

[共同研究成果]

第一原理に基づく大規模電子状態・量子輸送特性計算プログラムの開発

¹ 大阪大学大学院工学研究科, ² 長崎大学先端計算研究センター¹ 小野 倫也, ² 江上 喜幸

量子力学の第一原理に基づいてナノ構造の量子輸送特性を計算する方法を開発している。従来のグリーン関数を用いて輸送特性を計算する方法は、グリーン関数を計算するためにほとんどの計算時間を費やしていた。本研究では、グリーン関数を計算することなく散乱の波動関数を計算する方法を開発し、計算速度が大幅に向上した。

1 はじめに

電子デバイスの微細化と高機能化が進むにつれ、ナノ構造体の量子輸送特性に対する興味が高まってきている。ナノ構造体のバリスティック伝導現象についての実験的証拠は、走査型トンネル顕微鏡やブレイクジャンクション、リソグラフィといった技術を用いて電極間にナノスケールの間隙を作成し、その間に挟まれた原子鎖や分子を流れる電流を測定することによって得られている。金属原子鎖系では、電極同士の接触点を引き伸ばしていくと電極間に数原子からなる原子鎖が形成される。この原子鎖を流れる電流は量子効果を受け、コンダクタンスが $G_0 (= 2e^2 h/e)$ は電気素量, h はプランク定数) の整数倍に量子化されることが金の原子鎖について最初に報告された。その後、多くの金属でこのようなコンダクタンスの量子化が確認された。また、分子系に関しても、ベンゼンチオールや DNA 分子、自己組織化単分子膜 1 層のコンダクタンスの測定結果なども報告されている。分子系についての結果には、まだ検討の余地があると思われるが、新たな機能を持つ材料の可能性として興味深い。そこで、本研究では独自に開発した第一原理に基づいてナノ構造体の量子輸送特性を求める Overbridging boundary-matching(OBM) 法 [1, 2] を開発した。この方法は、実空間手法 [3, 4] に基づいており、次世代スパコンなどを用いた超並列計算に適している。しかし、ナノ構造領域のグリーン関数を計算するために多くの計算時間を費やしており、改良が望まれていた。2008 年度の共同研究では、グリーン関数を計算することなく散乱の波動関数が満たす連立方程式を解くことで、計算量を大幅に削減することに成功した [5]。本稿では、ジェリウム電極を用いた場合において、さらなる高速化を可能にする方法 [6] について紹介する。ここでは、主に改良点のみに絞って説明するので、OBM 法の詳細については、参考文献 [1, 2] を参照されたい。

2 計算手法

ナノ構造体の伝導特性を計算するには、図 1 に示すようなモデルを用いる。電極面に平行な x , y 方向には周期境界条件を、電子の流れる z 方向は結晶が半無限に続く境界条件を課す。また、電子は左側電極から右側電極に向かって流れるものとする。散乱領域は、等間隔 $h_\mu = L_\mu/N_\mu$ のグリッドで分割されている。ここで、 L_μ は散乱領域の長さ、 N_μ は μ 方向のグリッド数 (μ は、 x , y , または z) である。Kohn-Sham 方程式 [7] の二階微分項は、

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi(\mathbf{r}) \approx \sum_{n=-N_f}^{N_f} \left\{ c_{x,n} \psi(x_i + nh_x, y_j, z_k) + c_{y,n} \psi(x_i, y_j + nh_y, z_k) + c_{z,n} \psi(x_i, y_j, z_k + nh_z) \right\}, \quad (1)$$

のように表される. ここで, N_f は二階微分を近似する差分のオーダーであり, 係数は参考文献 [8] による. グリッドにより離散化された Kohn-Sham 方程式は, 次のように行列表示ができる.

$$-B_z^\dagger \Psi(z_{k-1}) + [E - H(z_k; \kappa_{//})] \Psi(z_k) - B_z \Psi(z_{k+1}) = 0, \quad (k = -\infty, \dots, -1, 0, 1, \dots, \infty) \quad (2)$$

ここで, $B_z = -\frac{1}{2\hbar^2}I$ であり, I は N_{xy} 次元 ($N_{xy} = N_x \times N_y$) の単位行列である. $H(z_k; \kappa_{//})$ は, $z = z_k$ における x - y 面上のポテンシャルを含む N_{xy} 次元のブロック三重対角行列であり, $\kappa_{//} = (\kappa_x, \kappa_y)$ は, 電極面に平行な第一ブリルアン領域内のブロッホ波数である. また, $\Psi(z_k)$ は, $z = z_k$ における x - y 面上の波動関数 $\{\psi(x_i, y_j, z_k) : i = 1, \dots, N_x, j = 1, \dots, N_y\}$ を集めた列ベクトルである.

