

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 単一分子伝導・接合シミュレーション

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

浅井 美博 (産業技術総合研究所 計算科学研究部門グループリーダー)

主たる共同研究者

石田 浩 (日本大学文理学部 教授(平成16年10月～20年3月))

広瀬 賢二 (日本電気(株)エレクトロニクス研究所 主任研究員(平成16年10月～20年3月))

小林 伸彦 (筑波大学大学院数理物質科学研究科 准教授(平成16年10月～20年3月))

森川 良忠 (大阪大学産業科学研究所 准教授(平成16年10月～20年3月))

川合 真紀 (東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授(平成16年10月～20年3月))

吉信 淳 (東京大学物性研究所 教授(平成16年10月～20年3月))

3. 研究内容及び成果

3-1. 研究実施および成果の概要

本研究では、分子エレクトロニクスにおける電極問題を解明するために、二つ重点物理現象、「量子散逸効果の研究」と「電極電界効果の研究」の機構解明を目指した。これらが実現している物質系の電子状態を理解することも重要であるため、二つの物質群、「有機分子・金属電極系の研究」と「有機分子・シリコン電極系の研究」も同時に重点研究対象とした。本研究は「電極問題解明」というコンセプトの下に、単一分子伝導における非弾性散乱効果や負性抵抗機構等を解明し、分子エレクトロニクスの基礎学理確立に貢献した。従来、弱いとされた日本の分子エレクトロニクス研究のレベルを著しく向上し、国内外にその存在感を十分に示し、更なる飛躍の足掛かりを構築した。チームとして大きく括ると次の主要成果を得ている。

1) 単一分子電気伝導の支配要因の理論的解明

共鳴領域とトンネル領域(原子ワイヤーと分子ワイヤー)における伝導特性とその接合相互作用変化や摂動に対する応答性の相違を解明した。共鳴領域のコンダクタンスの長さ依存性において、単純な準位共鳴モデルでは説明がつかない反転した振動的振る舞いが現れる事と、その発生条件を発見した。非弾性スペクトルの peak/dip 構造を支配している物理パラメータ相図を理論的に導出しその支配因子を解明した。

2) 振電的な非弾性電流のシミュレーション基礎理論開発と実験事実の確立

電気伝導に対する振電的な非弾性効果を取り入れた電子状態理論を構築し、トンネルギャップが無限大の極限における非弾性電流の振動モード依存性と非平衡電圧依存性を解明した。非弾性スペクトルの線形の支配要因を見出した。電子伝導とフォノン熱伝導を自己無同着に取り扱う理論を構築し、原子ワイヤー・分子ワイヤーにおける非弾性効果により変調を受けたフォノン熱コンダクタンスの電圧依存性を理論的に予言した。新たに提唱したアクション・スペクトル法を用い非弾性電流の振動モード依存性を実験的に解明した。これ等の研究により非弾性問題の理解が著しく進み、この現象の用途の一つとして、振動スペクトルが挙げられる事が確かになった。電流が本当に分子を介してのものであるかどうかを判別するために、非弾性スペクトルが非常に良い方法である事は極めて明らかである。

3) 負性抵抗現象の確立

シリコン表面吸着分子の STS 測定を行い負性抵抗現象を確認した。短分子においては電圧によるエネルギーシフトは小さく、短分子における負性抵抗の原因とは考えがたいが、長分子系においてはエネルギー

ーシフトが顕著である事がシミュレーション・実験双方の研究から解明された。単一分子架橋系において電極・分子間の一方の結合が切れた時、その間隙に現れる真空ギャップが伝導に大きな影響を及ぼす事を伝導シミュレーションの結果から見出した。

4) 分子スイッチング機構の確立

金表面に吸着した oligo-(phenylene ethynylene)分子が STM 短針の電場のオン・オフにより配向変化する事を第一原理電子状態計算により解明した。

5) FLAPW・EMベディッド Green 関数法に基づく高精度計算法の確立

FLAPW 基底を用いた EMベディッド Green 関数法に基づく高精度計算法を確立した。これにより遷移金属を含む広範な電極材と接合した分子の高精度伝導計算が可能になった。金・酸素系、白金・水素系、白金・ベンゼンジチオール系の精密伝導計算を行った。実験グループとの協力研究を行った。

