

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「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」
研究課題「単一分子伝導・接合シミュレーション」

研究終了報告書

研究期間 平成16年10月～平成20年 3月

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 グループリーダー)

1 研究実施の概要

原子・分子スケールの“物質”を、電子デバイス材料として用いて実現しようとする、分子エレクトロニクスの研究は未だ緒についたばかりである。ブレークスルーが実現した時の技術分野での恩恵が非常に大きい、大変野心的な企てであるが故に、その物理的・化学的な実現可能性を、基礎科学レベルで十分に精査する必要がある。

- ・ ミクロな分子とマクロな電極との接合が、安定的に維持できるかどうか？
- ・ 実測されている電流は本当に分子を経由しているのかどうか？
- ・ 伝導現象において量子力学的なコヒーレンスがどの程度維持されるか？
- ・ 維持されないとすれば、散乱抵抗の支配的機構は何か？
- ・ 界面接合構造や電子・フォノン構造がどのようなものであり、それらの界面状態が分子を介した電気伝導現象にどのような影響を及ぼすか？
- ・ 電気伝導に伴ったジュール熱発生が原子・分子スケールの物質にあるのかないのか？あるとすればどうやって放熱処理すればよいのか？
- ・ どのような電極・分子の組み合わせデバイス部材として適しているのか？

と言った根源的な問題、即ち**電極問題**の解明が、分子エレクトロニクス実現の為には極めて重要である。これらの問題の多くは、界面を介したキャリア注入における根源的な問題でもあり、ナノエレクトロニクス分野一般においても、いずれ顕在化してくると思われる問題でもある。分子エレクトロニクスにおける電極問題を解明する為に、以下の重点研究課題を設定した；

- ・ 量子散逸効果の研究
単一分子伝導に伴う、非弾性散乱効果を、特に電子・分子内振動結合、電子・フォノン結合に注目して研究する。これにより、電気伝導に伴うジュール熱発生や、それに伴う熱散逸過程を研究する。非弾性効果における分子振動の役割を詳細に解明し、振動分光法としての、この現象の利用法を確立する。
- ・ 電極電界効果の研究
単一分子系において、バイアス電圧により、分子軌道準位のシフトがおこるかどうか？おこるとすれば、それがどのような伝導特性の変化を引き起こすか？シフトに対する電極電子状態はどのような役割を果たすか？等の、根源的な問題を解明する。

以上、二つは物理現象の機構解明を目指した研究課題であるが、これ等が実現している物質系の電子状態の理解も同時に重要であり、以下の物質群を重点研究対象とした；

- ・ 有機分子・金属電極系の研究
ヘテロ接合系であり、大きなエネルギー差、又は電荷移動量が期待できる系である。電極金属とそれに結合するアンカー原子の組み合わせとして、分子エレクトロニクス分野で最も良く研究されてきた、金・チオール結合系のより精密な研究を行うと同時に、これを凌駕する特性を持つ金属・アンカー原子の組み合わせを探索する。
- ・ 有機分子・シリコン電極系の研究
シリコンは共有結合結晶でありバンドギャップがあるため、興味深い反応や物性が期待できる。有機分子をシリコン表面に共有結合させることができるので、表面拡散の心配なく分子は極めて安定に固定できる。また、バンドギャップ内に分子軌道を位置させることができれば、共鳴トンネル効果を利用でき様々な応用に展開できる可能性がある。成熟したシリコンデバイステクノロジーを利用できるので、有機分子吸着系とハイブリッドすることにより、ナノスケールでの新しいデバイス構築を目指すことができる。

物理現象の機構解明を目指した2つの重点研究課題を我々のチーム研究の縦糸とすれば、二つの物質系から成る重点研究対象は横糸と位置づけられる。“縦糸研究”と“横糸研究”を強く関連させながらチーム研究を進めて来た。

ナノスケールの世界は量子力学的な振る舞いが非常に顕著な世界であり、日常的な経験に根ざす、我々の“常識”による推察がうまく働かない世界である。経験智が働きにくいナノ構造体材料の物性研究を行うには、量子力学に基づいた理論・シミュレーション研究と局所分光計測研究を縦横無尽に駆使する事が非常に有効である。

