

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」  
平成16年度採択研究代表者

浅井 美博

(産業技術総合研究所 グループ長)

## 「単一分子伝導・接合シミュレーション」

### 1. 研究実施の概要

分子を巨視的な電位差の下に置き、その伝導特性を工学的に利用しようとする試み、即ち分子エレクトロニクス研究において、現在最も重要な事はその物理と化学に関する基礎的な理解を確実に深める事である。単一分子と言う極微の世界での伝導現象や、単一分子とマクロな電極との間の界面接合状態の詳細が伝導に与える影響などの、最も基本的な事柄で未だ良く理解されていない事があまりにも多いのがこの分野の現状であろう。我々のプロジェクトのねらいは、単一分子電気伝導における界面接合状態の影響や伝導に伴う様々な散逸過程等に対する学理を確立する事にある。理論・シミュレーション・実験が協力してこれらの問題を解決する。電極フェルミエネルギーと分子内のポテンシャルの差の絶対値が大きな金属電極・有機分子系とそれが小さなシリコン電極・有機分子系を二つの重要な物質系と捉え、これらの系での伝導に対する電極電界効果や量子散逸効果、更には界面構造や表面状態に焦点をあてた研究を行う。今年度は“伝導電子と分子内振動の結合に由来する非弾性電流の電子状態理論の開発”、“有限バイアス効果を精度良く計算する為の非平衡グリーン関数法とリカージョン転送行列法および非平衡グリーン関数法と局在基底大規模電子状態計算法等との融合研究”など、理論・手法面での幾つかの研究進展が果たされたと同時に、“シリコン電極・有機分子吸着系における負性抵抗の実験観測”などの実験研究での研究進展も得られた。今後、理論・シミュレーション・実験が互いの知見を集積できる標準系をシリコン電極・有機分子系と金属電極・有機分子系の双方で確立し、我々のプロジェクト研究における研究協力の相乗効果が上がる様な運営を行いたい。

### 2. 研究実施内容

プロジェクト開始年度にあたる今年度は下半期のみの実施期間であったが、既に述べた様に“伝導電子と分子内振動の結合に由来する非弾性電流の電子状態理論の開発”、“有限バイアス効果を精度良く計算する為の非平衡グリーン関数法とリカージョン転送行列法および非平衡グリーン関数法と局在基底大規模電子状態計算法等との融合研究”、更には“シリコン電極・有機分子吸着系における負性抵抗の実験観測”等を含め多くの研究進展が得られた。しかしそれらの多くは投稿準備中であり、現段階で研究年報に掲載・公

開する事が必ずしも適当でないものも多い。ここでは既に出版済みの“伝導電子と分子内振動の結合に由来する非弾性電流の電子状態理論の開発”に関して報告する。

二つの巨視的な電極の間に安定的に一個の分子を吸着させる事自体、分子エレクトロニクスにおいては（特に金属電極・有機分子吸着系では）非常に重要な課題であるが、更にそのデバイス構造が電流を流した時に安定的に存続し得るかどうかという、分子デバイスの電流下での動的構造安定性の問題も非常に深刻かつ重要な問題である。この問題は分子デバイスを作製するときに、メリットとデメリットの双方を持っている。デメリットは電流を流した事により分子が吸着位置から移動し、最悪の場合二電極間から脱離し分子デバイスが破壊されてしまう可能性がある事である。メリットはむしろ電流による構造変化を積極的に利用し、電流誘起スイッチングとして利用できる可能性がある点である。何れにしても電流下での構造安定性の問題は分子デバイス作製において非常に重要な基礎的問題である。この様な工学応用可能性との関連のみならず、この問題は単一分子という極微の世界における電気伝導に伴う“ジュール熱”発生や、エネルギー散逸の問題と密接に関連しており、基礎科学面においても非常に興味深い側面を有している。

この問題を解明する為に、電子・分子内振動結合に由来する伝導電子に対する非弾性散乱過程の詳細を理論的に考察した。現実的な吸着分子・基板金属をモデル化せずに取り扱う為に、原子1個あたりに複数の軌道がある場合の電子・分子内振動結合定数及び電子・分子内振動結合に由来するin scattering関数、out scattering関数の原子軌道表示の理論式を導出し、行列要素を電子状態計算で求め、それらを用いて自己無撞着的に電流計算を行った。この非弾性散乱効果を取り入れた二電極間の電流*i*は以下の表式で与えられる；

$$i = i_{elastic} + i_{inelastic}$$

$$i_{elastic} = \frac{e}{h} \sum_q Tr \left[ \Sigma_p^< G^R \Gamma_q G^A - \Gamma_p G^R \Sigma_q^< G^A \right]$$

$$i_{inelastic} = \frac{e}{h} Tr \left[ \Sigma_p^< G^R \Gamma_\phi G^A - \Gamma_p G^R \Sigma_\phi^< G^A \right]$$

二電極間の電流*i*は弾性電流*i<sub>elastic</sub>*と非弾性電流*i<sub>inelastic</sub>*という二つの成分の和として書き表される。ベンゼン・ジチオールが二つの金（1 1 1）表面に挟まれて吸着したと仮定し、その時の伝導電子・分子内振動結合に由来する弾性電流及び非弾性電流を計算した。（図1）