6) 標準単一分子架橋系の確立

田中チームの北川グループが開発したアダマンタン三脚分子の単分子膜の STS 測定を行い、この系の電子系が優れた単一分子性を有する事を確認した。分子と金属電極をつなぐ分子末端の官能基と金属の組み合わせを検討し、コヒーレントな接続と接点障壁を有する接続が作り分けられることを示した。金属の種類を変えて、接点構造がフェルミレベル近傍に大きな電子密度を形成するか否かも検討した。

7) 大規模系の伝導シミュレーション法の確立

局在基底法を用いて様々な金属電極に接合したカーボン・ナノチューブの第一原理伝導計算を行った。さらに、数百ナノから数ミクロンのチャンネル長を持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を用いて扱う計算手法を新たに開発した(時間依存波束拡散法)。この手法はバリスティック領域から拡散領域まで幅広い領域で用いることが可能である。ここでは、CNT トランジスタのチャンネル伝導に応用し、電極とのショットキー界面およびフォノン散乱が伝導に及ぼす効果について研究を行った。

8) 単一分子化学反応の可逆的制御

走査トンネル顕微鏡を用いることにより、金属表面に吸着した 1 個の分子について、分子内の特定な化学結合を選択的に切断・形成する化学反応を可逆的に引き起こすことに成功した。

3 - 2 . 研究グループの分担

3 - 2 - 1 . 単一分子電気伝導の理論 (産総研 浅井グループ、日本大学 石田グループ)

- a) コンダクタンスの長さ依存性の理論
- b) 非弾性電流の理論(非弾性電流の量子化学計算、非弾性電流の線形理論、フォノン熱伝導への非弾性効果)
- c) 固体表面での電子構造・電子伝導の精密計算[石田グループ分担分](強磁性 Ni 表面からの電界放出、強相関 SrVO₃ (001)表面の電子構造、Landauer 公式と Bardeen 公式の再定式化、酸素原子挿入-金原子鎖の弾性電子伝導度、分子架橋の弾性電子伝導度)

3 - 2 - 2 . 電極間分子の電気伝導シミュレーション(広瀬賢二、小林伸彦)

- a) 平面波基底を用いた単一分子系の非平衡伝導の第一原理計算
- b) 局在基底展開法を用いた大規模単一分子系の第一原理電気伝導計算
- c) 線形応答理論に基づいた巨大ナノ系の電気伝導計算

3 - 2 - 3 . 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、接合過程に関する理論シミュレーション(大阪大学 森川グループ、東京大学 赤木グループ)

- a) 有機分子吸着と界面における電子準位接続
- b) Alq₃/Al 界面における電子準位接続
- c) チオール系自己組織化膜の吸着状態

- d) 分子スイッチの微視的機構
- e) Si(100)表面におけるアルケン分子の吸着プロセスの解明[赤木グループ分担分]
- f) Si 表面に吸着した炭化水素分子へ電場の影響

3 - 2 - 4 . 表面化学グループ (東京大学 川合グループ)

- a) 電極と分子の接点の電子および幾何構造
- b) 芳香族分子と接点構造: 官能基の相対位置による共鳴効果
- c) 金属電極と有機分子接点の電子構造
- d) 化学反応を利用した接点構造の制御
- e) 非弾性トンネル過程を介した分子振動の励起及び振動状態の検出
- f) DNA 鎖の電気伝導
- g) シリコン表面上における有機分子 1 次元構造形成

3 - 2 - 5 . シリコン表面グループ(東京大学物性研究所吉信グループ)

- a) Si(100)表面への非対称アルケンの位置選択的環化付加反応の発見
- b) Si(100)表面への 1,4-シクロヘキサジエンの吸着状態
- c) Si(100)表面に机型吸着した 1,4-シクロヘキサジエン分子で観測される NDR 的特性
- d) 水素終端 Si(111)表面に結合したアルキル鎖を介した電気伝導特性
- e) Si 基板表面の極薄酸化膜の界面電子状態の解明
- f) マイクロフォーカス電子ビームを用いた多層 Fe(CO)₅ の Si(100)表面への電子誘起 Fe デポジション

4 . 事後評価結果

4 - 1 . 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

原著論文(国内誌 2 件、国際誌 64 件)、招待講演(国内会議 7 件、国際会議 29 件)、特許出願はゼロ。3年間のプロジェクトとすれば、量的には十分である。原著論文が発表された雑誌も、国内誌では J. Phys. Soc. Jpn, J. J. Appl. Phys., 外国誌では、J. Am. Chem. Soc., J. Phys. Chem., J. Chem. Phys., Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. B, Surf. Sci., など著名なものである。

以下に主な成果について要約する。

1) 原子ワイヤーや分子ワイヤーに対する電気伝導の理論とシミュレーション

この課題に関する研究は、いくつかの項目からなっている。

1-1) 共鳴領域(原子ワイヤ的)とトンネル領域(分子ワイヤ的)における伝導特性の統一的理解

量子ワイヤー(原子ワイヤーや分子ワイヤー)の伝導特性として、コンダクタンスのワイヤー長さ依存性が、原子ワイヤーでは振動的振る舞いをするのに対して、分子ワイヤーでは指数関数的に減衰することが知られている。この振る舞いを、簡単な1次元のタイトバインディングモデルを用いて統一的に解析し、伝導特性を制御するパラメータを明確にした。モデルは単純であるが、示唆に富んだ興味深い結論が得られている(Y. Asai and H. Fukuyama, Phys. Rev. B, **72**, 085431 (2005))

1-2) 振電的な非弾性散乱のシミュレーション基礎理論

この項目の研究が、本プロジェクトの最も重要な成果であると評価する。本プロジェクトが始まる前の伝導理論の状況では、弾道的なコンダクタンスの計算に力が注がれており、非弾性散乱への取り組みはあったが、ワイヤーの振動状態を正確に取り入れるような精緻な理論は行われていなかった。浅井は、分子の電子状態に対しては、拡張ヒュッケルという簡単な近似に限定したが、分子振動による非弾性散乱を取り入れる定式化を行い、Au(111)電極に挟まれたベンゼン・ジチオール分子の場合に、振電的非弾性散乱の効果をシミュレーションした(Y. Asai, Phys. Rev. Lett. **93**, 246102 (2004))。その後、この計算は第一原理のハートレーフォック法による計算へと拡張され、より現実的なシミュレーションを可能とした(T.

Shimazaki and Y. Asai, J. Chem. Phys. に投稿済み)。また、非弾性電流成分の電圧に対する2次微分 d^2I/dV^2 が分子ワイヤーの場合には、分子振動エネルギー正值にピーク、負値にディップになるのに対して、原子ワイヤーでは逆の振る舞いをする事が知られているが、その理由を明らかにした (T. Shimazaki and Y. Asai, Phys. Rev. Bに投稿済み)。

この理論は、更に熱伝導と電気伝導の自己無撞着な扱いへと発展されつつあり、量子ワイヤーの伝導についての基礎的に重要な問題の解決に重要な貢献が期待される。

1-3) 第一原理計算による、精密および大規模伝導計算の手法開発とプログラム開発

現実の量子ワイヤーの伝導実験を解析したり予測したりするには、現実を精密に再現する計算が必要であると同時に、将来のデバイスへの貢献を目指すには、大規模な系の伝導計算を可能にしなければならない。こうした目的のもとに、いくつかの異なる伝導計算の手法が開発され、それに基づいて種々の具体的計算が行われた。

主たる成果としては、

- ・FLAPW基底を用いたエムベディッドGreen関数法に基づく電子伝導計算の高精度計算法が開発されたことにより、遷移金属電極、金電極など任意の電極が現実的に扱えるようになった。また、金属細線への水素原子や酸素原子の介入などの効果も詳細に解析できるようになった。今後は精密実験との定量的な比較が可能になると期待される。
- ・分子ワイヤーと電極との不完全な接合の効果が詳しく解析され、従来は分子の持つ分子準位とフェルミ準位の関係で議論されていたコンダクタンスの実験結果は、分子ワイヤーと電極との不完全な接合の効果として解釈される可能性があることが指摘された (K. Hirose and H. Kobayashi, Surface Rev & Lett. **13**, 179 (2006), Physica E (2007) in press)。これは、長年にわたる、実験データと理論計算における定量的に大きい食い違いの原因を解明したことになるものと思われる。
- ・数百ナノから、数ミクロンのチャンネル長を持つ大規模な系の伝導計算を、線形応答の久保理論の範囲内で行う手法を開発した。これはいわゆるオーダーN法の計算になっている。この方法を用い、電子・格子相互作用や不純物散乱の効果を取り入れることにより、チャンネルを長くしていくにつれて、弾道的な伝導から、拡散的な伝導に移行する様子を調べることができると期待される (H. Ishii, N. Kobayashi and K. Hirose, Surf. Sci. (2007) in press; Physica E (2007) in press; Phys. Rev. B submitted)。

2) 電極と分子の接合に関する第一原理計算

この課題については、金表面での有機分子(ペンタセン、チオール系、oligo-(phenylene ethylene))の吸着状態、 Alq_3/Al 界面の構造と電子状態に関する第一原理計算、および $Si(001)$ 表面での有機分子(アルケン)の吸着プロセス、 $Si(001)$ 表面に吸着した1,4-シクロヘキサジエンへの電場の効果に対する第一原理計算が行われた。

前者 における興味深い成果としては、 Alq_3/Al 界面での構造と、それに伴う界面での電子準位接続の詳細が明確になったこと (S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Chem. Phys. Lett. **420**, 523 (2006)、および電場によるoligo-(phenylene ethylene)分子の配向制御の機構の解明を挙げることができる。後者 においては、エチレンとアセチレンの $Si(001)$ 表面での吸着構造の相違が、吸着前駆状態の振る舞いにあることの指摘、非対称アルケン分子の環状付加反応における選択則の議論、を挙げることができる。特に、後者 の研究は、以下の項目4)の実験研究との密接な連携により、 Si 表面での有機分子の吸着過程についての優れた成果に繋がったことを評価したい。

3) 単一分子吸着のSTMによる制御と振動分光法の開発

STMを利用して、分子吸着の電子状態を精緻に観測し、あるいは分子の吸着状態を制御する高度な技

術が開発され、興味深い成果が多く得られた。中でも、特に興味深いと思われるものは、分子反応をSTMで制御し、分子と基板との接合構造を制御する仕事(S. Katano et al. Science **316**, 1883 (2007); J. Phys. Chem. **B110**, 20344 (2006))、およびSTMによる電子の非弾性トンネル過程を介した分子振動励起の解析から、吸着した単一分子の振動スペクトルを得るアクションスペクトル法の開発である(M. Ohara, Y. Kim and M. Kawai, Chem. Phys. Lett. **426**, 357 (2006), Y. Sainoo et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 246102 (2005))。後者は、STM非弾性分光では限られた振動状態のシグナルしか検出されないという欠点に対して、アクションスペクトル法はより多様な振動状態に対応できるという利点があり、今後の展開が期待される。

4) Si表面での有機分子の吸着特性の解明と伝導特性の測定

Si表面と有機分子の結合の安定構造と吸着のメカニズムに関する研究は高いレベルのものとなっている。この研究においては、実験と理論が密に連携することにより、この問題に関する基礎的学理はほぼ確立したと結論されている。成果は、Oguchi et al., J. Am. Chem. Soc. **129**, 1242 (2007), H. Kato et al., J. Phys. Chem. **C111**, 2557 (2007) などに発表された。Si(001)表面に吸着した1,4-シクロヘキサジエン分子の単分子トンネル物性測定を行い、共鳴トンネルによるNDRを観測した。この種の研究における混乱した状態の解決に重要な貢献をするものである。

また、Si基板表面の極薄酸化膜の界面電子状態について、X線吸収分光とX線発光分光を用いて、界面でのSiと酸素の結合状態に関する詳細な情報を得ている。この研究は、更に酸化膜の界面状態の解析に拡張された(Y. Yamashita et al., Phys. Rev. B, **73**, 045336 (2006); J. de Physique IV **132**, 259 (2006); J. Appl. Phys. **46**, L77 (2007))。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

ナノテクノロジーにおける、次世代ナノデバイスの多くは、量子ワイヤーの伝導現象を利用するものであり、そこにおける基本的な問題は、量子ワイヤーと電極との接合に関すること、および非弾性散乱まで考慮した伝導現象の理解である。前者について言えば、電極と量子ワイヤーの接合の構造に関する情報が実験的に得にくいという基本的な問題があり、理論による解析と予測が非常に重要な役割を果たす。また、伝導における非弾性散乱の問題は、伝導が弾道的か拡散的かを支配すると同時に、発熱の問題に関係しており、実際のデバイス構築において強い関心を持たれることである。本プロジェクトでは、こうした問題に真正面から取り組み、多くの重要な成果を挙げた。基礎的な科学への貢献とともに、今後のデバイス技術への有用な示唆を与える貢献をしたことを評価する。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本プロジェクトが主催したり共催した国際ワークショップが5度開催されたが、それらは盛会であった。

受賞には以下の1件を挙げることができる。

受賞者:川合真紀

賞の名称:平成17年度日本表面科学会学会賞

受賞理由:固体表面における単分子の動的挙動に関する研究

受賞年:平成17年