この事を実現する為に、チーム内に3つの理論・シミュレーション研究グループと、2つの実験研究グループを設置した。実験グループはいずれも STS(走査型トンネル分光)計測を主な手段とする研究グループである。シミュレーション研究においては、従来の計算手法では不十分な部分が多い為、以下の手法開発的な研究課題を設定した;

- ・ 高精度計算手法の開発

従来の伝導計算手法では遷移金属電極や磁性電極などの電子状態を精度良く記述する事が出来ない。これらの電極材は実験的に大変良く研究されており、実験結果を良く理解する為に、遷移金属電極・分子系の信頼できる理論・シミュレーションを早急に行う事が必要である。更に今後、金属・アンカー原子の組み合わせの良し悪しを、理論・シミュレーションから提案する為にも、信頼度の高い計算手法を確立する事が大変重要である。

- ・ 大規模計算手法の開発

小さな分子のみならず、カーボン・ナノチューブ等の巨大分子も、分子エレクトロニクス材料として有望な候補物質である。これらの巨大分子系の伝導計算を通常の電子状態計算手法を用いて行う事は効率が悪く、巨大分子系に適した独自の計算手法の開発が新たに必要となって来る。その為の伝導計算手法の開発を行う。

本研究課題「単一分子伝導・接合シミュレーション」はナノテクノロジー分野別バーチャルラボのシミュレーション課題の募集に対して応募・採択されたものであり、これ等の理論・シミュレーション手法の開発自身も重要なミッションであると考えているが、3年間という決して長いとは言えない期間の中で、これらの理論と計算手法を用いた優れた研究成果や、それと関連した実験研究の成果が多く出た。以下、主要な研究成果を要約する。

主要な研究成果の概略

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為に、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、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。

⑤FLAPW・エムベディッド Green 関数法に基づく高精度計算法の確立

FLAPW 基底を用いたエムベディッド 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。更に、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、分子内の特定の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。