トンネル領域にある分子・電極系では非弾性電流の値自体は大きくは無いが、これにより分子内振動励起が起これ、その励起能が高ければ構造変化が誘起される可能性がある。図1の振動モード励起によりなされる仕事量はバイアス電圧が0.8ボルトの時  $1.5 \times 10^{-12}$  と見積もられる。仮に振動励起の寿命が20nsとすると脱励起が起これる前に印加される電流により振動自由度に移るエネルギー量は0.2eV、即ち2量子に相当する励起が起これる事になる。この様な計算を様々な吸着系に行い、脱離や構造異性化の反応障壁と振動励起エネルギーとの大小関係を調べる事により、各々の系において電流誘起構造変化を引き起こすこ

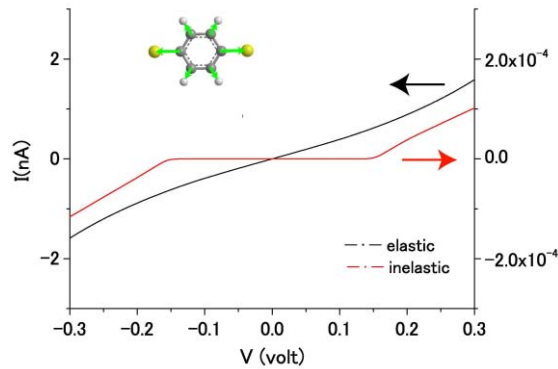


図 1 :  $1240\text{ cm}^{-1}$ の振動数を持つ $A_g$ モードとの結合による弾性（黒）及び非弾性（赤）電流

とが可能かどうかを理論的に議論する事が可能である。最も寄与が大きいと思われるホルスタイン型の電子・分子内振動結合定数には分子軌道エネルギーの基準座標微分項が現れるので、この微分が0の場合即ち全対称モード以外の場合、非弾性電流は流れない。いくつかの全対称モードによる非弾性電流の電圧に対する二次微分をバイアス電圧に対してプロットした結果を図2に示す。

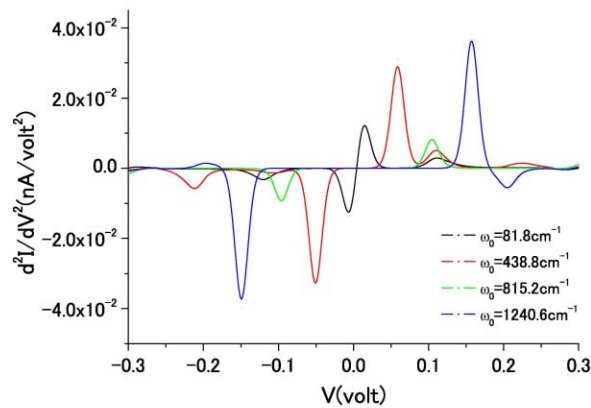


図 2 :  $A_g$ モードに対する非弾性電流の電圧二次微分

ホルスタイン型電子分子内振動結合以外の、より小さな結合を通して全対称モード以外の振動モードが非弾性電流に小さな寄与を持つ可能性がある。このような振動モード特異性を理解する事は電流誘起構造変化を理解する上で重要であろう。今回の研究により具体的な分子・電極吸着構造や電子構造に立脚して、非弾性電流の構造・振動構造特異性を理論的に理解する事が可能になった。この理論を様々な電極・分子吸着系に適用し、その結果を

実験結果と詳細に比較検討する事により、将来ナノスケール領域における伝導現象と機械的特性の間に存在するであろう特徴的な相関に関する本格的な知見が蓄積できるであろう事を期待している。その過程で電流計算の際に援用している電子状態計算の高精度化も行う必要になってくる。これは次年度以降の課題の一つである。

### 3. 研究実施体制

#### 理論グループ

- ① 研究分担グループ長：浅井 美博（産業技術総合研究所、グループ長）
- ② 研究項目：単一分子電気伝導の理論

#### 伝導シミュレーショングループ

- ① 研究分担グループ長：広瀬 賢二（日本電気（株）基礎・環境研究所、主任）
- ② 研究項目：電極間分子の電気伝導シミュレーション

#### 構造シミュレーショングループ

- ① 研究分担グループ長：森川 良忠（大阪大学、助教授）
- ② 研究項目：有機分子・金属界面及び有機分子・シリコン界面の構造、電子状態、及び、接合反応過程に関する理論シミュレーション

#### 表面化学グループ

- ① 研究分担グループ長：川合 真紀（東京大学、教授）
- ② 研究項目：単一分子の電気伝導に関する実験

#### シリコン表面グループ

- ① 研究分担グループ長：吉信 淳（東京大学、助教授）
- ② 研究項目：シリコン表面に結合した有機分子のトンネル分光による単一分子物性の研究

### 4. 主な研究成果の発表

#### (1) 論文発表

○ Yoshihiro Asai

“Theory of Inelastic Electric Current through Single Molecules”

Physical Review Letters, Vol.93 P.246102\_1-4 (2004)

○ Yoshihiro Asai

“Erratum: Theory of Inelastic Electric Current through Single Molecules

Physical Review Letters, Vol.94, No.9, 099901\_1-2 (2005)