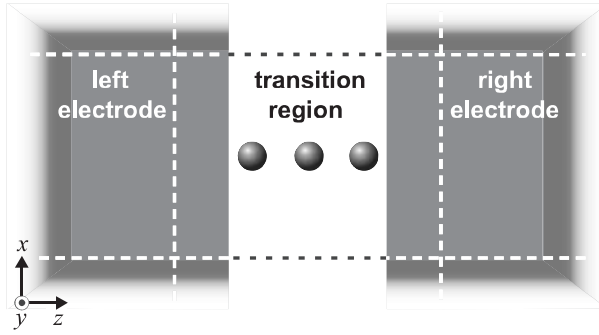


図 1: 輸送特性計算に使うモデル. 散乱領域は, 半無限に続くジェリウム電極に挟まれている. x , y 方向には周期境界条件を課している. 破線は, Kohn-Sham 有効ポテンシャルを計算するとき用いるスーパーセルを表す. 影付きの部分はジェリウム電極である. 参考文献 6 より転載.

簡単のため, 以下では中心差分 ($N_f = 1$) を用いるが, 高次差分近似への拡張も容易である. 行列表示を用いると, 散乱領域 ($z_0 \leq z \leq z_{N_z+1}$) では (2) 式を次のように書き換えることができる.

$$[E - \hat{H}_T] \begin{bmatrix} \Psi(z_0) \\ \Psi(z_1) \\ \vdots \\ \Psi(z_{N_z}) \\ \Psi(z_{N_z+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_z^\dagger \Psi(z_{-1}) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ B_z \Psi(z_{N_z+2}) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

ここで, E は Kohn-Sham エネルギー, \hat{H}_T は散乱領域のハミルトニアンを $z = z_0$ と $z = z_{N_z+1}$ の面で切り出したもので, $N_x \times N_y \times (N_z + 2)$ 次元の三重対角行列である. 具体的に \hat{H}_T は次のように表される.

$$\hat{H}_T = \begin{bmatrix} H(z_0; \kappa_{//}) & B_z & & & 0 \\ B_z^\dagger & H(z_1; \kappa_{//}) & B_z & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & B_z^\dagger & H(z_{N_z}; \kappa_{//}) & B_z \\ 0 & & & & B_z^\dagger & H(z_{N_z+1}; \kappa_{//}) \end{bmatrix}. \quad (4)$$

以下、標記の複雑さを避けるため、 \hat{H}_T のブロッホ波数を省略する．オリジナルの OBM 法では、散乱波を $[E - \hat{H}_T]$ の逆行列であるグリーン関数 $\hat{\mathcal{G}}_T(E)$ を用いて求めていた． $\hat{\mathcal{G}}_T(E)$ の (i, j) 番目のブロック行列要素を $\mathcal{G}_{i,j}$ と表すと、(3) 式は次のように表される．

$$\begin{bmatrix} \Psi(z_0) \\ \Psi(z_1) \\ \vdots \\ \Psi(z_{N_z+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_z^\dagger \mathcal{G}_{0,0} \Psi(z_{-1}) + B_z \mathcal{G}_{0,N_z+1} \Psi(z_{N_z+2}) \\ B_z^\dagger \mathcal{G}_{1,0} \Psi(z_{-1}) + B_z \mathcal{G}_{1,N_z+1} \Psi(z_{N_z+2}) \\ \vdots \\ B_z^\dagger \mathcal{G}_{N_z+1,0} \Psi(z_{-1}) + B_z \mathcal{G}_{N_z+1,N_z+1} \Psi(z_{N_z+2}) \end{bmatrix}. \quad (5)$$

