

## 摂動法に基づいた電流存在下での電子構造計算手法の研究

(京都大院・工) 池田裕治, 瀬波大士, 立花明知

## Study of Perturbative Approach for Calculating Electronic Structures under the Existence of Electric Currents

(Kyoto Univ.) Yuji Ikeda, Masato Senami, Akitomo Tachibana

## 【序】

単分子トランジスタに代表されるようなナノ材料の電気伝導特性の理論的解析としては、非平衡 Green 関数法のような手法による、デバイス全体としての巨視的な電流電圧特性の計算などが主流である。しかし、ナノ材料の電気伝導特性を本質的に理解し、材料設計などに活かすためには、巨視的な電気伝導特性のみでは不十分であり、系の波動関数を基に、局所的な電気伝導特性の解析を行わなければならない。そのためには、電気伝導状態の波動関数を求める手法が必要となる。そこで本発表では、電子間の交換相互作用を取り入れた、電気伝導状態における摂動波動関数を構成する手法について報告する。また、Rigged QED において定義される局所電気伝導率テンソルを求め、ナノ材料の局所的な電流電圧特性についての解析結果について報告する。

## 【計算方法及びモデル】

左右電極によるチャネル部への効果は電子のエネルギー  $E$  に依存する自己エネルギー行列  $\Sigma_{L,R}(E)$  により取り入れることができる。そのため、 $\Sigma_{L,R}(E)$  をチャネル部の状態密度  $w(E)$  と掛け合わせてエネルギー領域で積分することにより、電気伝導状態に対応する摂動ハミルトニアンを得ることができる。すなわち、

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

である。ここで、 $\Sigma(E)$  は  $\Sigma_{L,R}(E)$  からなり、

$$\begin{aligned} \Sigma(E) = & (\Sigma_L(E) + \Sigma_R^\dagger(E))(1 - f_L(E))f_R(E) \\ & + (\Sigma_L^\dagger(E) + \Sigma_R(E))f_L(E)(1 - f_R(E)), \end{aligned}$$

である。 $f_{L,R}(E)$  はそれぞれ左右電極の Fermi-Dirac 分布関数である。 $\Sigma_{L,R}(E)$  は 1 次元電極に対する Green 関数を用いて計算される [1]。 $\Sigma_{L,R}(E)$  はチャネル部からの電子の流出に対応する。一方、チャネル部への電子の流入は、計算の簡略化のため  $\Sigma_{L,R}^\dagger(E)$  で表現されるとしている。 $w(E)$  は、

$$w(E) = \frac{1}{\pi} \sum_p \frac{\gamma_p}{(E - \epsilon_p)^2 + \gamma_p^2},$$

と表される。ここで、 $\epsilon_p$  は軌道  $\phi_p$  のエネルギーであり、 $\gamma_p$  は  $\phi_p$  の準位の広がりである。 $\epsilon_p, \gamma_p$  は摂動後の軌道から決定されるため、 $H^{(1)}$  に依存している。そのため、 $\epsilon_p, \gamma_p$  と  $H^{(1)}$  とが互いに無矛盾となるまで摂動計算を繰り返す。

$H^{(1)}$  による波動関数の摂動は、電子間の交換相互作用を取り入れるため、Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF) 方程式によって求める。 $H^{(1)}$  は一般に非エルミート行列であるため、以下のように取り扱い、対応する波動関数を求める。まず、

$$H^{(1)} = H^{H(1)} + H^{A(1)},$$

とし、 $H^{(1)}$  をエルミート行列  $H^{H(1)}$  と歪エルミート行列  $H^{A(1)}$  とに分ける。そのそれぞれに対し、摂動後の軌道  $\phi_p$  は、変換行列  $U$  を用いて、

$$\phi_p = \sum_q \phi_q^{(0)} U_{qp},$$

と書ける。 $U$  は生成子  $\kappa$  により  $U = \exp(\kappa)$  と表され、 $\kappa$  は CPHF 方程式によって求められる。ここで、 $H^{H(1)}$  に対しては  $\kappa$  が歪エルミートとなるのに対し、 $H^{A(1)}$  に対しては  $\kappa$  はエルミート

となる．得られた波動関数を用いて，局所電流密度ベクトル  $\hat{j}(\vec{r})$  が計算される．また，Rigged QED において，

$$\hat{j}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})\hat{D}(\vec{r}),$$

のように定義される局所電気伝導率テンソル  $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$  [2] が計算される．

本研究では主にベンゼンジチオール及びその誘導体に対する計算を行う．図 1 に，本研究で使用するベンゼンジチオールの構造を示す．構造は Hartree-Fock レベルで最適化されている．基底関数は STO-6G を用いる．無摂動状態における電子構造については Hartree-Fock 法により求める．電流存在下での電子構造は独自に開発したプログラムを用いて計算される．両端の S 原子は， $3p_x, 3p_y$  軌道を介してそれぞれ  $-2.0$  eV の結合定数を持って 1 次元 Au ナノワイヤ電極に接続されているとする．

