

「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

(独) 産業技術総合研究所計算科学研究部門 研究グループ長)

「単一分子伝導・接合シミュレーション」

1. 研究実施の概要

当該研究課題の目的は、分子エレクトロニクスのような工学応用可能性を念頭に置き、単一分子電気伝導問題におけるキャリア注入と散逸過程に関する基礎学理を確立する事にある。

平成17年度までの研究では、伝導に伴う非弾性散乱問題や分子伝導度の長さ依存性問題に対する基礎理論研究と、第一原理 embedding potential 法やリカージョン転送行列法等のシミュレーション手法開発等で成果が得られた。平成18年度はこれらを土台にして、①非弾性電流に対する電圧効果、②金属原子架橋系の伝導に対する酸素混入の影響、③大規模系の第一原理電気伝導計算、④電圧印加に由来する吸着構造スイッチング等の問題に対する理論・シミュレーション研究において成果が得られた。更に、⑤フェルミレベル近傍での分子局所状態密度に対する分子内置換基の及ぼす影響、⑥シリコン基盤に対する有機分子接合における位置・方向選択性等の問題と伝導測定等の実験研究も進展した。⑥に関しては理論シミュレーションからの裏づけも行った。平成18年度は以前に比べ具体的な適用計算研究が増えた。今後は、これらの適用計算と実験の詳細な比較検討を行うと同時に、より広い視点に立った理論・実験結果の検証を行い、単一分子伝導問題における基礎学理の内、本プロジェクトで解明出来た部分を提言したいと思っている。

2. 研究実施内容

概要中①～⑥に関する研究を実施した。以下にその内容を説明する。

① 非弾性電流に対する電圧効果

単一分子を介した電流は分子振動により散乱され抵抗が生じる。電流に伴って分子振動励起が起こる過程が非弾性過程であり、それが起こらない過程が弾性過程である。分子の様なトンネル領域では非弾性過程により電流を増加し、弾性過程は電流を減少させ正抵抗を生む。トンネル領域では弾性過程は劣勢であり、非弾性過程が支配的である。しかしながら、両者の優劣は電極の化学ポテンシャルと分子エネルギーの差、即ちエネルギーギャップにより決められる。前年度の研究からこれらの事が判明した。平成18年度は有限電圧効果を、線形応答を超えて取り扱う事により、これ等の事がどの様に変化を受けるかを、第一原理量子化学計算を

行う事により研究した。有意な変化は高い電圧を掛けた時に発現する。有限電圧による電荷非平衡分布変化を考慮に入れない計算では、化学ポテンシャルが分子エネルギーに接近する“共鳴的な”状況が容易に起こり、それに伴う弾性過程の優勢が見られるが線形応答を超えた計算ではその様な振る舞いは見られなかった。線形応答計算は弾性過程の優位性を強調しすぎる事が判明した。

② 金属架橋系の伝導に対する酸素混入の影響

有限バイアス電圧下の2平面電極に挟まれた分子やナノ構造の電子構造を、エムベディッド Green 関数法と FLAPW 法により第一原理から計算するプログラムを作成した。これを用いて2電極間の金属原子架橋、および金属原子間に酸素原子が挿入された金属原子架橋の電子構造と電子伝導度を調べた。その結果、(1)Auの6sバンドに由来する電子伝導度が挿入された酸素原子の散乱により減少すること、(2)原子鎖に垂直方向に伸びた酸素の2p軌道が新たな伝導チャネルを提供すること、(3)ある長さ以上の酸素挿入原子鎖が強磁性的になること、など新しい知見が得られた。

③ 大規模系の第一原理電気伝導計算

原子局在基底を用いた第一原理電気伝導計算手法により、単一有機分子やカーボンナノチューブの伝導特性解析を行った。電極接合した分子やナノチューブの電気伝導度を解析し、電気伝導度に対する電極の金属状態と分子の電子状態の混成による効果を解析した。また、ナノチューブの伝導特性における金属電極接合効果を解析し、その効果に対するナノチューブの長さ依存性を明らかにした。更に、数百ナノから数ミクロンのチャンネル長をもつ大規模なナノ複合系の電気伝導を線形応答の久保理論の範囲内で取り扱う計算手法を開発した。ここでは波束の時間発展を数値計算し、波束の拡散した距離から久保公式によりコンダクタンスを計算する。時間発展演算子にチェビシェフ多項式を用いてオーダーN計算を実現した。10ミクロン長のカーボンナノチューブ(CNT)の伝導計算を(およそ100万原子)行い、光学フォノン散乱効果とショットキー障壁界面効果について調べた。前年度に引き続行った「第一原理非平衡伝導計算による負性微分抵抗の研究」において以下の結論に至った；電極間にベンゼンダイチオール分子を挟んだ架橋系の電気伝導を、分子・電極間の接触を変えながら電流・電圧特性を計算した。接触が良好な場合は分子軌道のHOMO-LUMO状態が微分コンダクタンスに現れること、不良接触の場合にも同様な非線形な電流・電圧特性が現れること、金属電極のフェルミ長程度の接触不良がある場合に特異な負性微分抵抗が表れる可能性があることなどを見出した。