散乱波の計算には、すべてのグリーン関数の要素が必要なわけではなく、0 番目と $(N_z + 1)$ 番目のブロック行列 $[\mathcal{G}_{i,0}$ と \mathcal{G}_{i,N_z+1} ($i = 0, 1, \dots, N_z + 1$)] があれば十分である．しかし、共役勾配法を用いてグリーン関数を計算するには、 $O(N_{xy}^2 \times N_z)$ の計算量が必要であるため、OBM 法を大規模計算に適用するには困難を伴う．

一方、Kong[9] によって提案された改良型 OBM 法では、各入射波 $\Phi_L^{in}(z_k)$ ごとに下の連立方程式を解くことによって散乱波を求める．

$$[E - \hat{H}_T - \tilde{H}] \begin{bmatrix} \Psi(z_0) \\ \Psi(z_1) \\ \vdots \\ \Psi(z_{N_z+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_z^\dagger \Phi_L^{in}(z_{-1}) - \Sigma_L^r(z_0) \Phi_L^{in}(z_0) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

(6) 式は、下の散乱の境界条件を (3) 式に代入することによって得られる．

$$\Psi(z_k) = \begin{cases} \Phi_L^{in}(z_k) + \sum_{i=1}^{N_{xy}} r_i \Phi_i^{ref}(z_k) & (k \leq 0) \\ \sum_{i=1}^{N_{xy}} t_i \Phi_i^{tra}(z_k) & (k \geq N_z + 1) \end{cases}. \quad (7)$$

ここで、 r_i は反射係数、 t_i は透過係数、 $\Phi_i^{ref}(z_k)$ は透過波に対する半無限に続く電極の一般化ブロッホ波、 $\Phi_i^{tra}(z_k)$ は反射波に対する一般化ブロッホ波、

$$\tilde{H} = \begin{bmatrix} \Sigma_L^r(z_0) & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & \Sigma_R^r(z_{N_z+1}) \end{bmatrix}. \quad (8)$$

である．また、 Σ_L^r は左側電極の自己エネルギー、 Σ_R^r は右側電極の自己エネルギーである．これらは、次のように与えられる．

$$\Sigma_L^r(z_0) = B_z^\dagger Q^{ref}(z_{-1}) [Q^{ref}(z_0)]^{-1}, \quad (9)$$

$$\Sigma_R^r(z_{N_z+1}) = B_z Q^{tra}(z_{N_z+2}) [Q^{tra}(z_{N_z+1})]^{-1}. \quad (10)$$

ここで, $Q^A(z_k)$ ($A = \text{ref}$ または tra) は, $\{\Phi_i^A(z_k)\}$ からなる N_{xy} 次元の行列, すなわち $Q^A(z_k) = [\Phi_1^A(z_k), \dots, \Phi_{N_{xy}}^A(z_k)]$ である. 半無限電極の一般化ブロッホ波は, 波数が実数の進行波と複素数のエヴァネッセント波から構成される. エヴァネッセント波は, 指数関数的に振る舞い電極深部では急速に 0 に近づくので, 入射波 Φ_L^{in} としては, 右向き進行波のみを考えればよい. 右側電極から電子が入射する場合も同様に考えればよい.

自己エネルギーは N_{xy} 次元の行列であるので, (6) 式を解く場合, $\Sigma_L^r(z_0) \times \Psi(z_0)$ と $\Sigma_R^r(z_{N_z+1}) \times \Psi(z_{N_z+1})$ の計算コストが最も高く, 計算のオーダーは最大で $O(N_{in} \times N_{xy}^2)$ である. ここで, N_{in} は入射波の数である. $[E - \hat{H}_T - \hat{H}]$ はエルミット行列ではないが, N_{in} が N_z に比べて十分に小さいので, オリジナルの OBM 法に比べて計算コストを節約することができる. 一方, N_{in} が大きくなると, 一般的に非エルミット行列に対する共役勾配法の収束が良くないので, この方法はオリジナルの OBM 法に比べて計算時間がかかる. それゆえ, この方法は N_{in} を増加させる価電子の多い電極を含む場合やスーパーセルの x, y 方向の長さが長い場合には不利である.

