

2P104

LiCoO₂ クラスタに対する局所電気伝導率を用いた物性解析

(京大院工*) ○田川啓太郎*, 瀬波 大士*, 立花 明知*

Analysis of physical properties of LiCoO₂ cluster by local electric conductivity

(Kyoto Univ.*) ○Keitaro Tagawa*, Masato Senami*, Akitomo Tachibana*

【序】 我々は場の理論であるRigged QED¹に基づいた物体内部の局所的電気伝導特性の解析方法の確立を目指している。特に本研究では第一原理計算を用いて、局所密度量の1つである局所電気伝導率によって、LiCoO₂ クラスタの物性解析を行う。

【理論】 場の量子論において、電流は次式(1)で定義される。

$$\hat{j}(\vec{r}) = \frac{Z_e e}{2m_e} [-i\hbar \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla} \hat{\Psi}(\vec{r}) - \frac{Z_e e}{c} \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{A} \hat{\Psi}(\vec{r}) + h.c.]. \quad (1)$$

Rigged QEDに基づく、外部、内部電場に対する局所電気伝導率テンソル $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$, $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ は次式(2)で定義される。

$$\hat{j}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r}) \hat{D}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r}) \hat{E}(\vec{r}). \quad (2)$$

ここで $\hat{D}(\vec{r})$ は外部電場、 $\hat{E}(\vec{r})$ は内部電場である。

電流を正しく表現するには重要なことがいくつかある。我々は特に「thermalization」と「対象系と電極等外部系との接続」の問題に取り組んでいる。電流 \hat{j}^i は、横波成分 \hat{j}_T^i と縦波成分 \hat{j}_L^i から $\hat{j}^i = \hat{j}_L^i + \hat{j}_T^i$ のように表され、縦波成分は \hat{A}^0 に依存し、全電流は \hat{A}^i に依存している。したがって、QEDにおける正しい電流には \hat{A}^μ の正しい記述が重要になる。QEDにおける正しい \hat{A}^μ を得る為にはthermalizationを行う必要があるが、現在のthermalizationの計算方法では現実的な時間でthermalization計算が完了できず、背景にあるLorentz共変性を十分に反映した光子場を用意できないという問題がある。そのような \hat{A}^μ を用いて計算すると、 \hat{j}_L^i が \hat{j}^i に含まれず矛盾した結果しか得られない。そこで我々はthermalization計算手法の改善に取り組んでいるところである。

また対象系と電極等外部系との接続は、実際の電気伝導特性を大きく左右する。そのため、この接続を正しく表現することは正確な物性予測には不可欠である。これまでには非平衡グリーン関数法などによる取扱いが広く用いられている。我々は系Aと外部系Mを統一的に取り扱う手法¹に基づいての解析を目指している。

しかし、電流を場の理論の立場から正しく記述しようという我々の試みは大変な作業であり、まだ十分に実現できていない。本研究ではこれらに対する基礎固めとして、局所電気伝導率のおおまかな量や外部系との接続の物理を把握するために、我々の研究室で開発した量子力学に基づいて電気伝導状態を表現する計算方法²も用いた。この方法では、次式(3)に従って電極の自己エネルギーを摂動として取り入れる。

$$H^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma(E) \omega(E) dE, \quad (3)$$

$$\Sigma(E) = (\Sigma_L(E) + \Sigma_R^\dagger(E))(1 - f_L(E))f_R(E) + (\Sigma_L^\dagger(E) + \Sigma_R(E))(1 - f_R(E))f_L(E). \quad (4)$$

ここで $\omega(E)$ は電子の状態密度、 $\Sigma_L(E)$, $\Sigma_R(E)$ はそれぞれ左と右の電極の自己エネルギー、 $f_L(E)$, $f_R(E)$ はそれぞれ左と右の電極のFermi-Dirac分布関数である。自己エネルギーは非エルミートであるため、この摂動ハミルトニアン全体も非エルミートである。したがって本研究では、非エルミートな摂動に対して拡張されたCoupled Perturbed Hartree-Fock方程式²を用いて、電子状態を計算した。

また我々は以前の研究で、ベクトルポテンシャルの効果は、小さな電流密度の系に対する量子力学に基づいた波束については無視して良いことを示した³。したがって、これらの効果は系内の散逸や磁場の効果の記述に不可欠であるが、今回はベクトルポテンシャルの効果は無視して研究を行う。

