総説

ナノカーボンの電子状態計算入門

齋藤理一郎*

(平成15年4月8日受理, 平成15年4月14日採択)

Introduction to Electronic Structure Calculation of Nano-Carbon

Riichiro Saito*

We introduce some calculation methods for structure and electronic structure of various carbon materials. Some experimental spectra of Raman spectroscopy, infrared absorption, STS and STM can be directly compared with the calculated results.

KEYWORDS : Nano-carbon, Structural optimization, Linux, Mopac, Gaussian, Tersoff potential, Density of states

1. 序 論

1.1 本稿のねらい

計算機の進歩とともに、実験と理論の間の垣根が日をおうごとに低くなってきた。理論は、実験に精通していなければ計算ができない。また実験をやりながら計算を行い、その場で考察する時代がきたといえる。

とはいっても現実はそのたやすくはない。計算を理論家に頼むにはちょっと気が重いの、なかなかやってくれない。そうかといって自分で計算するのも大変そうだと、考えている方は多いのではないかと。簡単に計算できたらなあ、という希望にお答えするのが本稿のねらいである。もちろん対象を無節操に広げるのは適当ではない。具体的な本稿の内容を以下に限定する。

- (1) 学部4年生が1年間、卒業研究で理論計算をしてできること(大学院修士なら半年、博士なら1~2カ月ぐらい)。
- (2) 必要な機材がパソコンぐらいであり、基本的に無償のソフトウェアを使うこと(有償のソフトウェアでなければできないものは、その都度注を入れる)。入手方法も含め、すべて自分でできること。
- (3) 計算結果をどういうふうに使うべきであるか? を判断できること。

もちろん本当に計算をする場合には何らかのアドバイスが必要であるが、それは非常に些細なことであり、質問には個別にお答えしたい。理論計算を使うことが、理論計算を理解する最良の方法であると思っている。

1.2 理論計算の必要性

従来、炭素材料はマクロな視点でとらえられていた。形状や表面積、欠陥とか計算で実験をシミュレーションすることはできるが、電子状態との関連を議論することは稀であった。

しかし最近のナノカーボンの世界は、扱っている原子数が100~1000程度であり、分子の形に直接関係した特異な物性が、分子の電子状態から説明できる。理論計算によって新規現象に対する新しい知見を得たり、実験に対して指針を与えることが普通である。理論が実験に非常に接近した世界といえる。したがって実験だけ、計算だけ、ではこのおもしろいナノの世界を開拓できない。

電子状態計算は本来、理論家の仕事であった。ところが計算機が進歩したおかげで、原子数が100~1000程度のナノメートルの大きさの炭素物質を、パソコンでも十分計算できるようになった。ソフトウェアもインターネットを通じて手に入れることができる。

問題は考える形の種類が指数関数的に増えたので、理論家だけでは実験のすべてを説明するだけの時間がなくなったことである。また現象をいち早く理解し実験の研究スピードをあげるためには、どうしても身近なところに計算する人間(環境)が必要であることである。理論計算をすることによって、実験に新しいアイデアをもたらすことが常に実験の現場で行われなければならないと考えている。

2. 計算するのに必要なもの

まず実際にやってみようという人のため、何が必要かを書

* Corresponding Author, E-mail: saito-win@cmpt.phys.tohoku.ac.jp
 東北大学大学院理学研究科物理学専攻, CREST JST : 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉
 Department of Physics, Tohoku University and CREST JST : Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

く。少しコンピュータ用語が多いので、単に読んでいる方は次の章に飛んでも差し支えない。

2.1 パソコンとLinux

計算をする場合には、まずパソコンが必要である。性能は計算時間との兼ね合いなので、新規購入する必要はない。簡単な計算結果を得てから、新しい機械を購入すべきである。すべて『何かがないからできない』ということはない。あるものでまず工夫することは、どんな場合にでも教育的である。