④ 電圧印加に由来する吸着構造スイッチング

有機/金属界面に関しては、分子と基板金属との電子準位接続を支配する要因について研究を進めるため、ペンタセンと金属基板との界面の研究を進めた。また、分子スイッチの発現機構を明らかにするために金属基板上に吸着したOPE分子吸着構造に対する電場の効果を詳細に調べた。その結果、電場によって吸着構造が正・負いずれの場合においても起こること

が示され、その要因も明らかになった。さらに、有機/金属界面で重要となる長距離ファンデルワールス相互作用をより精度良く計算するためのエネルギー汎関数を導入し、ペンタセン/金など典型的な系に適用した。その結果、分子-基板間の吸着エネルギーはかなり良く再現できた。

⑤ フェルミレベル近傍での分子局所状態密度

単一分子電極系における電気伝導において最も重要となるフェルミレベル近傍の局所状態密度を明らかにし、分子設計による状態密度制御法を探索すること目的に、安息香酸誘導体/Cu(110)電極モデル系について、アミノ基とハロゲンを3種類の置換位置に導入したときの状態密度変化を極低温STMにより計測した。分子のLUMOとLUMO+1に由来する状態がフェルミレベル近傍に出現し、それらのピーク位置は、置換位置や置換基の電子的性質により整理して理解できることが明らかとなった。

⑥ シリコン基盤に対する有機分子接合における位置・方向選択性

1. 平成18年度は、Si(100)c(4x2)表面の非対称ダイマーに非対称アルケンが位置選択的に化学吸着することを低温STMを用いて研究した。我々はアルケン分子がシリコンダイマーに[2+2]環化付加反応するときダウンダイマーサイトに π 電子を供与する中間体を経由することを提案している。2メチルプロペンおよびプロペン分子はC=Cの両側が非対称なために中間体の構造も非対称であることが予測され、その構造安定性が最終生成物の構造を決定すると考えられる。今回の実験結果は、位置選択的の反応が起こることを実証した。さらに、理論の赤木グループとの共同研究により、中間体の構造がカルボカチオンのになっていることが解明され、上記の反応系では「マルコフニコフ則」が適用できることを示した(J. Am. Chem. Soc. 129(2007) 1242 に公表)。

Si(001)表面におけるアルケン分子の環状付加反応では、前駆状態(中間体)の構造と電子状態が決定的に重要である。本年度は、非対称アルケン分子が「吸着方向の選択性」を示す理由が前駆状態の非対称な構造に由来し、それが立体障害ではなく純粋に電子論的な効果によるものであることを第一原理計算による解析で見いだした。それは有機化学の付加反応における有名な選択則である「マルコフニコフ則」の考え方を表面系に拡張するものであった。

2. 固液反応を用いて Si(111)表面と有機分子をラジカル反応で直接結合させ、様々な半導体-有機分子系を作製することを試みた。これらの有機分子表面に対してソフトかつよく規定された電極として水銀を用い、「半導体-有機分子-金属」構造を構築し、単一有機分子層の電気伝導特性の測定を行った。その結果、電流 vs 電圧特性は非線形を示し、理論グループと協力して解析と原因の解明にとりくんでいる。

縮退半導体としての n-Si(111) 表面を長鎖アルキル修飾した系において、水銀電極による I-V 特性の測定結果が特徴的な非対称性を示すことが吉信グループによって報告された。そこでドーパントを考慮した系を設定して、ESM 法+第一原理計算の枠組みで電

場の効果を調べ、真空側に突き出したアルキル鎖に局在する状態のエネルギーシフトが電子の伝達経路に影響を与えると解釈を支持する結果を得つつある。

3. 研究実施体制

(1)「理論」グループ

①研究者名

浅井 美博((独)産業技術総合研究所計算科学研究部門 グループ長)

②研究項目

- ・単一分子電気伝導の理論

(2)「伝導シミュレーション」グループ

①研究者名

広瀬 賢二(日本電気(株)基礎・環境研究所 主任研究員)

②研究項目

- ・電極間分子の電気伝導シミュレーション

(3)「構造シミュレーション」グループ

①研究者名

森川良忠(大阪大学産業科学研究所 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

(4)「表面化学」グループ

①研究者名

川合真紀(東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授)

