

非平衡量子伝導シミュレーションと その基礎理論研究の現状

浅井美博

産業技術総合研究所・計算科学研究部門

(〒305-8568) つくば市梅園 1 - 1 - 1 中央第二

【緒言】多くの分子科学、固体物理、材料科学分野の電子状態シミュレーション・コードは熱平衡状態にある分子や物質を適用対象にしているが、最近、電極間の電圧下にある分子や物質の電子状態や電流などの非平衡物性の計算が可能なシミュレーション・コードが現れ始めている。実際の実験環境や、材料開発の現場に電子状態シミュレーションが一步近づいた点は好ましい事ではあるが、未だ残された課題も多く現在発展途上中である。本講演では非平衡量子伝導シミュレーションとその基礎理論研究の現状を概観し、その問題点と今後を展望したい。

【現状】タイトルにも用いた量子伝導^{1,2}という言葉は、電流が流れる物質内部で散乱が起こらないと言う事を意味している。これに対する補正理論は後ほど紹介するが、「量子伝導」という言葉は、このシミュレーションに大きな制約を課す事になる。つまり「散乱が無い」非常にクリーンな理想的な材料か、「散乱による平均自由行程より小さな」物質や分子に適用対象が限定されるという事になる。

理論の大枠を解説しよう。「散乱が無い」ので物質や分子の伝導度 G は、もし電極内部からの反射が無ければ、それらの透過確率 T に比例するはずである。これは $G=(e^2/h)T$ と表現されランダウア公式と呼ばれる。非平衡グリーン関数理論による“定式化”から簡単な思考実験的な理論での“導出”まで様々な議論から導かれるが実験的にも確認されている。透過確率 $T=1$ の原子ワイヤーを延伸した時には、ワイヤーが細くなるたびに伝導チャンネル数 M が整数値間で急激に変化するが、それに伴い $G=M(e^2/h)$ に従う様にコンダクタンスが変化し、破断直前のシングルチャンネルの時にユニットコンダクタンス $G=(e^2/h)$ に達する事が実験的に確認されている。“導出”の際の「電極内部からの反射が無ければ」は新たな制約要因にはなるが、現実の電極内部では散乱体が多く簡単に熱平衡が実現するであろうから、内部からの反射が完全に無い（熱電極仮説）としても問題ない。実際の計算では、電極内部での散乱体は考慮に入れる必要は無く、電極内部の電子が熱浴に接しているとし、グリーン関数は自己エネルギーの虚時間軸に境界条件課せば良い。（Kadanoff-Baym の温度境界条件）

ここまで来れば、コンダクタンス G を第一原理計算するには電極に挟まれた物質や分子の透過確率 T を計算すれば良い事になる。 T の計算は図1の様に、分子の場合とスピン伝導系の様なマクロな物質（膜）の場合で少し異なるが、基本的には分子や物質と電極の接合自己

エネルギー Σ を計算する事により求まる。 Σ は分子や物質と電極の重なり積分と電極の表面グリーン関数から計算される。電極の表面グリーン関数を計算する方法には幾つかのバリエーションがあるが、基本的には半無限電極の1電子ハミルトニアンを表
面方向に平行な“レヤー”に分割し、

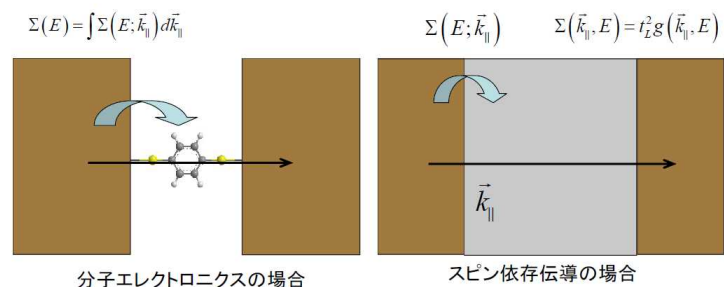


図1 接合自己エネルギー Σ

各々のレヤーのグリーン関数を逐次法で解くという手順を踏む。この方法は「1電子ハミルトニアン」への分割を要する事でも解るとおりレヤー間のポテンシャル変化を取り入れる事は困難であり、通例バルクに対する計算でポテンシャルを決め、全レヤーがこのポテンシャルを持つと仮定せざるを得ない。この点は現実的な欠点となる可能性がある。物質や分子内部の電子間反発はハートレー・フォック近似の範囲では散乱源にならない。ただしハートレー・フォック・ポテンシャルは電圧に応じて変化するので、この項が非平衡的な伝導の原因の一つになり得る。この様な理論の範囲でFe(001)/MgO(001)/Fe(001)という接合素子のコンダクタンスの計算が行われ、当時実験が良く行われていたアモルファス材料のコンダクタンスの実験値と比して非常に大きな計算結果を出していた。³これに刺激を受けた実験家が後日、結晶接合素子を作成し、非常に高いコンダクタンスを得てTMR比の飛躍的な向上に繋がったと言う逸話がある。⁴量子伝導シミュレーションの有用性を示す好例である。

【補正理論】では散乱の影響は全くないのであるか？分子を例にして見よう。分子振動による非弾性的な電流の変調 (d^2I/dV^2 の分子振動エネルギー位置でのピーク・ディップ構造) は1968年頃のトンネル接合素子における分子不純物実験により知られる所となり、⁵その物理機構も大方理解されていたが、⁶この様な非弾性トンネル分光 (IETS) が系統的に研究され、そのスペクトル形状の物質依存性や、ピーク・ディップ発生に対する振動モード依存性が実験的に議論され始めたのはここ数年である。理論・シミュレーション研究も2004年の拡張ヒュッケル近似と自己無撞着ボルン近似 (SCBA) を用いた計算から始まり、⁷現在では *ab initio* 量子化学計算と SCBA や、⁸密度汎関数法・第一原理電子状態手法と最低次ボルン近似を用いた計算⁹まで様々なレベルでの計算が行われるに至っている。スペクトル形状の物質依存性¹⁰や振動モード依存性に関する理論も現れ、メインピーク (ディップ) の振る舞いに関しては満足な理解が得られていると考えられる。最近是非弾性散乱による分子・電極の破断寿命や局所熱が実験的に見積もられ、それを記述する電子伝導とフォノン熱伝導の自己無撞着理論が提案され、非弾性散乱による熱生成とそれに伴う熱輸送・局所加熱が計算出来る様になってきており、それらの量と IETS スペクトル詳細との関係が議論されている。¹¹

【問題点】補正理論の発展の結果、小さな導体でも平均自由行程じたいが小さくなるので導体のサイズが「散乱による平均自由行程より小さく」なる事が難しい事が判明してきた。その様な散乱的な状況においても使用に耐えうる第一原理伝導シミュレーションコードも現れている。一方、非平衡量子伝導シミュレーションの適用範囲が比較的クリーンな系に限定される事には変わりない。散乱体の多い実用材料の多くへの伝導シミュレーションの適用には注意を要する状況が続くと思われる。

【謝辞】本講演内容のいくつかは島崎智実氏との共同研究の結果得られたものです。谷口正輝氏、木口学氏、N.J.Tao 氏とは本講演内容に関する有益な御議論をさせて頂きました。感謝いたします。

参考文献(1)浅井、広瀬、小林、石田、日本物理学会誌、64, 263 (2009) (2)Y. Asai and H. Ishida, "Quantum theory of transport properties of single molecules", Pan Stanford Pub. Co. (in preparation). (3)W. A. Butler et al, Phys. Rev. B63, 054416 (2001) (4)湯浅、他、Synthesiology, 2, 211 (2009) (5)J. Lambe and R.C. Jaklevic, Phys. Rev. 165, 821 (1968) (6)D.J. Scalapino and S.M. Marcus, Phys. Rev. Lett.18,459 (1967) (7)Y. Asai, Phys. Rev. Lett. 93, 246102 (2004) (8)T. Shimazaki and Y. Asai, Phys.Rev.B77,075110(2008) (9)H. Nakamura et al, Phys. Rev. B78, 235420 (2008) (10)T. Shimazaki and Y. Asai, Phys. Rev. B77, 115428 (2008) (11)Y. Asai, Phys. Rev. B78, 045434 (2008)