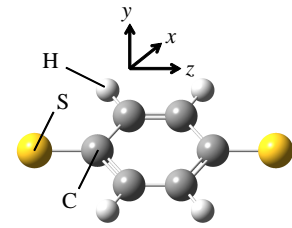


図 1: ベンゼンジチオール

### 【結果と考察】

本抄訳では，ベンゼンジチオールの局所電流密度ベクトルの解析結果を示す．図 2 に  $V = 1.50$  V のバイアス電圧印加時における局所電流密度ベクトル  $\vec{j}(\vec{r})$  を示す．電流密度の大きさや向きが空間各点で大きく異なっており，電気伝導特性の空間依存性が存在していることが確認できる．また， $y = 0$  bohr 面よりも  $y = 1.651$  bohr 面の方がより広い領域で電流密度が大きく，電流が  $\pi$  軌道を通して流れていることが確認できる．図 3 に  $V = 2.00$  V のバイアス電圧印加時における局所電流密度ベクトル  $\vec{j}(\vec{r})$  を示す． $V = 1.50$  V のバイアス電圧印加時と比較して，全体的に電流密度が大きくなっていることが確認できる．今回の計算手法では  $V = 1.00$  V 以下では電流密度は生じなかった．

本講演では，ベンゼンジチオールの誘導体に対する結果との比較，及び局所電気伝導率テンソルについても発表する．

### 【参考文献】

- [1] T. Shimazaki, H. Maruyama, Y. Asai, and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **123**, 164111 (2005).  
 [2] A. Tachibana, *J. Mol. Model.* **11**, 301 (2005); *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **943**, 138 (2010).

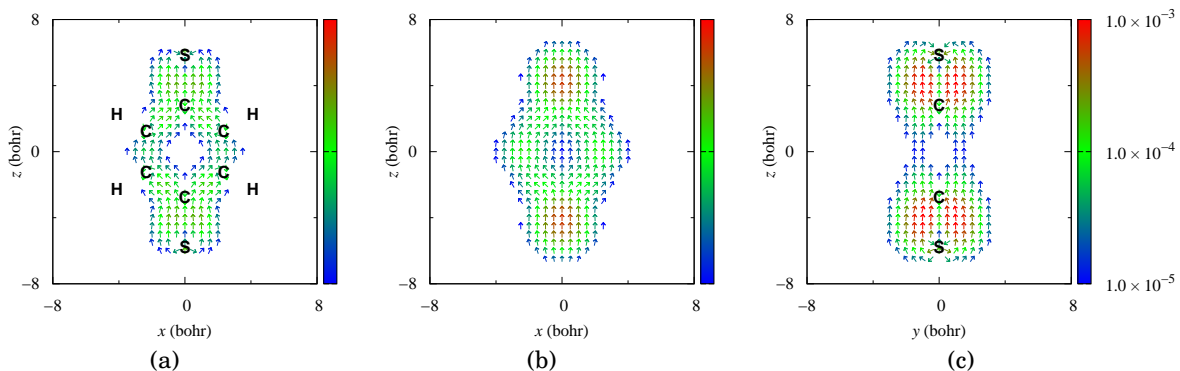


図 2:  $V = 1.50$  V のバイアス印加時の局所電流密度ベクトル  $\vec{j}(\vec{r})$  (a.u.) . (a)  $y = 0$  bohr 面 . (b)  $y = 1.651$  bohr 面 . (c)  $x = 0$  bohr 面 .

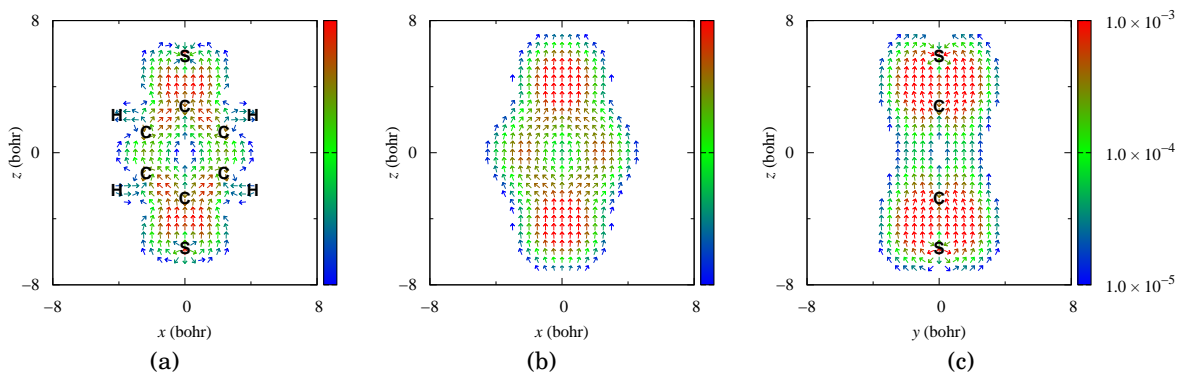


図 3:  $V = 2.00$  V のバイアス印加時の局所電流密度ベクトル  $\vec{j}(\vec{r})$  (a.u.) . (a)  $y = 0$  bohr 面 . (b)  $y = 1.651$  bohr 面 . (c)  $x = 0$  bohr 面 .