waals 密度汎関数法による有機-固体界面の鏡像状態の研究」, 計算物質科学の今と未来, 2017年4月, 東大物性研 (口頭, 招待講演)
- ⑤ Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “Benzene adsorption on Si(100) revisited: van der Waals density functional study,” Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-, January 2017, Kyoto, Japan (ポスター)
- ⑥ H. Sawada, S. A. Wella, Y. Hamamoto, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “Image potential states of lead phthalocyanine on graphene from first principles,” Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-, January 2017, Kyoto, Japan (口頭)
- ⑦ S. A. Wella, N. Kawaguchi, H. Sawada, F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada and Y. Morikawa, “Naphthalene Adsorption on Graphene: van der Waals Density Functional Study,” 32nd European Conference on Surface Science, August 2016, Grenoble, France (口頭)
- ⑧ S. A. Wella, N. Kawaguchi, F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Study of Naphthalene Adsorption on Graphene: van der Waals Density Functional Theory,” 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月, 東北学院大 (口頭)

(4)研究協力者
なし

[図書] (計0件)

[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

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

濱本 雄治 (Hamamoto, Yuji)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号 : 30584734

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし