

3 E17

ナノ分子架橋系における局所加熱の理論 (産総研・計算科学) 浅井美博

1. 背景

分子エレクトロニクスに対する興味から、数ナノメートルのギャップで隔てられた巨視的な2電極間に分子を挟んだ複合系(分子架橋系)の電気伝導測定実験が盛んに行われているが、電流を流した時に特有な構造不安定性の存在を示唆する現象が知られており、これが問題を困難にしている。例えばコンダクタンスの電圧依存性に強い揺らぎや履歴性がある事を示す実験結果が報告されている。(1) これらの現象は構造変化を伴っていると考えられており、その活性化エネルギーは電流のジュール熱、即ち架橋分子の局所熱に由来すると考えられてきた。この問題を考える時には電流に伴う非弾性過程を詳細に調べる必要があるが、電流に伴い発生した熱を熱平衡状態にある電極に逃がすフォノン熱拡散の様な放熱過程も同時に考慮しその収支を知る必要がある。今回の理論研究では両者を取り入れた計算を電子・フォノン相互作用と電子相関を取り入れたモデルを用いて行った。

2. 理論

計算にはレナード・ジョーンズポテンシャルとオンサイト及び最近接クーロン斥力項を加えたスー・シュリーファー・ヒーガーモデル(拡張SSHモデル)を用いた。電流と熱流計算はKeldyshグリーン関数法を用いて定式化し、電子・フォノン相互作用と電子相関は各々、自己無撞着ボルン近似、自己無撞着遮蔽クーロンRPA近似(scGW近似)を用いて摂動的に評価した。自己無撞着ループを導く際には解の定常性を仮定した。詳細は紙数の都合で省略するが、電子・フォノン相互作用計算については文献(2)を、背景に関しては文献(3)をご覧いただきたい。本講演の様な非弾性散逸問題を含め、伝導理論一般に関して教科書(4)を現在執筆中であるので、興味がある方は近い将来ご覧頂きたい。

今回の計算のポイントは非弾性相互作用を通じて結合しているフォノン熱流と電流をエネルギー散逸過程も含めてコンシステントに計算している点であり、この目的の為に架橋複合系のフォノンを電極の半無限性も含めて導出した。複合系では基準振動座標を使えないので、変位相関関数の運動方程式を解くにより直接フォノン・グリーン関数を求めた。理論導出の結果、サイト対角的な相互作用(例えば電子・分子内振動結合)に対しては、局所熱発生は無く電流に伴う非弾性エネルギーは全て熱平衡電極に輸送されるが、電子・フォノン相互作用の様なサイト非対角的な相互作用の場合、電極への熱輸送は完全ではなく分子内に滞留し局所熱が発生する事が解った。

3. 計算結果

アルカン・ジチオール分子の局所温度の電圧依存性(計算結果)を図1に示した。インセットには同じ分子の非弾性スペクトル(IETS, 電流の電圧二次微分の電圧依存性)を示した。非弾性スペクトルの低エネルギー側の強度を除き、両方ともN.J.Taoのグループ

による実験測定結果 (5) と良く一致する。局所温度の電圧依存性に関しては Todorov や DiVentra 等の計算 (6) があるが、彼等の計算ではフォノン熱拡散の効果を現象論的に取り入れているに過ぎず過小評価している。我々の計算では局所温度は高電圧側で抑制される傾向が強いが彼等の計算結果ではその様な振る舞いは見られない。また我々の計算結果では低電圧側にフォノン構造が現れるが、彼等の計算結果には見られない。アルカン・ジチオール分子の様なトンネル系の場合、電子相関の局所熱や非弾性スペクトルに対する影響は小さい事も解った。一方、金原子ワイヤーの様な共鳴系においてはこれ等に対する電子相関の影響は無視できない。図2に金原子ワイヤーの微分コンダクタンス dI/dV に対する電子相関効果を示す。局所温度に対しても電子相関は大きな影響を及ぼす。電極のバンド幅が大きな場合、電子・フォノン相互作用や電子相関の自己エネルギーの実部は無視できるが、バンド幅が小さな場合エネルギーシフトの影響が伝導に現れる。この効果は今まであまり省みられてこなかったが、冒頭に述べたコンダクタンスの異常の一部は強結合理論を用いなくても理解できる可能性がある。これらの問題に関して講演を行う。

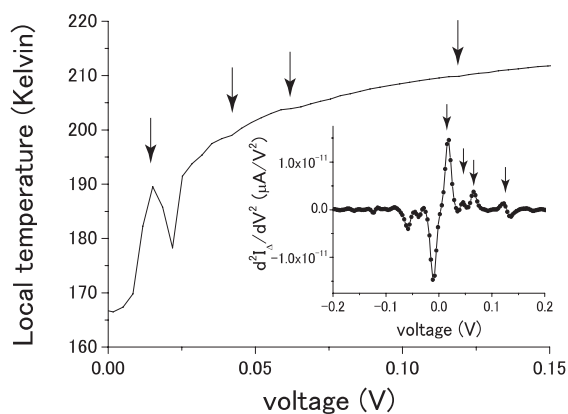


図1. アルカンチオールの局所温度 IETS

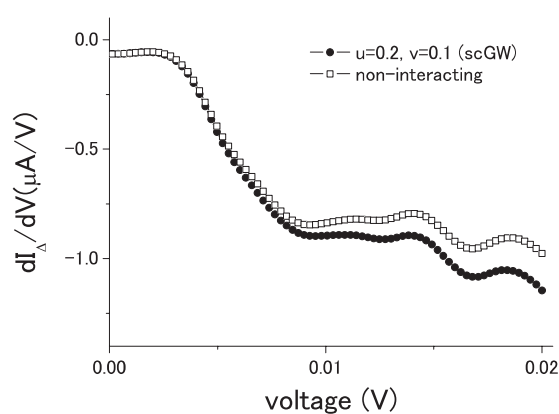


図2. 金原子ワイヤーの dI/dV と電子相関効果

文献)

- (1) J.M. Krans, J.M. van Ruitenbeek and L.J. de Jongh, Physica B218, 228 (1996).
- (2) Y. Asai, Phys. Rev. B78, 045434 (2008).
- (3) Y. Asai, Phys. Rev. Lett. 93, 246102 (2004) ; 浅井、島崎、化学工業、59, 451 (2008) ; 浅井、広瀬、小林、石田、日本物理学会誌、64, 263 (2009)及びその参考文献.
- (4) Y. Asai and H. Ishida, "Quantum theory of transport properties of single molecules", Pan Stanford Pub. Co. (in preparation).
- (5) J. Hihath, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, N.J. Tao, and N. Agrait, Nano Letter, 8, 1673 (2008); Z. Huang, B. Xu, Y. Chen, M. Di Ventra and N.J. Tao, Nano Letter, 6, 12403 (2006).
- (6) T.N. Todorov, Phil. Mag. B77, 965 (1998); Y.-C. Chen, M. Zwolak and M. Di Ventra, Nano Lett. 3, 1691 (2003).