我々は, ジェリウム電極の場合に限って (6) 式を高速に解く方法を開発した. ジェリウム電極は, 結晶電極に比べ精度は劣るが短時間で計算でき, 定性的に正しい解を与えるため [10-16], 大規模モデルを用いたシミュレーションに使われる. ジェリウム電極の自己エネルギー行列は z_k に無依存で, 左側電極も右側電極も同じ ($\Sigma_L^r(z_k) = \Sigma_R^r(z_k) \equiv \Sigma^r$) である. したがって, 中心差分近似 ($N_f = 1$) の場合における自己エネルギー行列 Σ^r の x - y 面上のグリッド点 $(\eta_{//,\ell}, \eta_{//,\ell'})$ における要素は,

$$\Sigma_{\ell,\ell'}^r = -\frac{1}{2h_z^2 N_{xy}} \sum_{\mathbf{G}_{//,\nu}} \exp \left[i(\mathbf{G}_{//,\nu} + \boldsymbol{\kappa}_{//}) \cdot (\mathbf{r}_{//,\ell} - \mathbf{r}_{//,\ell'}) \right] \cdot \exp(ik_{z,\nu} h_z), \quad (11)$$

である. ここで, $\mathbf{G}_{//,\nu} = (G_{\nu_x}, G_{\nu_y})$ は, ν_x と ν_y を整数として x - y 方向の波数ベクトル $\left(\frac{2\pi}{L_x} \nu_x, \frac{2\pi}{L_y} \nu_y \right)$, $k_{z,\nu}$ はブロッホ波の z 成分である. $k_{z,\nu}$ は, 次のように求められる.

$$k_{z,\nu} = \begin{cases} \frac{\cos^{-1}(-\chi_\nu)}{h_z} & \text{進行波} \quad (|\chi_\nu| < 1) \\ \frac{i \cosh^{-1}(-\chi_\nu)}{h_z} & \text{エヴァネッセント波} \quad (|\chi_\nu| > 1) \end{cases} \quad (12)$$

ここで,

$$\chi_\nu = h_z^2 E - \frac{h_z^2}{h_x^2} (1 - \cos(G_{\nu_x} + \kappa_x) h_x) - \frac{h_z^2}{h_y^2} (1 - \cos(G_{\nu_y} + \kappa_y) h_y) - 1. \quad (13)$$

である. (12) 式の波動関数の成分 $\cos^{-1}(z)$ は $k_{z,\nu}$ が正数になるように, $\cosh^{-1}(z)$ は $-ik_{z,\nu}$ が正数になるように決める. (11) 式と (13) 式の導出は, 参考文献 [6] を参考にされたい.

行列 Σ^r とベクトル $\Psi(z_k)$ の積 $\sum_{\ell'} \Sigma_{\ell,\ell'}^r \psi(\eta_{//,\ell'}, z_k)$ は, 2次元の波数空間で計算すると計算量が最も少なくなる. フーリエ変換された自己エネルギー行列 $\tilde{\Sigma}_{\nu,\nu'}^r$ の要素は,

$$\tilde{\Sigma}_{\nu,\nu'}^r = \frac{1}{N_{xy}} \sum_{\eta_{//,\ell}} \sum_{\eta_{//,\ell'}} \exp \left[-i(\mathbf{G}_{//,\nu} + \boldsymbol{\kappa}_{//}) \cdot \eta_{//,\ell} \right] \exp \left[i(\mathbf{G}_{//,\nu'} + \boldsymbol{\kappa}_{//}) \cdot \eta_{//,\ell'} \right] \Sigma_{\ell,\ell'}^r. \quad (14)$$

と表される, 平面波の直交性を利用すれば, 下記のような対角化された自己エネルギー行列が得られる.

$$\tilde{\Sigma}_{\nu,\nu'}^r = -\frac{1}{2\hbar_z^2} \delta_{\nu\nu'} \exp(ik_{z,\nu} \hbar_z). \quad (15)$$

列ベクトル $\tilde{\Psi}(z_k)$ は, N_{xy} 個のフーリエ変換された波動関数 $\Psi(z_k)$

$$\tilde{\psi}_\nu(z_k) = \frac{1}{N_{xy}} \sum_{\boldsymbol{\eta}_{j,\ell}} \exp[-i(\mathbf{G}_{//,\nu} + \boldsymbol{\kappa}_{//}) \cdot \boldsymbol{\eta}_{j,\ell}] \psi(\boldsymbol{\eta}_{j,\ell}, z_k). \quad (16)$$

