

グリーン関数法による分子ワイヤの第一原理計算： 分子軌道基底からのアプローチ

(東大院工¹、科学技術振興機構CREST²) ○多田朋史^{1,2}、渡邊聡^{1,2}

[序文] ナノデバイスにおける電子輸送現象を理論的に研究する手段の一つとしてグリーン関数法がよく用いられ、これまでに多くの計算例が報告されている。我々は、第一原理計算プログラムGAUSSIANをもとに、グリーン関数法によるナノワイヤの電子輸送計算プログラムを開発してきた[1-3]。グリーン関数法を用いる場合、全体の計算時間の律速となっているのは、グリーン関数をエネルギー軸に沿って $-\infty$ からフェルミレベル(E_F)まで積分する部分である。グリーン関数の解析性を利用した複素平面上でのcontour積分が計算時間の大幅な削減に有効ではあるが、我々はさらに計算時間を短縮する手法を考案したので、ここに報告する。

[方法と結果] 計算対象としたのは金(001)面に金原子鎖が架橋されたクラスタ(図1)であり、基底関数としてLANL2MBを使用した。この基底関数では、金の5s, 5p, 5d, 6s軌道が用意されており、残りの電子からの寄与は有効ポテンシャルに組み込まれている。散乱問題のグリーン関数法では、系の行列要素(フォック行列、重なり行列)に加え、電極のグリーン関数が必要になる。

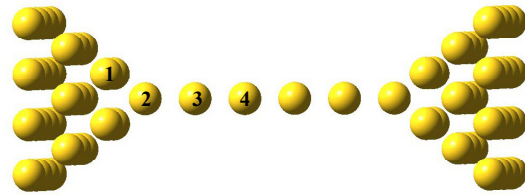


図1 Au₂₉-Au₆-Au₂₉クラスタ

今回、電極のグリーン関数を計算する手順としては、バルクのAu構造から切り出したAu₇₅クラスタの計算を行い、その行列要素から表面グリーン関数法により電極のグ

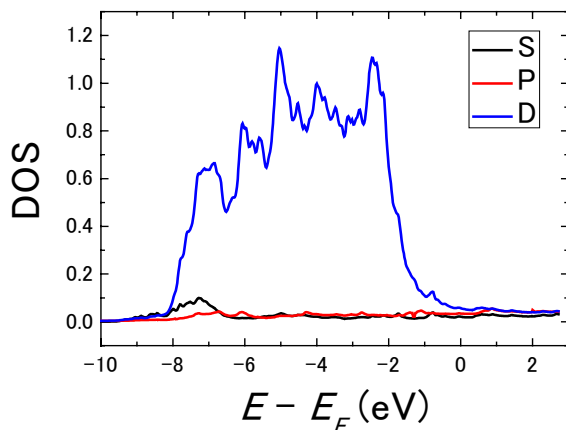


図2 Auの状態密度

リーン関数を求めるという標準的な方法を用いた(図2がその計算例である)。この電極のグリーン関数から図1のクラスタにおける散乱領域のグリーン関数を求め、複素平面上でのcontourに沿って積分し、散乱領域の密度行列を計算する(クラスタ両端の一層づつを除いたAu₃₂を散乱領域と定義した)。Auの5s軌道のエネルギー

は非常に低く (約-100 eV)、それゆえグリーン関数の積分はおよそ-110 eVから E_F まで行う必要があるが、これはcontour 積分を利用したとしても大変な計算労力を必要とする。この問題を回避するため我々はグリーン関数の基底を分子軌道基底にユニタリ変換し、有効積分区間を[-110, -100], [-65, -55], [-20, E_F]の3区間とすることに成功した。さらに、高い計算精度を保ったまま、散乱領域全体の逆行列 (Full-matrix inversion) ではなく部分行列の逆行列 (Submatrix inversion) から電子密度を得る手法を見出した[4]。これにより、計算時間は半分程度に減少する。表1と2は有効積分区間[-110, -100]と[-65, -55]において得られたMulliken populationである (同表中の1から4の数字は図1の金原子1-4に対応している)。区間[-110, -100]は金原子の5s, 区間[-65, -55]は金原子の5p軌道がドミナントな領域であり、ほぼ原子核の電荷を遮蔽している数値が得られているが、完全な遮蔽には至っていない。つまり、これらのSemi-Core Stateも計算に入れるべきとこの結果は示している。一方、Full-matrix inversionとSubmatrix inversionの数値誤差は大変小さく、Submatrix inversion が (Semi)-Core Stateの計算に有効であることを示している。講演では、計算手法、計算精度等について詳細に報告する。

表1 区間[-110, -100]における積分値

Method	Mulliken population			
	1	2	3	4
Full-matrix inversion	1.993	1.993	1.993	1.993
Submatrix inversion	1.996	1.990	1.994	1.995

表2 区間[-65, -55]における積分値

Method	Mulliken population			
	1	2	3	4
Full-matrix inversion	5.955	5.979	5.989	5.987
Submatrix inversion	5.964	5.971	5.983	5.988

[参考文献]

- [1] T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa, J. Chem. Phys. 121, 8050 (2004).
- [2] T. Tada, S. Hamayama, M. Kondo, and K. Yoshizawa, J. Phys. Chem. B, 109, 12443 (2005).
- [3] S. Tanibayashi, T. Tada, S. Watanabe, and K. Yoshizawa, Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- [4] T. Tada and S. Watanabe, submitted.