

密度汎関数計算によるカーボンナノチューブに吸着された金属クラスターの電子状態に関する研究

(北陸先端大院・知識) ○杉山 歩, Dam Hieu Chi

【序】

金属原子は凝集し金属クラスターを形成すると電子状態は劇的に変化させ、金属独自の活性を現わす。近年、カーボンナノチューブ(CNT)上に超微細金属クラスターが形成されることが発見された。CNTは伝導性を持つことから金属代替材料と期待されるが、CNTを新材料少として使用するためにはオーミック抵抗の低減が不可避な問題となっている為、その電気特性に関する理論的研究は興味深い。我々は密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算により(5,5)CNT上に吸着されたPtからCNTへの電荷移動の移動を確認した[1]。一方、ナノスケール材料の電気特性、特に電気伝導率に対する理論的研究は今後の材料設計への利用も期待され意義深い。近年、DFT計算と非平衡グリーン関数法を用いた計算手法により、ベンゼン系及びCNTの伝導特性に対する計算が行われた[2,3]。これらの研究により、電極と分子界面の結合構造、CNTの構造欠損が伝導率に与える影響についての考察がなされた。

本研究では上述[2,3]の手法を用いDFT法及び非平衡グリーン関数法により、金属クラスターを吸着したCNTの伝導特性に対する研究を行う。電極にはアルミニウム及びCNTを使用し、電極とCNTの界面の構造による伝道特性の変化と安定構造について議論する。また、金属クラスターのサイズ、分布量等を変化させ、カーボンナノチューブの電子状態・電導性・力学的性質の変化に与える影響に対する考察を行う。

【計算方法】

電極間の伝導率の計算はグリーン関数を用いて計算を行う。電極は軸方向には無限に長く存在するものと仮定し、電極間のCNTを含めた系のハミルトニアンを下記のように定義する。

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{LC} & 0 \\ H_{CL} & H_C & H_{CR} \\ 0 & H_{RC} & H_R \end{pmatrix}$$

ここで、 H_L, H_C, H_R はそれぞれ左電極、CNT右電極を表し、 $H_{CL}, H_{CR}, H_{LC}, H_{RC}$ はCNTと電極との相互作用を表す。このとき、CNTのグリーン関数は下式により計算される。

$$G_C(z) = [zS_C - H_C - \Sigma_L(z) - \Sigma_R(z)]^{-1} \quad \Sigma_{L,R}(z) = (zS_{CL,R} - H_{CL,R})G_{L,R}(z)(zS_{L,RC} - H_{L,RC})$$

ここで、 $G_{L,R}(z)$ は電極の表面グリーン関数で下式により与えられる。

$$G_{L,R}(z) = (zS_{L,R} - H_{L,R})^{-1}$$

上述のグリーン関数により状態密度及び伝導率 $T(E)$ は、

$$\text{DOS} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_C^<(E) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu} dE \text{Im}[G_C^r(E)]$$

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L(E)G_C^r(E)\Gamma_R(E)G_C^a(E)] = \text{Im}\Gamma_L(E)G_C^r(E)\Gamma_R(E)G_C^a(E)$$

となる。ここで、 $\Gamma_{L,R}(E) = i(\Sigma_{L,R}^r(E) - \Sigma_{L,R}^a(E))$ とする。

【計算モデル】

本計算は Openmx3.2[4]を使用し、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算を行った。交換相関項には一般化された密度勾配近似(GGA)による PBE 汎関数を採用し、核と荷電子との相互作用の記述には Semicore 擬ポテンシャル及び Troullier-Martine 擬ポテンシャルを用いた。Al/CNT/Al 構造は Al-CNT-Al が直線となる Linear 構造を採用した(図1)。CNT 構造についても同様に 240 原子からなる(5,5)CNT を3分割した構造(図2)の中心部分について伝導計算を行った。また、構造安定性と界面の結合構造との関連を考察するため Al-(5,5)上の炭素の吸着について図3に示す三つのモデル計算を行った。

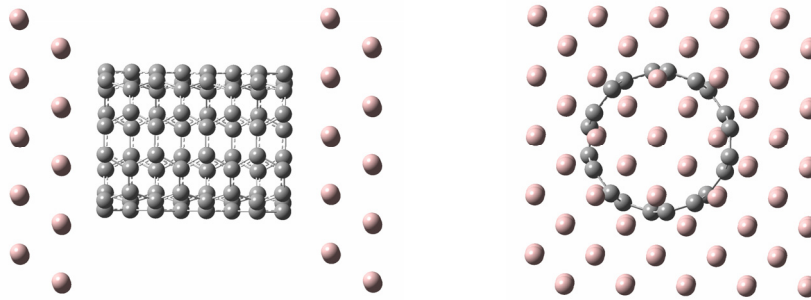


図1. Al(5x5)-CNT-Al(5x5)構造

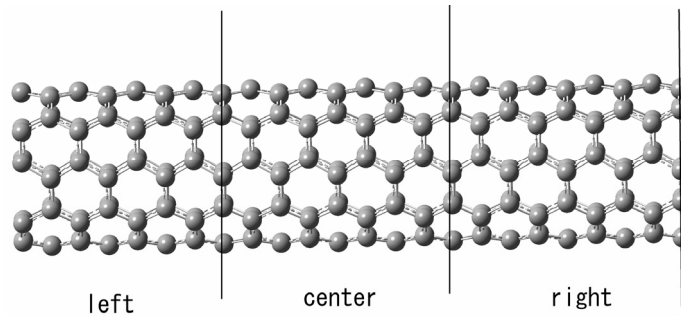


図2 CNT 構造: 電極パート(left, right)及び伝導計算パート(center)

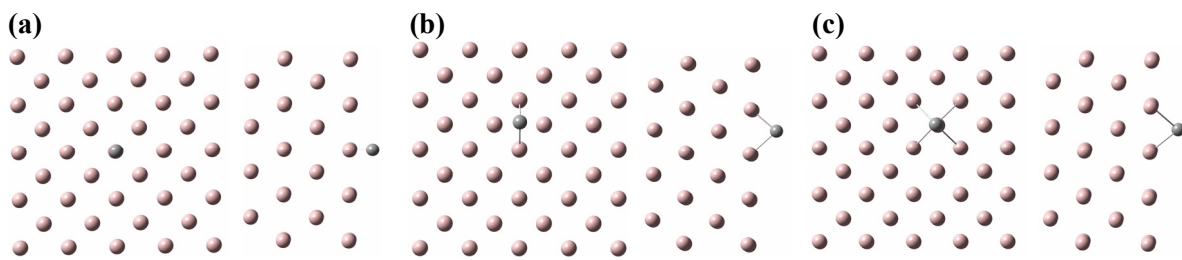


図3. Al(5x5)表面上の炭素吸着構造 (a):on-site, (b):bridge, (c):hole

References

- [1] Dam Hieu Chi, Nguyen Thanh Cuong, Nguyen Anh Tuan, Yong-Tae Kim, Ho Tu Bao, Tadaoki Mitani, Taisuke Ozaki, Hidemi Nagao, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 213 (2006).
- [2] Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, Kenji Hirose, *Physica E.* **29**, 551 (2005).
- [3] Hisashi Kondo, Hiori Kino, Jun Nara, Taisuke Ozaki, Takahisa Ohno, *Phys. Rev. B.* **73**, 235323 (2006).
- [4] Taisuke Ozaki, *Phys. Rev. B.* **67**, 155108, (2003).