で表される. グリッド数と波数ベクトルの数は一致し, フーリエ変換された自己エネルギー行列 $\tilde{\Sigma}^r$ の非対角要素は0であるので, $\tilde{\Sigma}^r$ と $\tilde{\Psi}(z_k)$ の積に要する計算量のオーダーは, $O(N_{in} \times N_{xy})$ になる. $\Psi(z_k)$ のフーリエ変換と $\tilde{\Sigma}^r \times \tilde{\Psi}(z_k)$ の逆フーリエ変換に必要な計算コストは, 高速フーリエ変換を用いた場合, $O(N_{in} \times N_{xy} \log N_{xy})$ まで減らすことができる. したがって, 最も計算コストがかかっていた部分の計算量が $O(N_{in} \times N_{xy}^2)$ から $O(N_{in} \times N_{xy} \log N_{xy})$ に削減できた.

3 パフォーマンステスト

開発した改良型 OBM 法のパフォーマンスを確認するため, ナトリウム単原子鎖の電子輸送特性計算を行った (図 1 参照). 原子鎖は直接ジェリウム電極に接続され, 原子鎖を構成する原子の数 N_{atom} を 3 個から 8 個まで変化させた. 原子間距離 d は, $\sqrt{3}a_0/2$ とした. ここで, a_0 はナトリウム結晶の格子定数 (=8.11 bohr) である. 原子鎖端の原子とジェリウム電極表面の距離は, [110] 原子鎖をモデル化して $\sqrt{2}a_0/4$ とした. ジェリウム電極のウィグナーザイツ半径は, $r_s = 3.99$ bohr とした. 交換相関相互作用は局所密度近似 [19] を用い, 原子核と電子の相互作用は Troullier-Martins 型の擬ポテンシャル [20, 21] で近似した. Kohn-Sham 方程式の有効ポテンシャルを決めるために, 通常の z 方向にも周期的な境界条件を課したスーパーセル (図 1 長方形に対応する) を用いた. スーパーセルのサイズは, x, y 方向に $L_{x(y)} = 25.66$ bohr, z 方向に $L_z = (N_{atom} - 1) \cdot d + 42.12$ bohr とした. x, y 方向のグリッド数は $N_{x(y)} = 36$, z 方向のグリッド数は $N_z = 60 + 10 \times (N_{atom} - 1)$ とした. この時, フェルミ準位における入射波の数は 13 である. また, $\Sigma^r \times \Psi(z_0(N_z+1))$ を計算する際に実空間で行うアルゴリズムと波数空間で行うアルゴリズムの計算コストの比 $\frac{N_{in} \times N_{xy} \log N_{xy}}{N_{in} \times N_{xy}^2}$ は, 0.0024 である. 温度ゼロ, バイアスゼロの極限におけるコンダクタンスは Landauer-Büttiker formula [22] の公式で決定した. テスト計算は, (a) オリジナルの OBM 法, (b) 改良型 OBM 法, (c) (b) の積を波数空間で行ったものの 3 通りを行い, 計算には 3.25 GHz Intel® Xeon® processor を搭載した計算機を用いた.

図 2 に, 原子鎖を構成する原子数に対する計算時間を示す. 明らかに (c) の場合の計算時間が短く, 開発された方法の有用性が分かる.

4 イリジウム原子鎖の電子輸送特性

2003 年に Smit ら [23] の実験によって, 金以外にも白金やイリジウム原子鎖でもコンダクタンスが構成原子数によって偶奇振動することが発見された. 後に de la Vega ら [24] が, タイトバインディング法を用いてこの現象を解析し, 白金やイリジウムのコンダクタンスの振動周期が, Smit らの結果よりも長い周期で振動することを報告した. この長周期振動の振幅は, 偶奇振動の振幅