まとめ

以上の様に、本研究チームは「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。

2 研究構想及び実施体制2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

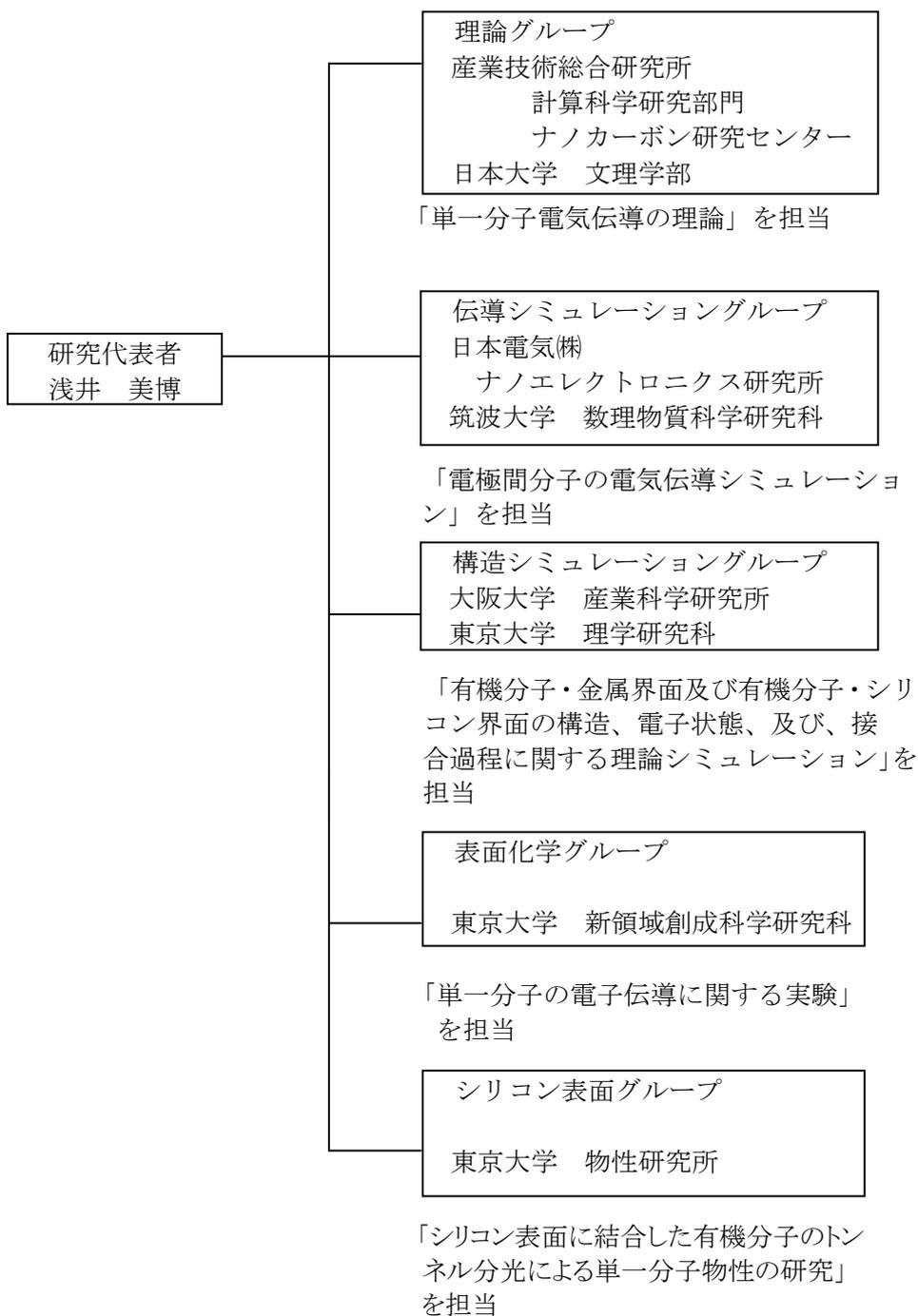
分子エレクトロニクス研究は Aviram と Ratner による分子整流器の提案(1974年)に端を発し、20年以上の歳月を重ねた。決して若いとは言えない研究分野であるが、当時と現在ではその研究基盤が大きく変遷している。当初の研究は、電子移動反応速度論に関係した物理化学者達によって推進されていた。2000年前後に至ってメソスコピック系物理分野、電子工学分野からの参入者が相次ぎ、物理的な研究手法が導入され、分子エレクトロニクス研究は以前と比べて精密化された。ランダウアー公式、走査トンネル分光法等がその手法例である。2001年暮れ、巨大分子系を用いて論理回路が作成されるに至って、分子エレクトロニクスの研究は隆盛を極めた。現在も、大きく注目される分野である分子エレクトロニクス研究ではあるが、電極・分子接合の制御の不完全性に多くは起因しているであろうと思われる、再現性の問題があり、決して未来への展望が明るい状況には無い。小さな分子を用いたナノギャップ系における分子エレクトロニクス研究において、この状況はより厳しい。

この様な時代状況を背景にして、我々は電極・分子接合のキャラクタリゼーションが最も重要であると考えに至った。接合界面における電子状態やその伝導に対する影響、電流が流れている状態での電極・分子接合の構造安定性等、未解明な問題があまにも多いのが分子エレクトロニクス研究の現状である。これらの未解決の問題を広く「電極問題」と呼び、これ等の「電極問題」を解明する為に、「(2)実施体制」で紹介する3つの理論・シミュレーション研究グループと2つの走査型トンネル分光実験研究グループを設置し、以下の6つの研究課題に3年間取り組んだ。括弧内は主な分担グループの略称であり、課題名の下に主要研究内容を記した。

- ・ 量子散逸効果の研究 (理論、表面化学)
伝導に伴う、非弾性散乱効果の理論及び実験研究
- ・ 電極電界効果の研究 (伝導、構造、シリコン表面)
負性抵抗現象の研究の理論及び実験研究
- ・ 有機分子・金属電極系の研究 (表面化学、構造、理論、伝導)
金・チオール系の研究と、より良い特性を持つ金属・アンカー原子の探索
走査型トンネル分光(STS)法、非弾性トンネル分光法(IETS)を用いた伝導計測
吸着構造と振動モードの第一原理電子状態シミュレーション
- ・ 有機分子・シリコン電極系の研究 (シリコン表面、構造)
シリコン・有機分子系の作成とその物性研究
走査型トンネル分光(STS)法、光電子分光法を用いた伝導計測
吸着過程、吸着構造の第一原理電子状態シミュレーション
- ・ 高精度計算手法の開発 (理論、伝導)
FLAPW・エムベディッド Green 関数法の開発
Recursive Transfer Matrix 法の開発
- ・ 大規模計算手法の開発 (伝導)
オーダーN 伝導計算手法の開発

本研究課題「単一分子伝導・接合シミュレーション」はナノテクノロジー分野別バーチャルラボから期間3年に限定して募集されたシミュレーション課題に対して応募・採択されたものであり、CREST他チームの多くとは研究期間が異なる事を御理解願いたい。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 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)

(1)研究実施内容及び成果

● 産業技術総合研究所・計算科学研究部門 浅井グループ分担分

単一分子架橋系の電気伝導の機構の解明を目指した①基礎理論研究と、物理的、化学的に現実的なシミュレーションを行う為に必要な②シミュレーション基礎理論研究の二種類の研究を行った。本プロジェクトでは前者の目的の為に「コンダクタンスの長さ依存性の理論」研究を行い、後者の目的の為に分子振動・フォノンによる「非弾性電流の理論」研究を行った。

① コンダクタンスの長さ依存性の理論

バルク金属を延伸していくと、破断前の電極間に一原子鎖が現れる。この様にして得られた原子ワイヤーと、電極間に一個の分子を架橋結合させる事により得られる単一分子ワイヤーの電気伝導特性が大きく異なる事が実験的に知られている。前者は振動的なコンダクタンスの長さ依存性を持ち、後者は指数減衰的なコンダクタンスの長さ依存性を持つ。この違いを正しく理解する事が、原子・分子スケールの伝導現象の機構解明を果たす上で、まず最初に重要な課題となる。

この違いを理解する為に、図1で示されたタイト・バンド・モデルを用いてコンダクタンスの長さ依存性の支配因子が何であるかを研究した。この結果、コンダクタンスの長さ依存性を規定している重要な物理因子には、(a)電極のフェルミ・エネルギーとワイヤー中の原子ポテンシャルの差、即ちエネルギーギャップ $\Delta E = \varepsilon - E_F$ と、(b)電極とワイヤーの間の有効トランスファー積分 $t_L = t_L^2/t_M$ の二つがある事を見出した。(ε 、 E_F 、 t 、 t_L 、 t_M はワイヤー中の原子ポテンシャル、電極のフェルミ・エネルギー、ワイヤー中のトランスファー積分、電極・ワイヤー間のトランスファー積分、電極のトランスファー積分である。)

$|t_L/t| \neq 1$ の時の「コンダクタンスの長さ依存性」が、どの様にギャップエネルギー ΔE により決められているかを調べた結果を図2に示す。 $\Delta E = 0$ (黒い星印)の時、原子の個数 N が奇数の場合に完全透過が得られ、偶数の場合には透過確率が1より小さくなるという、偶奇振動を示す。 N が奇数の場合、孤立分子軌道エネルギーは電極のフェルミ・エネルギーといつも共鳴するので、この偶奇振動は単純な共鳴準位機構で理解できる。 $|\Delta E|$ が大きくなるに従い、徐々に振動周期が長くなる。 $|\Delta E/t|$ が2を超えると、振動的な振る舞いが指数減衰的な振る舞いへと、突然変化する。これらの振る舞いは実験的に知られている傾向(Smit 等2001年、藤平等2003年)、電子移動反応速度のドナー・アクセプター間距離依存性に関する McConnell 等の既往の理論研究(1961)、更には Mujica, Kemp, Ratner の理論研究(1994)で凡そ知られていた振る舞いと一致する。

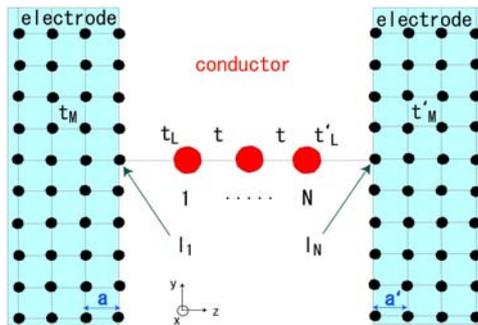


図1 架橋電子系のモデル

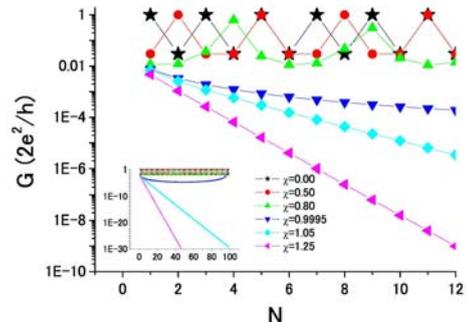


図2 コンダクタンスの長さ依存性

一方で $|\eta_L/t| = 1$ の場合に奇妙な振る舞いが現れる。 $\Delta E = 0$ の時、 N が奇数の場合の完全透過に加え、 N が偶数の場合も完全透過になる。 N が偶数の場合、ワイヤー内部に電極のフェルミ・エネルギーと同じエネルギーを持つ孤立状態は無いので、この振る舞いは非常に奇妙である。これは $|\eta_L/t| = 1$ が満たされる場合のみに現れる、接合を介した量子効果の成せる技である。 $|\Delta E/t|$ が2より大きなトンネル領域においては、この様な強い η_L 依存性は現れない。この事は接合状態変化が、共鳴領域にある原子ワイヤーの電気伝導に対して非常に大きな影響を及ぼす可能性がある一方で、トンネル領域にある分子ワイヤーにおいては、その影響が少ない事を示す。

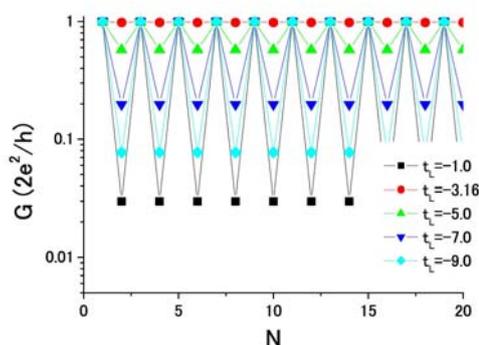


図3 Nが偶数の場合の完全透過

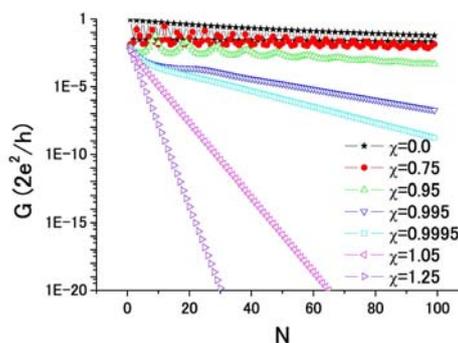


図4 dephasing モデルによる長さ依存性に対する電子・格子相互作用効果

弾性的な電子・格子結合効果の「コンダクタンスの長さ依存性」への影響を、dephasing モデルを用いて研究した。このモデルでは $\varepsilon \rightarrow \varepsilon - i\kappa$ とし、エネルギー依存性を持たないダンピング定数 κ により導入する事により、弾性的な電子・格子結合効果を表現した。その結果、共鳴領域にある原子ワイヤーの「コンダクタンスの長さ依存性」は dephasing 効果を導入する事により、振動的な振る舞いから減衰振動へと大きく変化する一方で、トンネル領域にある分子ワイヤーの「コンダクタンスの長さ依存性」、特にその減衰指数は dephasing 効果の影響を全く受けない事を見出した。この事は弾性的電子・格子相互作用が、共鳴領域にある原子ワイヤーの電気伝導に対して非常に大きな影響を及ぼす可能性がある一方で、トンネル領域にある分子ワイヤーにおいては、その影響が少ない事を示す。

原子ワイヤーの伝導特性は、ワイヤーの長さ、接合状態変化や弾性的電子格子相互作用等に応じて鋭敏に変化する。一方で、分子ワイヤーの伝導特性は非常に顕著な指数減衰的な長さ依存性を示すが、接合状態変化と弾性的電子格子相互作用に対して極めて不活性であると言う事が理論的に明らかになった。

[Y. Asai and H. Fukuyama, Phys. Rev. B72, 085431 (2005).]

② 非弾性電流の理論

A) 非弾性電流の量子化学計算

分子を介したトンネル電流が流れる時、印加電圧が分子振動エネルギーより大きくなると分子振動励起を伴った新たな伝導チャネルが開き、電流量が僅かながら増加する事が、表面科学分野や電子工学分野で実験的に知られており(Ho 総説、2000年)、これを説明付ける為の理論が一準位モデルを用いて議論された。(Datta 等、1991年;Persson 等、1

1987年; 上羽等、2001年)

この様な非弾性電流問題に対しては、分子振動モードや構造が大きな影響を及ぼす事が予想され、実際、振動モード依存性の存在が実験的にも知られているので、この問題を現象論を超えて考える時、理論計算をより現実的に行う事、即ち非弾性電流の電子状態計算が行える様にする事は大変意義深い。この様な背景で非弾性電流の量子化学計算を世界で始めて行った。

電子間相互作用に対してハートレー・フォック近似を用いると、その自己エネルギーは $\Sigma_{HF}^{<(>)}(E)$ はエネルギー依存性を持たない。電子間相互作用は非弾性過程には直接

には関与しなくなる; $\Sigma_{HF}^{<(>)} = 0$ 。非弾性過程には電子・分子内振動(e-mv)結合のみが関与する事になるが、分子振動が電極フォノン等から孤立し、分子振動に対するダンピングの影響が無視できると仮定すると、e-mv 結合由来の lesser, greater 自己エネルギーは

$$\Sigma_{\phi}^{<(>)}(E) = \frac{i}{2\pi} \sum_q \mathbf{M}_q \int d\omega D_q^{<(>)}(\omega) \mathbf{g}^{<(>)}(E - \omega)$$

と与えられる。 \mathbf{M}_q は振動モード q に対する e-mv 結合定数であり、 $\mathbf{g}^{<(>)}$ は電子 lesser (greater) グリーン関数である。 $D_q^{<(>)}$ は分子振動のスペクトル関数で以下に定義される;

$$D_q^<(\omega) = -2\pi i \left[f_b(|\omega|) \delta(\omega - \omega_q) + \{1 + f_b(|\omega|)\} \delta(\omega + \omega_q) \right]$$

$$D_q^>(\omega) = -2\pi i \left[\{1 + f_b(|\omega|)\} \delta(\omega - \omega_q) + f_b(|\omega|) \delta(\omega + \omega_q) \right]$$

ω_q は分子振動エネルギー、 f_b はボーズ分布関数である。定常状態において、電子 lesser (greater) グリーン関数は $\mathbf{g}^{<(>)}(E) = \mathbf{g}^R(E) \Sigma^{<(>)}(E) \mathbf{g}^A(E)$ で与えられるが、特に $\mathbf{g}_{\phi}^{<(>)}(E) = \mathbf{g}^R(E) \Sigma_{\phi}^{<(>)}(E) \mathbf{g}^A(E)$ 、 $\mathbf{g}_C^{<(>)}(E) = \mathbf{g}^R(E) \Sigma_C^{<(>)}(E) \mathbf{g}^A(E)$ とすると全電流の弾性及び非弾性成分は

$$I_{elastic} = \frac{e}{h} \int Tr \left[\Sigma_C^<(E) \mathbf{g}_C^>(E) - \Sigma_C^>(E) \mathbf{g}_C^<(E) \right] dE$$

$$I_{inelastic} = \frac{e}{h} \int Tr \left[\Sigma_C^<(E) \mathbf{g}_{\phi}^>(E) - \Sigma_C^>(E) \mathbf{g}_{\phi}^<(E) \right] dE$$

で与えられる。ここで遅延 (先進) 電子グリーン関数 $\mathbf{g}^{R(A)}$ にはハートレー・フォック自己エネルギーの影響が入っている事に注意する。

$$\mathbf{g}^{R(A)}(E) = \left[E\mathbf{I} - \mathbf{H} - \Sigma_C^{R(A)}(E) - \Sigma_{\phi}^{R(A)}(E) - \Sigma_{HF}^{R(A)}(E) \right]^{-1}$$

Σ_C は電極と分子の接触自己エネルギーであり、 Σ_{HF}^R は二電子積分 $\langle ag || bz \rangle$ を用いて

$$\Sigma_{HF}^R(E)_{ab} = \frac{1}{2\pi i} \sum_{gz} \langle ag || bz \rangle \mathbf{g}_{gz}^<(E) dE$$