多くの無償のソフトウェアは、ソースコード（プログラム言語で書かれたもの）で与えられる。実行させるにはコンパイラ（ソースコードを機械語に変換するもの）、ライブラリー（行列計算など数学的な演算をするできあいのプログラム集）を調達すればよい。このソフトウェアを適当なOS（オペレーティングシステム、計算機を動かす基本ソフト。WindowsもOSの1つ）上で動かす。

無償ソフトウェアではOSとしてLinuxが便利である。Windowsパソコンとしても使う場合にはハードディスクの一部分（3GB以上）をLinux用に確保し、起動時にOSを選択して使う（partitionを切り直す有償のソフトウェアとしてはpartition magicがある。無償でもfips.exeなどがLinuxにある）。LinuxのOSのインストールは自動化されている。さらにOS自体もネットワーク上から無償でダウンロードできる。代表的なLinuxの種類としてRed Hat、Vineがある。これらは、ネットワーク上の検索エンジンを使えばみつかる。

あえてここで関連Webサイトを示さないのは、情報が古くなってその都度訂正しなければならないことを恐れるからである。検索で探すことによって新たな発見もあるので、情報をうまく取り込むことを期待したい。

2.2 コンパイラ、ライブラリー

プログラムを作る場合には、プログラム言語のコンパイラが必要である。代表的なプログラム言語としてFortran言語、C言語があるが、Linuxの場合には、それぞれg77、gccという無償のコンパイラが用意されている。また大学の研究機関であれば、インテルが同社のCPU（中央演算装置）の最大の性能を引き出すように作ったコンパイラとそのマニュアルが無償で手に入る。インテルのコンパイラの効果は、無視できないほど大きいので導入を勧めるが、多くの無償のソフトウェアはgccなどを使うことが前提になっているので、コンパイラの固有な部分の（内部関数呼び出しなどの）ソースコードを一部変更する作業が必要になる。

いろいろな『だんどり』が必要な設定作業では、手順が重要である。事前に設定を細かく考えれば動作環境は快適になるが、最終的に動くまでに時間がかかる。努力しても結局使わないことも考えられる。まずは動かすことを最優先にして、改善すべきことは動いた後にできるようにメモしておくといよい。将来のために設定記録をコンピュータ上に残しながら進めるのが必須である。計算が繰り返し利用されるようになったら、

速く容易に処理するための動作環境を整備すべきである。

プログラムで使う行列計算、関数計算のためのライブラリーは、自分で作る必要はない。Lapackと呼ばれる線形計算用ライブラリーがソースから無償で提供されている。多くの利用者がいて実績があるのでお勧めする。Lapackを動かすにはBrasという基本ライブラリーも同時に必要である。丸善から『LAPACK利用の手引き』（小国力訳）という本が出ている。

2.3 グラフィック

XY形式の二次元のグラフを書くのであれば、Linux上で動く無償のxmgrace（またはxmgr）をお勧めする。われわれの研究グループはこの10年、これを用いて論文の図を書いている。三次元のグラフはWindows上では多くあるのでそれを使うのがよい。ただし有償である。もしこれもLinux上で行うのならMESAと呼ばれるOpenGL互換の無償のライブラリーで自作できる。インストールしてデモプログラムを動かせば、機能を知ることができる。しかしMESAを使うには、熟練が必要である。簡単な図を書く場合、昔はBasicを使っていた。現在はVisual系のC言語やBasic、またTcl/Tk言語が容易である。実験装置、計算を駆動させるパネルなどを作るときに大変重宝する。

3. 実際の計算

計算機環境がそろったところで、何か実際に計算をしたいところである。プログラムを書くのは大変なので、まずはできあいのソフトウェアを使ってみるのがよいと思われる。しかしグラフィットは若干特殊であり、できあい計算での再現が難しい問題がある。炭素特有の問題については後半に述べる。