②研究項目

- ・単一分子の電気伝導に関する実験

(5)「シリコン表面」グループ

①研究者名

吉信 淳(東京大学物性研究所 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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Ohara M, Kim Y, Kawai M ; Controlling the reaction and motion of a single molecule by vibrational excitation; CHEMICAL PHYSICS LETTERS 426 (4-6): 357-360; 20060400; 160802029
- Y. Kakefuda, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu; Compact UHV system for fabrication and in situ analysis of electron beam deposited structures using a focused low energy electron beam; Review of Scientific Instruments, vol.77 p.053702 (2006); 20060505;
- H. Ishida, D. Wortmann, and A. Liebsch; Electronic structure of SrVO₃(001) surfaces: A local-density approximation plus dynamical mean-field theory calculation; Physical Review B, Vol.73, P.245421 (1-7), (2006) (2006); 20060619; 160801024
- T. Ohwaki, D. Wortmann, H. Ishida, S. Blugel, and K. Terakura; Spin-polarized field emission from Ni(001) and Ni(111) surfaces; Physical Review B, Vol.73, P.235424 (1-9), (2006) (2006); 20060622; 160801025
- 小原通昭, 金 有洙, 川合真紀; 「Cu(111)表面に吸着した(CH₃S)₂の単分子解離反応およびCH₃Sの単分子ホッピング運動」; 表面科学, 27 401-407 (2006); 20060700; 160802030
- Satoshi Katano, Yousoo Kim, and Maki Kawai; Local structure and assembly of formate adsorbed on Ni(110): Low temperature scanning tunneling microscopy study.; Chem. Phys. Lett., Vol. 427 379-382 (2006); 20060801; 160802024
- Katano S, Herceg E, Trenary M, Kim Y, and Kawai M; Single Molecule observations of the adsorption sites of methyl isocyanide on Pt(111) by low-temperature scanning tunneling microscopy; Journal of Physical Chemistry B, 110 (41):20344-20349 (2006); 20061019; 160802054
- Takeshi Nakanishi(AIST) and Tsuneya Ando(TIT); Aharonov-Bohm effects on conductivity in carbon nanotubes: A tool for determination of a gap due to strain and curvature; Physica status solidi (b), Vol. 243 (2006) No. 13, pp. 3370-3374; 20061002;
- Takeshi Nakanishi(AIST) and Takeo Kato(ISSP); Thermoelectric Power of a Quantum Dot in a Coherent Region; Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76 No. 3 (2007) 034715; 20061218;
- K.H. Lee, J.J. Yu, and Y. Morikawa; Comparison of localized basis and plane-wave basis for density-functional calculations of organic molecules on metals; Physical Review B, Vol. 75. P045402-1-5 (2007); 20070103; 160804062
- Masashi Furukawa, Hiroyuki S. Kato, Masateru Taniguchi, Tomoji Kawai, Takaki Hatsui, Nobuhiro Kosugi, Tomoki Yoshida, Misako Aida, and Maki Kawai; Electronic states of DNA polynucleotides poly(dG)-poly(dC) in the presence of iodine; Physical Review B, Vol.75. P.045119(1-9) (2007); 20070119; 160802063

- C. A. Perroni, H. Ishida, and A. Liebsch; Exact diagonalization dynamical mean-field theory for multiband materials: Effect of Coulomb correlations on the Fermi surface of Na_{0.3}CoO₂; Physical Review B, Vol.75. P.045125 (1-9) (2007); 20070124; 160801033
- Hiroyuki Ishii, Yoko Tomita, and Takashi Nakayama; Relaxation processes of transient current in nano-contact system: effects of electrode ; Physica status solidi (c), (2007); 20070207; 160803061
- Kazuhiro Oguchi, Masashi Nagao, Hirobumi Umeyama, Tetsuo Katayama, Yoshiyuki Yamashita, Kozo Mukai, Jun Yoshinobu, Kazuto Akagi and Shinji Tsuneyuki,; Regioselective cycloaddition reaction of alkene molecules to the asymmetric dimer on Si(100)c(4x2); J. Am. Chem. Soc. Vol.129, 1242-1245, (2007); 20070301;
- Y. Yamashita, K. Oguchi, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, S. Shin, N. Tamura, H. Nohira and T. Hattori; Soft x-ray absorption and emission study on the silicon oxynitride/Si(100) interface; J Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 46, L77-L79 (2007); 20070301;
- Katano S, Kim Y, Matsubara H, Kitagawa T, Kawai M; Hierarchical chiral framework based on a rigid adamantane tripod on Au(111); Journal of the American Chemical Society 129(9):2511-2515; 20070307;