

2E14

単一分子電気伝導と非断熱相互作用の効率的な *ab initio* 計算方法の開発

(東大院工) 中村 恒夫、山下 晃一

[序] 近年、単一分子電気伝導の分野において、分子エレクトロニクスへの応用だけでなく、非弾性トンネリングによる単一分子分光 (IETS) や吸着分子の振動誘起など、電子輸送過程での非断熱相互作用といった観点からも多くの研究がなされている。また、実験研究において、NDR(negative differential resistance)に代表される非線形な I-V 曲線や IETS を用いた選択的振動励起などが幾つかの分子について報告されている。しかし、これらの非断熱過程は高速過程であり、また、分子と電極 (tip) のコンタクト領域での原子構造、電子との非断熱相互作用を直接観測することは難しい。詳細な電子輸送・移動機構についての知見を得るためには、**単純なモデル計算ではなく、表面の寄与を正しく含んだ現実的なコンタクト領域に対する電子輸送過程での第一原理計算が必要である。**

一方で、第一原理計算を上記のような系に適用する際、系の電極部分は半無限系であり、分子を含んだコンタクト領域 (散乱領域) は量子力学的開放系であるという困難がある。この問題に対し平均場近似の枠内で計算可能なスキームの1つとして、非平衡グリーン関数法 (NEGF) と密度汎関数法(DFT)を組み合わせた方法 (NEGF-DFT) が挙げられる。しかし *fully ab initio* な計算の現実系への適用は (1) 電極のセルサイズあるいは基底関数系が大きい場合、電極部分の自己エネルギー計算が数値的に不安定になる (2) 散乱領域で展開されるグリーン関数の計算コストが高い (3) SCF の収束性が悪い、といった問題により、いまだ幾つかのテスト系に限られているのが現状である。そこで本研究では NEGF-DFT の枠組みに基づき、大型分子コンダクタンスにも適用可能でかつ、計算コストについてもより効率的な計算方法の提案と電子 フォノンの非断熱相互作用を含んだ非平衡状態の定式化を行う。

[理論] 今回提唱する効率化の為のアルゴリズムのうちには以下の4つにまとめられる。

- 1 . Embedding potential の導入による散乱領域のサイズダウン
- 2 . 分子軌道 (MO) によるグリーン関数の摂動展開を用いた SCF 計算
- 3 . truncated MO space によるグリーン関数行列のコンパクト
- 4 . 一般化特異値分解 (GSVD) による自己エネルギーの数値不安定解の除去

Embedding potential は散乱領域のエッジが孤立散乱領域だけに通常の Kohn-Sham 法を適用することで十分バルクの Hamiltonian を再現するような一体ポテンシャル (赤字) として定義される。

$$H[D_{ww}^{F,ex}] = T + V_{ion} + V_{ext} + V_H[D_{CC}^{F,ex}] + V_{XC}[D_{CC}^{F,ex}] + V_H[D_{ww}^g] - V_H[D_{CC}^{F,g}] + V_{XC}[D_{ww}^g] - V_{XC}[D_{CC}^{F,g}]$$

また、密度行列は以下のような簡単な式になり数値積分も容易になる。

$$D_{CC} = \frac{1}{2\pi i} \int dEG_{CC}^{PT<}(E) = \text{diag}[d_i] = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{E_{\text{sup}}} dEG_{CC}^{PT<}(E) + \frac{1}{2\pi i} \int_{E_{\text{sup}}}^{E_{\text{inf}}} dEG_{CC}^{PT<}(E) = d_i^{fr} + d_i^c$$

$$d_i^{fr} = -\frac{1}{\pi} \left\{ \arctan \left(\frac{2(E_{\text{inf}} - \varepsilon_i^0)}{\Gamma_{Li}(\varepsilon_i^0 + \frac{V_b}{2}) + \Gamma(\varepsilon_i^0 - \frac{V_b}{2})} \right) + \frac{\pi}{2} \right\}$$

[計算・結果] テスト計算として金電極でのベンゼンジチオール：Au(111)/BDT/Au(111)を対象にした。吸着は 4×4 表面の hollow サイト構造を考え、基底関数は DZP レベル行った。散乱領域は Au 各 3 層、つまり Au48-BDT-Au48 でモデル化した。また Au 各 6 層、つまり Au96-BDT-Au96 から Embedding potential を求め、エッジでのバルクに対応する potential が再現された。この操作により系のサイズは 2266×2266 から 1546×1546 に減少したことになる。さらに幾つかの truncated MO space から I-V 曲線を計算した。Fig.1 に 3 通りの計算結果を示す。この結果から MO 展開された必要な Green 関数行列サイズは 185×185 で収束した結果が得られることがわかる。ここで、摂動展開は SCF 計算での密度行列に更新にのみ用いられ、電流など最終的な物理量計算では非対角項も含んだグリーン関数で計算されることを強調しておく。また非断熱相互作用による自己エネルギーや、非平衡フォノングリーン関数計算についても MO 展開で同様な計算スキームに拡張することが可能である。

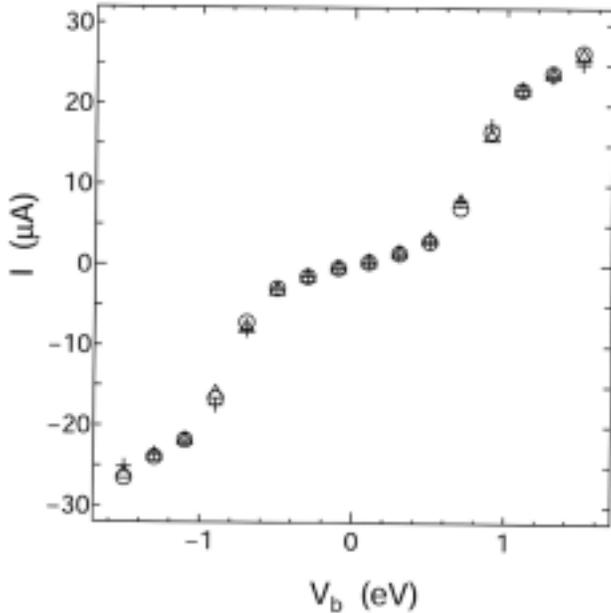


Fig. 1 各 truncated MO space を適用して NEGF-SCF により計算された I-V 曲線