と表される。この様な理論に基づき、ベンゼン・ジチオール分子が二つの金(111)電極に挟まれた時の、トンネル電流に対する非弾性効果の電子状態計算を行った。

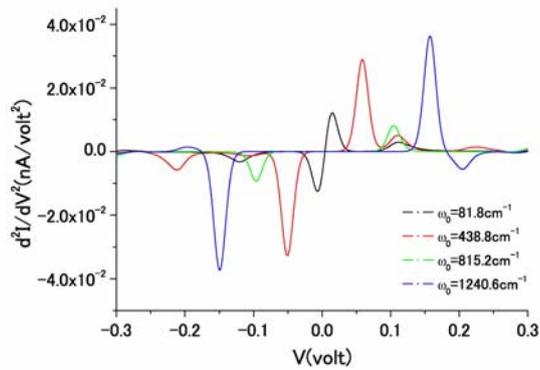


図5 非弾性電流の振動モード依存性

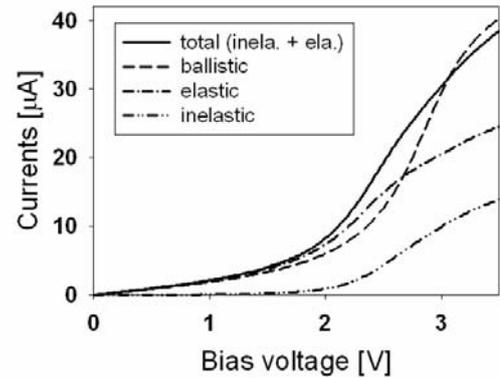


図6 弾性・非弾性電流の電圧依存性

十分に深いトンネル領域にあると仮定すれば、 $e-mv$ 結合定数 \mathbf{M}_q を孤立分子のそれで近似する事が許される。すると結合定数に対する振動モード選択則から、非弾性電流成分の電圧に対する二次微分 $d^2I_{inelastic}/dV^2$ は全対称性振動モードに対してのみ有意な値を取る事になる。全対称振動モードに対する $d^2I_{inelastic}/dV^2$ の拡張ヒュッケル近似を用いた計算結果を図5に纏めた。異なる色のプロットは異なる全対称振動モードからの寄与を表す。全対称振動モード内での非弾性スペクトル d^2I/dV^2 の大小は振動変位等の具体的な振動モードの性質に影響される。

計算の定量性を向上させた第一原理ハートレー・フォック計算を行った。(図6) この図は、電圧の非平衡効果を敢えて含めず、 $V=0$ で求めたハートレー・フォック・ポテンシャル $\tilde{\mathcal{H}}_{HF}(E)_{ab}$ を全ての電圧に対して用いた計算結果を示す。高電圧を印加し化学ポテンシャルが分子軌道準位に近づくと、 $e-mv$ 自己エネルギー Σ_ϕ が増大する。この事により非弾性電流 $I_{inelastic}$ が増加するが、一方で弾性電流 $I_{elastic}$ の弾道電流 $I_{ballistic}$ からの変化分が抑制され始める。高電圧領域においては、化学ポテンシャルと分子軌道準位の“共鳴”により、トンネル系である分子においても、原子ワイヤーにおいて見られる様な常識的な振る舞い、即ち振動による抵抗の増大が見られる様になる。低電圧下の分子では、振動による抵抗の減少が見られる事とは好対照である。しかし、電圧の非平衡効果を含めると、即ち各電圧においてハートレー・フォック・ポテンシャル $\tilde{\mathcal{H}}_{HF}(E)_{ab}$ を計算し、それを電流計算に用いれば、高電圧による分子軌道エネルギーシフトが大きくなり、化学ポテンシャルと分子軌道準位の“共鳴”条件が満たされる事が難しくなる。我々の計算では高電圧下においては非平衡電圧効果による補正が非常に大きく、これが伝導特性に大きく影響するという結果が得られた。分子軌道エネルギーのシフト量の定量性が、非弾性電流の高電圧下での定性的な振る舞いに大きな影響を与える事が判明した。

[Y. Asai, Phys. Rev. Lett. 93, 246102 (2004), T. Shimazaki and Y. Asai, Phys. Rev. B77, 075110 (2008).]