3.1 構造最適化の手法

電子状態計算や物理化学的な諸量は、最安定な構造で計算する必要がある。構造最適化とは、与えられた分子構造を最安定な（最も全エネルギーの小さい）構造にすることである。分子の場合には、一般に量子化学計算と呼ばれるプログラムで構造最適化を実行する。この場合、ハートリーフォック計算（HF）を行い、計算した分子の全エネルギーが最小になるように原子の位置を少しずつ動かすものである。電子状態も同時に求まる。

この場合、原子間のポテンシャルを、実在する分子の結果を再現するように経験的に与えてHF計算を行う半経験的手法と、非経験的に定めるab initio（アブ・イニシオ）計算がある。前者で有名なのがMopacであり、後者で有名なのがGaussian98（Gaussian03が最新）である。

Mopacはver.7までは、無償ソフトウェアであり、その後は有償のソフトウェアである。有償のソフトウェアはWindows上でも動き、可視化（WinMopac）されてかなり使いやすくなっている（Fig.1 (a) 参照）。無償でも可視化されたものがインターネット上で公開されている（mopacで検索をかけると出

Fig.1 (a) WinMopac (mopac) and (b) GaussView (Gaussian98). The quantum chemistry calculations can be done by designing a molecule on the screen of PC. Some physical properties can be calculated by specifying keywords in the panel.

てくる)。筆者は利用していないが試したことはある。半経験的手法は、最外殻の電子のみ扱うので計算時間が非経験的な計算に比べて短く簡単である。Mopacに関しては、『分子軌道法MOPACガイドブック』(平野恒夫、田辺和俊編、海文堂)の参考書があり、独習できる。

Mopacの計算では満足いかなないのであれば、Gaussian98などガウス型軌道を用いたab initio計算をお勧めする。基本的に有償でありマニュアルもある。多くの計算機センターにあるので利用するのが簡単である。

Linux上の実行ファイルのサイトライセンス(学内で自由に利用)を共同で購入するなら実用価値がある。GaussViewなどの画面上で処理するものは操作が簡単なので、学生実験の項目として導入できる(Fig.1 (b) 参照)。Gaussian98でも、パラメーターを選ぶことで半経験的計算も行うことができる。さまざまな計算機能があるので、使いなれるまで時間がかかるが、結果に再現性がある点で利用価値が高い。

もちろんWinMopacやGaussViewの可視部分がなくても実行には問題ない。実際、なれてくると分子構造はxmol, xmmと呼ばれる無償のソフトウェアで確認して直接実行プログラムを動かす。このほうが若干であるがインターフェース部分を介さないで速度が速い。

3.2 構造最適化で得られるもの

Mopacは、構造最適化した原子間の距離や結合角などの構造パラメータをよく再現する。不純物や端がある場合の原子クラスターなどの欠陥の状態を、定量的にみることができる。Gaussianは、どのような基底関数(計算に用いるガウス型関数の集まり)を選ぶかによって精度が異なる。一般に変分計算であるので、基底関数の数を増やすと結果はよくなる。計算時間も増えるのでまずは簡単なものから試すのがよい。

いずれの場合にでも、結果の値を無批判に使ってはならない。結果が妥当であるか、既知の実験値と比べ判断する必要がある。また、よくわかっている分子を比較のため計算することが必須である。実験で対照実験が必要のように、計算にも必ず対照計算が必要である。さらに実験値から系統的なずれがある場合には、計算結果を補正して使うことも場合によって必要である。

3.3 グラファイトの面間隔

量子化学計算は多くの分子で利用でき完成度が高い。しかしグラファイトでは、グラファイトの面間隔(3.5Å)を再現することはできない問題点がある。3.5Åという距離は、イオン結合のような静電的な力では十分到達する距離であるが、共有結合のような波動関数の広がりによる力に対しては長すぎる。