【モデルと計算条件】 本研究の目的は局所的な物性量によって解析が可能であることを示すことである。実際にリチウムイオン電池の電極として使用される状況を再現できるほど大きなクラスターモデルをいきなり使用することは現実的ではなく、計算コストの小さいモデルを使用し、様々な解析を通じた確認作業を繰り返しながら大きなモデルへと拡張していくことが重要と考える。そこで本研究では図1のLiCoO₂クラスターをモデルとして用いた。このクラスターモデルは周期的境界条件の下で構造最適化されたLiCoO₂の結晶構造から取り出したものである。

基底関数には6-31Gを採用した。また、クラスター両端のそれぞれのLi原子のp_z軌道が電極との結合に寄与するとし、バイアス電圧はz方向に0.50Vとした。

また $\vec{\sigma}_{\text{ext},ij}(\vec{r})$ は(5)式に基づいて計算した。 ΔD は $1.72 \times 10^{-7} \text{ V/m}$ とした。

$$\vec{\sigma}_{\text{ext},ij}(\vec{r}) = \frac{j_i(\vec{r}; D_j + \Delta D) - j_i(\vec{r}; D_j - \Delta D)}{2\Delta D} \quad (5)$$

【結果】 図2に様々な平面での局所電気伝導率のzz成分の分布を示す。どの平面においても負の値を示している部分が多く、電気伝導状態として良い電子状態が得られているとは言い難い。これは結晶から取り出した図1のクラスターモデルが電気伝導特性解析にとって良い構造ではなかったためと推測される。これは、このモデル中のダングリングボンドの存在がバルクとかけ離れた特性を示すとともに、このモデルそのものが不安定であるかもしれず、それにより良い電気伝導状態が得られなかったのかもしれない。

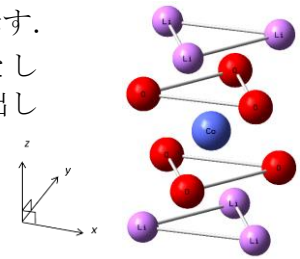


図1. LiCoO₂クラスター

当日の発表では大きさや方向の異なるモデル、大きな基底関数を採用したモデルに対しての計算結果も示し、これらの比較を行いながらLiCoO₂の電気伝導特性について報告する予定である。

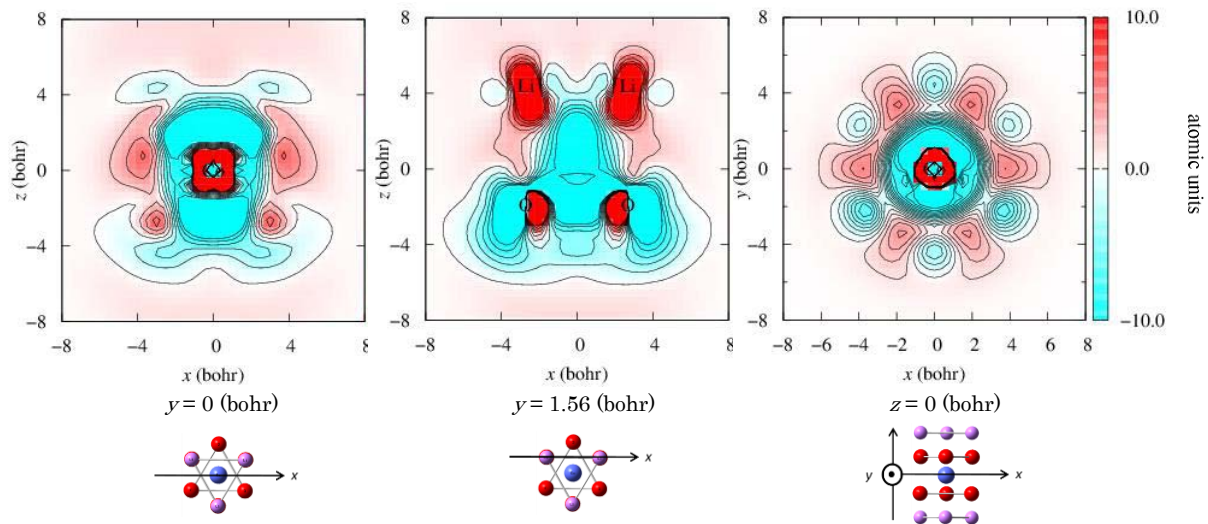


図2. 様々な平面での局所電気伝導率の分布

文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [2] Y. Ikeda, M. Senami, A. Tachibana, J. Phys.:Conf. Ser. 454, 012053 (2012); Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 38[3], 397 (2013).
- [3] M. Senami, Y. Ikeda, A. Fukushima, and A. Tachibana: Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 115002 (2010).