

アルミニウムナノワイヤの電気伝導における化学結合の理論的研究

¹京大院工

○松永隼治¹, 瀬波大士¹

Theoretical study of chemical bond of aluminum nanowire in electrical conduction

○Shunji Matsunaga¹, Masato Senami¹

¹ *Department of Micro Engineering, Kyoto University, Japan*

【Abstract】

We have studied the nature of chemical bonds by the electronic stress tensor density and the electronic kinetic energy density which are local physical quantities of rigged quantum electrodynamics (Rigged QED) theory. In this work, we study the chemical bonds of aluminum nanowire, which is a good hydrogen storage material, by calculating the local physical quantities. In addition, we also focus on the effect of electronic current on the chemical bonds, especially Al-H bonds. In a previous work by our group, we calculated the electronic structure of aluminum clusters under the existence of the electronic current, but there were some problems because the effect of electrodes were not considered properly. In this work, we calculate the electronic states more correctly by the calculation based on non-equilibrium Green's function method.

【序】

これまで我々は Rigged QED[1]の局所物理量である電子ストレステンソル密度や運動エネルギー密度を用いて化学結合に関する研究を行ってきた。本研究では水素貯蔵材料として期待されているアルミニウムナノワイヤを計算対象として、密度汎関数法を用いた電子状態計算を行い、局所物理量を計算する。特に水素貯蔵材料が抱える水素の吸着、脱着の問題に着目して、アルミニウムと水素の化学結合性について議論する。さらに電流による水素の吸着、脱着の制御という観点から電気伝導における計算も行い、電流が化学結合性に及ぼす影響について考察する。

先行研究[2]にてアルミニウムクラスターを対象に電流存在下の電子状態が計算されているが、以前のプログラムはクラスターを対象としていたこともあり、電極との接合の効果を取り入れられていなかった。さらには電流が流れた場合の効果を調べるために、たとえ絶縁体であろうとも、必ず電流が流れる仕様になっていた。このような問題点があったため、本研究では非平衡グリーン関数 (NEGF) 法に基づいた計算で電極の効果を調べなおすことで、電流存在下の電子状態をより正確に計算する。

【理論・計算方法】

電子ストレステンソル密度 τ_e^{skl} は電子ストレステンソル密度演算子に対し、非相対論的近似を適用し、静電ハミルトニアン¹の定常状態で期待値をとることで次のように書ける。

$$\tau_e^{SkL}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \cdot \sum_i v_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right].$$

ここで $\psi_i(\vec{r})$ は自然軌道を、 v_i は占有数を表す。 τ_e^{SkL} を対角化して得られる3つの固有値 τ_e^{Sii} ($i = 1, 2, 3$) ($\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$) および固有ベクトルによって金属結合性や共有結合性を特徴付けることができる。

運動エネルギー密度 n_{Te} は運動エネルギー密度演算子を静電ハミルトニアン H_0 の定常状態で期待値をとることによって得られ、以下のように定義される。

$$n_{Te}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i v_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r})].$$

n_{Te} は正と負の両方の値をとり得る物理量である。正負の境界面は Electronic interface と呼ばれ、原子や分子の表面を定義することができる。

また、電子ストレステンソル密度 τ_e^{SkL} から導かれるエネルギー密度 ϵ_{τ}^S と、 τ_e^{SkL} の発散である電子テンション密度 τ^{Sk} から結合次数 b_e が定義される。結合次数 b_e は $\tau_e^{Sk} = 0$ となるラグランジュ点におけるエネルギー密度を水素分子のエネルギー密度で規格化することで定義される[3]。

計算対象をアルミニウムナノワイヤとし、先行研究[4]と同じモデルを使用した。電子状態計算はプログラムパッケージ OpenMX[5]を使用し、局所物理量の計算はプログラムパッケージ QEDynamics[6]を使用した。

【結果・考察】

Al-H 間の結合軸上における、ゼロバイアスでのエネルギー密度 $\epsilon_{\tau 0}^S$ に対するバイアス電圧印加時のエネルギー密度 $\epsilon_{\tau V}^S$ の比を図1に示す。結合軸上のエネルギー密度の変化を調べることで結合次数の変化がわかる。図よりバイアス電圧が増加するにしたがって、Al と H 間の結合次数が減少し、結合が弱まっていく様子を読み取れる。しかし、その変化は $\epsilon_{\tau 0}^S$ の1%にも満たず、少なくとも 0.5V 程度の電圧では化学結合に与える影響は小さいと言える。

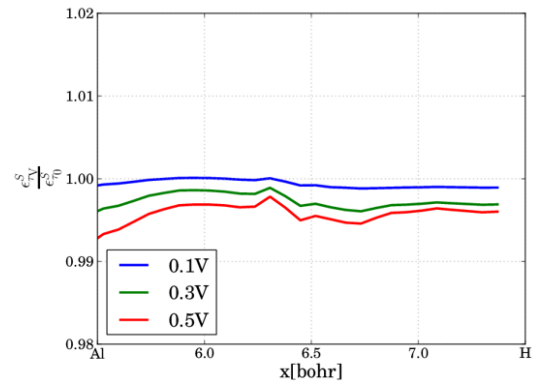


Fig. 1. The ratio of energy density on the bond axis between Al and H.

【参考文献】

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. 115, 3497 (2001).
- [2] K. Ichikawa, Y. Ikeda, R. Terashima, A. Tachibana, Materials Science Forum Vols. 706-709, pp 1539-1544(2012).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model. 13, 651 (2007).
- [4] A. Fukushima, K. Doi, M. Senami, and A. Tachibana, J. Power Source. 184, 60 (2008).
- [5] T. Ozaki et al., OpenMX package, <http://www.openmx-square.org/>.
- [6] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <https://github.com/mfukudaQED/QEDalpha>.