経験的にグラファイトの面間隔を再現する炭素間ポテンシャルとして、(6, 12) van der Waalsポテンシャル

$$U(R) = 4\epsilon \left\{ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

が使われる。ここで、Luによる^{1), 2)}パラメータ $\sigma = 3.407$ [Å], $\epsilon = 2.968$ [meV]を用いると、グラファイト結晶(AB stacking)におけるの面間隔3.354 [Å], そして弾性率 $C_{33} = 4.08$ [GPa]を再現する。

このポテンシャルの計算は、 $1/r^6$ で急速に減少するが、計算の速度を上げるために17.5Å以上の距離に対してはポテンシャルを0にしている(カットオフという)。このカットオフ長はグラファイト層5層分になる。ABスタッキング構造をとって層の数を1層ずつ増やしていくと、層間の間隔が3.45Åから3.35Åに単調に減少する。実験事実をよく再現するポテンシャルといえる。

3.4 Tersoffポテンシャル

van der Waalsポテンシャルを計算に入れるためには、自分で構造を最適化するプログラムを作る必要がある。炭素の sp^3 , sp^2 の共有結合を再現する炭素原子間ポテンシャルとして、Tersoffポテンシャルが知られている^{3), 4)}。このポテンシャル

は結合角に関連する3体のポテンシャルを巧妙に原子間の2体のポテンシャルに組み込むことによって計算時間がかからないように工夫されている。グラファイト1層の構造、ダイヤモンド、 C_{60} などの構造を再現することが知られている。

Tersoffポテンシャルのカットオフ長を $2.5\text{\AA}$ にして、 $2.5\text{\AA}$ から $17.5\text{\AA}$ の炭素原子間距離に対して上記のvan der Waalsポテンシャルを使うと炭素クラスターの構造を再現できる⁹⁾。

ただしTersoffポテンシャルは、もともとダイヤモンドをよりよく再現するために作られているので、 C_{60} の原子間距離は実験事実より少し大きめにすることが知られている。したがって、計算結果に0.9685のfactorをかけると実験事実を再現する⁹⁾。

3.5 共役勾配法と分子動力学法

実際に全エネルギーを最小にする手法として、共役勾配法と分子動力学法がある。与えられたポテンシャル曲面からエネルギー最小点の方向を決める数学的手法が共役勾配法である。ある方向に進み極小になったら、今まで進んできた方向に直角な方向に進めというのが、荒っぽい共役勾配法の説明である。ポテンシャルの形が、 N 個の座標の二次関数で書かれる場合には、 N ステップの探索で N 次元空間で最小値に到達する。実際には、ポテンシャルの形は複雑なので有効に働かない場合もある。例えばナノチューブのように細長い場合には、中心部の原子は左右両側から力を受けるので、最初は動かない。原子間距離の補正がナノチューブの端から順に起こるので、最小化まで時間がかかる問題がある。

これに対し、原子にランダムに運動エネルギーを与えて運動させ、次に温度を下げる（各原子の速度を減速させる）ことで最小点にもっていく物理的な手法を分子動力学法と呼ぶ。分子動力学法の利点はすべての原子に同時に補正が働くので端があるような分子で原子数の多い場合には有効である。計算も理解しやすい。欠点は、温度の下げ方は系によっては準安定な点に捕まってしまう場合もあることである。

いずれの場合にもいえることであるが、試行錯誤をして結果を比較することが正しい結果を得る最短の方法である。自分が『正解の野原』にいるか、『見当違いの崖っぷち』に立っているかは、足もとをみただけではわからないのである。

3.6 固体のエネルギーバンド計算

固体のエネルギーバンド計算も、公開されているものが増えてきた。計算規模が少し大きくなるが、パソコンでもできるようになってきた。これはパソコンの性能の向上によるところが大きい。

筆者の研究室では、卒業研究で目崎君がOsaka2000（現在はOsaka2002）という無償のバンド計算ソフトを用いて、Siやグラファイト、ナノチューブなどを計算した。Fig.2 (a) には、その結果としてグラファイトの結果を示す。比較に過去の計算結果をFig.2 (b) に示す。パソコンでもそこそこの計算ができることが理解できよう。

エネルギーバンド計算は、密度汎関数法と平面波展開を併

Fig.2 Energy band calculation of Graphite (a) with use of Osaka 2000 (T. Mesaki, graduating thesis 2003, the University of Electro-Communications) and (b) by J. A. Carlisle *et al.* (Phys. Rev. **B59** (1999) 7433). The original figure of (b) is rotated here for comparison with (a).