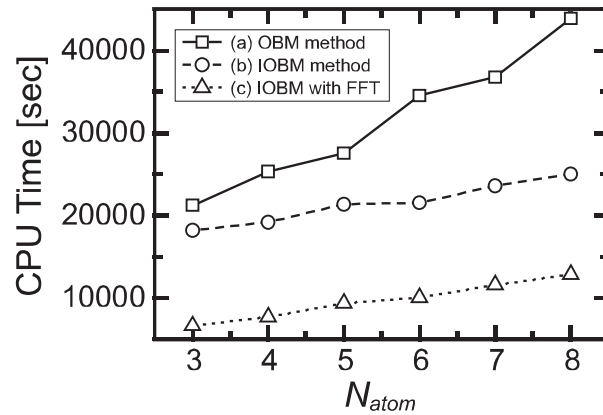


図 2: ナトリウム単原子鎖の構成原子数 N_{atom} に対する計算時間. (a) オリジナルの OBM 法, (b) 改良型 OBM 法, (c) (b) に対して波数空間での積分に置換したもの. 参考文献 6 より転載.

よりも大きい. 直感的に考えれば, 実験観測において振幅の大きい振動の方が支配的と考えられるが, de la Vega らが発見したようなコンダクタンスの振動は, これまで実験的に観測されていない. 2009 年に我々がオリジナルの OBM 法を用いて白金原子鎖に対して調べたところ, これらの長周期の振動は原子鎖の構造変化に非常に敏感であることを発見した. 一方, 偶奇振動のような短周期の振動は構造変化に影響されないため, 実験が行われているような環境下では偶奇振動のみが観測されることを報告した [14]. イリジウム原子鎖については, まだ調べられていないが, 同様のことが期待される. イリジウムは価電子数が多く入射波の数が多いので, 改良型 OBM 法のテストモデルとしても重要なアプリケーションである. このような理由で, ここではイリジウム原子鎖の輸送特性を調べた. また, 比較のため, 金原子鎖の輸送特性についても調べた.

原子鎖の原子間距離 d は, $a_f/\sqrt{2}$ とした. ここで, a_f は面心立方晶の格子定数で, イリジウムの場合 $a_f = 7.25$ bohr, 金の場合 7.71 bohr である. グリッド幅は $d/16$ とし, 原子鎖を構成する原子数 N_{atom} を 3 から 8 まで変化させた. 原子鎖端の原子からゼリウム表面までの距離は $2a_f/\sqrt{6}$ とした. ゼリウム電極のウィグナーザイツ半径 r_s は, 原子鎖を構成する元素と同じにするため, イリジウムの場合 1.36 bohr, 金の場合 1.35 bohr とした. 散乱領域の大きさは, x, y 方向にイリジウムの場合は $L_x = L_y = 15.07$ bohr, 金の場合は $L_x = L_y = 15.38$ bohr とした. また, z 方向については, $L_z = (N_{atom} + 4) \cdot d$ とした. グリッド数は, x, y 方向にイリジウムの場合は $N_{x(y)} = 46$, 金の場合は $N_{x(y)} = 48$ とし, z 方向には $N_z = 16 \times (N_{atom} + 4)$ とした. 入射波の数 N_{in} は, どちらの場合も 37 であった. 波数空間で積分をすることによる計算量の減少比 $\frac{N_{in} \times N_{xy} \log(N_{xy})}{N_{in} \times (N_{xy})^2}$ は, イリジウムの場合が 0.0016, 金の場合が 0.0015 であり, 波数空間での積分が計算量の向上に大きく貢献していることが分かる. 計算には, 東北大学サイバーサイエンスセンターの SX-9 を用いた. その他の計算条件および手順は, ナトリウムの場合と同様である.

図 3 に, 原子数に対するコンダクタンスの変化を示す. 金原子鎖の場合はコンダクタンスが偶奇振動を示しているものの, イリジウム原子鎖の場合は偶奇振動が観察されない. さらに詳細に解析するため, 各透過チャンネルの原子数に対する変化を表 1 に示す. この表において, 各チャンネルの量子数は, 原子鎖を構成する原子の原子軌道の方位量子数に対応する. この表より, upper $s-d_{22}$ チャンネルは偶奇振動を示しているものの, 他の d チャンネルは長周期で振幅の大きい振動をしていることが分かる. 以前の我々の白金原子鎖に関する研究 [14] より, upper $s-d_{22}$ チャンネルは