用する手法が多く使われている。Osaka2000は計算原理を含めたマニュアルもついているので、独力でバンド計算までできる。バンド計算をやってみたい人には是非お勧めしたい。Webで検索すればすぐに場所がわかるはずである。このようなソフトは、多くの人の貢献によって成り立っている。無償のソフトを使う場合には、その貢献に感謝し、できる範囲の協力（例えば入出力データの公開、エラーの報告）をすることが重要である。

4. 物性量の計算

電子状態を計算できると、そこから実験と直接比較できる物理量を計算することができる。以下では代表的なものとして振動計算、STM、光吸収などを取り上げる。

4.1 振動計算

分子の振動モードや固体のフォノン構造を調べるには、最適化構造のまわりのポテンシャル関数の二階微分から力の定数を決め、運動方程式を解く。分子に N 個の原子があれば、 $3N$ 個の座標の自由度がある。分子の場合にはこのうち3が重心の並進運動、3が重心の回りの回転運動であるから、分子の振

動の自由度は $3N-6$ になる。また固体の場合には、単位胞に N 個の原子があれば、 $3N$ が振動の自由度になる。

分子の振動計算は、MopacやGaussianには計算するプログラムが入っていて計算のキーワードをデータに追加するだけで、振動計算まで実行する。計算した結果としては、固有振動数や固有振動モードの方向、さらに赤外吸収強度などの結果を得る。また分極関数を適当に指定することでラマン分光強度も計算できる。このような結果は、構造を仮定して得られた結果であるので直接実験と比較することで、未知の物質の構造を同定することが可能である。

固体の振動モードも、Dynamic matrixという力の定数の行列を計算することで任意の波数 k の値の振動モードを計算できる。詳細は拙著、“Physical properties of carbon nanotubes”，(Imperial college press, London, 1998)を参照いただきたい。非共鳴ラマン分光のスペクトルの計算法も記してある。

4.2 状態密度と波動関数

物質の性質、物性を決めるものに電子の状態密度 (density of states, DOS) と波動関数がある。状態密度は、電子があるエネルギーの中にどれくらい存在して、どれくらい占有するかを表した物理量であり、物質のおおよその表情となっている。状態密度は、物質の色や光の吸収強度など光学的性質と密接にかかわっている。電子のフェルミエネルギーでの状態密度はNMRでのスピン密度、輸送現象、さらに超伝導を代表とする相転移現象に関連している。

低次元物質は、状態密度に特異点 (状態密度またはその微分が発散するエネルギー、ファンホッフ特異性という) があることが知られ、顕著な物理現象が期待できる。例えば高温超伝導体物質は二次元物質であり、ポリアセチレン、ナノチューブなどは一次元物質として知られ、それぞれ $\log|E-E_0|/1/\sqrt{E-E_0}$ で発散する。

物質中の特定の位置での状態密度を、局所状態密度 (LDOS) という。操作プローブ顕微鏡 (SPM, 操作トンネル顕微鏡 (STM), 原子間力顕微鏡 (AFM) の総称名) の針を物質の一点に固定して電圧を変化させ、得られるスペクトルが操作トンネル分光 (STS) である。この微分コンダクタンス (dI/dV) が物質の局所状態密度と関係している。LDOSは直接実験と比較できる量である。また、原子軌道 ($1s, 2s, 2p, \dots$) の成分ごとに状態密度を計算したものを部分状態密度 (PDOS) という。この結果は、直線偏光に対する吸収のスペクトルの偏光特性を比較できる。

固体の局所状態密度や部分状態密度は、シュレンディガー方程式を解いて得られる波動関数と固有エネルギーを k 空間で積分して求められる。分子の場合には離散的な軌道エネルギーであり、状態密度はデルタ関数的になるが、固有エネルギーを中心としてガウス関数として幅をもたせると、固体の状態密度と同じようなスペクトルが得られる。このときの幅の値としては、平均レベル間隔 ($0.01 \sim 0.1\text{eV}$) 程度がよい。こ

の幅は分子における周辺との相互作用であり、また電子状態の寿命とも関係している。実験のスペクトルを再現するものを選ぶとひとつの情報になる。

ある特定のエネルギーの波動関数の振幅を空間の関数として表示すると、おおまかな操作トンネル分光 (STM) の像を再現することができる。ただしSTMの像は、STMの先端の針の形状に大きく依存することがわかっているため、計算と実験が合っていない異なっているに気にはしない。STM像に特異な情報が含まれているか検討すべきである。

4.3 光吸収

光を吸収して電子が遷移するかどうかは、電気双極子モーメントを始状態と終状態の波動関数で挟んで積分 (行列) すればよい。電子状態計算で波動関数の形がわかっているため、吸収スペクトルを計算することができる。量子化学計算では光吸収まで計算できるものもある。簡便な方法として電子状態の波動関数の対称性から光吸収の選択則を求め、遷移可能な状態間で結合状態密度 (JDOS) を求め、それを光の吸収スペクトルと比較する方法がある。結合状態密度には光の吸収確率は計算できないが、スペクトルの同定には役に立つ。

分子軌道計算や固体のエネルギーバンド計算の電子の占有していない状態は、変分計算をした『残りカス』の部分であるから、固有エネルギーに終状態としての意味をもたせることは原理的にできない。電子の遷移を計算で考えるのなら、量子化学では配置間相互作用 (CI) 計算、また物理では準粒子の方法などで励起エネルギーを計算すべきである。実は筆者はこのことまで正確にいえる人間ではない。簡便な結果を使うときに、そういう知識を覚えておいていただければ幸いである。

5. 終わりに

パソコンを使って電子状態計算をする一通りの手順を示した。この文書だと、室の居場所を示した地図ぐらいの情報しかない。実際にお室に出会えるかはなほだ心もとないと感じられるかもしれない。しかし現在のソフトウェアは、利用者の利便性を考えて説明書などがくわしい。まずは使っていたいて、そこから原理となる物理や化学に興味をもっていただければ大変教育的であると思っている。単に物理や化学の原理を理解するだけでなく、実際の計算結果が出ることの驚きを味わっていただき、さらに実験にも直接役に立つ研究室の道具となることを期待している。

使った理論の結果を発表するときに、専門の理論家が文句を言うてくることが考えられる。計算をブラックボックスのように使い、結果を考慮せずに発表するというのが文句の内容である。対策としては、発表では結果の値をいう前に、どういう手段で計算したかという説明を十分に行うことが必要である。また結果の妥当性を対照計算で示すのがよい。そうすれば、専門の人もやり方に間違いがあれば、どういう点が問題であり、どうすればよいか指摘することができる。学会など

は良い機会なので、批判する人間を捕まえていろいろ教わったらよいと思う。

本稿が何らかの研究の動機になり、また理論と実験との共同研究の芽となることを願っている。

謝 辞

本研究は、東北大 A. Grueneis, 目崎 高志, MIT G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, UFMG, UFC (ブラジル) の A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta ほか、多くの人との共同研究の成

果である。本稿に関する研究の一部は、文部科学省科学研究費 (No.13440091) による成果である。

文 献

- 1) Jian Ping Lu, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1551.
- 2) O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence and T. Weng, *J. Appl. Phys.* **41** (1977) 3373-3382.
- 3) 岡田 晋, 東京工業大学博士論文 (1997).
- 4) J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 6991.
- 5) R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **348** (2001) 187-193.