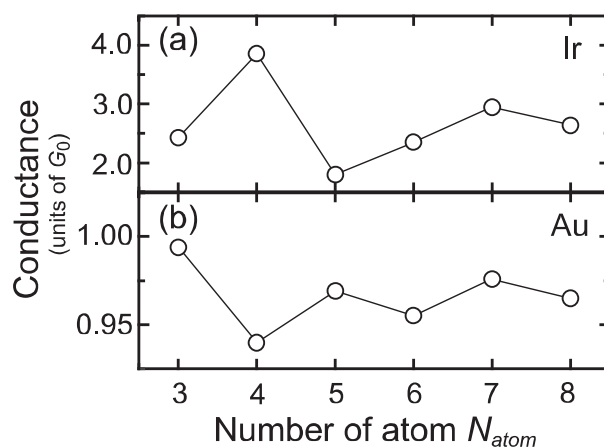


図 3: (a) イリジウム原子鎖と (b) 金原子鎖の構成原子数 N_{atom} に対するコンダクタンスの変化. 参考文献 6 より転載.

表 1: イリジウム原子鎖のチャンネル透過率. 参考文献 6 より転載.

n	upper $s-d_{z^2}$	lower $s-d_{z^2}$	$d_{xz}(yz)$	$d_{x^2-y^2}(xy)$
3	0.854	0.016	0.763	0.016
4	0.973	0.011	0.935	0.497
5	0.727	0.018	0.510	0.019
6	1.000	0.020	0.656	0.010
7	0.838	0.056	0.979	0.048
8	0.975	0.116	0.569	0.206

原子構造の変化に対してほとんど無依存で、他の d チャンネルは構造変化に対して敏感に変化することが分かっている. これらの結果より、Smit ら [23] の実験で観察されているイリジウム原子鎖のコンダクタンスの偶奇振動は、upper $s-d_{z^2}$ チャンネルのものであることが結論づけられる.

謝辞

本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターとの平成 21 年度共同研究課題「第一原理に基づく大規模電子状態・量子輸送特性計算プログラムの開発」を進める中で得られた成果である.

参考文献

- [1] Y. Fujimoto, and K. Hirose, Phys. Rev. B **67**, 195315 (2003).
- [2] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *First-Principles Calculations in Real-Space Formalism, Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures* (Imperial College Press, London, 2005).

- [3] J.R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1240 (1994)
- [4] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5016 (1999).
- [5] 小野倫也, 江上喜幸, 後藤英和, 東北大学サイバーサイエンスセンター広報 SENAC, 42(4), 19-25, (2009).
- [6] Y. Egami, K. Hirose, and T. Ono, *Phys. Rev. E* **82** 056706 (2010).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [8] J.R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, *Phys. Rev. B* **50**, 11355 (1994).
- [9] L. Kong, M.L. Tiago, and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **73**, 195118 (2006).
- [10] N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1357 (1997).
- [11] S. Tsukamoto and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **66**, 161402(R) (2002).
- [12] M. Okamoto, T. Uda and K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **64**, 033303 (2001).
- [13] S. Furuya, Y. Gohda and S. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8991 (2006).
- [14] T. Ono, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6256 (2009).
- [15] N. Kobayashi, M. Brandbyge, and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **62**, 8430 (2000); *Surf. Sci.* **433-435**, 854 (1999).
- [16] M. Otani, T. Ono, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **69**, 121408(R) (2004); T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 206806 (2005); T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026804 (2007) Y. Egami, S. Aiba, K. Hirose, and T. Ono, *J. Phys.: Cond. Matt.* **19**, 365201 (2007).
- [17] Y. Egami, T. Sasaki, S. Tsukamoto, T. Ono, K. Inagaki, and K. Hirose, *Mater. Trans., JIM* **45**, 1433 (2004).
- [18] Y. Egami, T. Ono, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **72**, 125318 (2005).
- [19] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [20] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [21] We used the norm-conserving pseudopotentials NCPS97 constructed by K. Kobayashi. See K. Kobayashi, *Comput. Mater. Sci.* **14**, 72 (1999).
- [22] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [23] R.H.M. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R.C. Segers, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 076805 (2003).
- [24] L. de la Vega, A. Martín-Rodero, A. Levy Yeyati, and A. Saúl, *Phys. Rev. B* **70**, 113107 (2004).