B) 非弾性電流の線形理論

トンネル領域にある分子ワイヤーの非弾性スペクトル d^2I/dV^2 は、分子振動エネルギー

一正值にピーク、負値にディップがしばしば現れるが、共鳴領域にある原子ワイヤーの非弾性スペクトル (d^2I/dV^2 の電圧依存性) はこれとは全く逆、即ち分子振動エネルギー負値にピーク、正值にディップが良く現れる事が実験経験的に知られている。しかし最近、白金電極間に挟まれた水素分子において、非弾性スペクトルがギャップ間距離に依存して、前者・後者 双方の振る舞いを示す事が Ruitenbeek 等 (2002)、木口等 (2007) の実験により示されている。

非弾性スペクトルの支配要因を探る為に、非弾性電流のパラメータ依存性を、一準位モデルを用いて調べた。計算には自己無撞着ボルン近似を用いた。このモデルの範囲では物理パラメータはエネルギーギャップ $\Delta E = \varepsilon - E_F$ と電極・準位間のトランスファー積分 τ の二つに限られる。振動エネルギー正值における d^2I/dV^2 の値を ΔE と τ の関数として纏めた結果を図7に示した。”dip”と記した領域では d^2I/dV^2 が負値を、”peak”と書いた領域では d^2I/dV^2 は正值をとる。黒線は二つの領域間の“相境界”を表し、 ΔE のみならず τ にも大きく依存し、後者の為に相境界線が強く湾曲している。この強い湾曲の為に、例え ΔE が一定でも τ を減少させるだけで”dip”領域から”peak”領域へ変化させる事が出来ると、理論的に予測される。

Ruitenbeek 等 (2002)、木口等 (2007) の実験では同じ白金電極・水素分子系で電極間距離を上げた時に、元の”dip”領域が”peak”領域に変わっている。 τ は距離が長くなれば減少するので、彼等の実験結果は我々の理論結果と良く符合する。Galperin (2004) と上羽 (2007) 等は低次摂動近似、ワイドバンド近似等の幾つかの近似の下に非弾性スペクトル形状を理論的に議論し、 $T(E) > 0.5$ であるかどうかをスペクトル形状の支配因子であると論じている。彼等の理論で与えられる相境界線は、図7の左上のパラメータ領域では我々のそう境界線の良い近似になっているが、右下のパラメータ領域では彼等の理論で無視している Σ_ϕ の影響が顕著になる為、あまり正確ではなくなる。

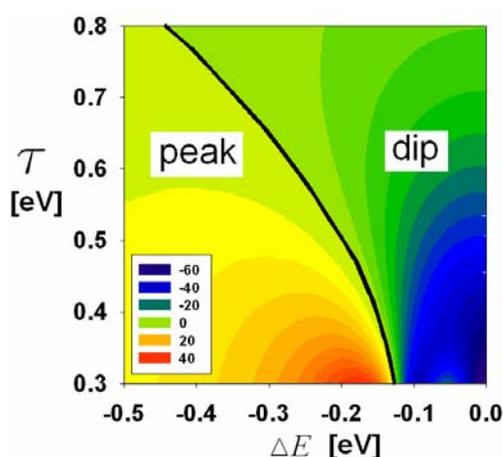


図7 非弾性スペクトル相図

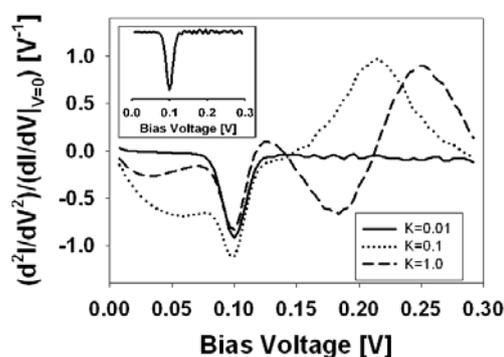


図8 非弾性スペクトルの電極形状効果

実験で見られる、非弾性スペクトルのバックグラウンドの起源の一因を探る為に、電極の巨視的な形状がスペクトルに及ぼす影響を、envelope 関数法を用いて理論的に調べた。その結果、電極の曲率 K が大きくなると、架橋接合位置である電極先端部分に巨視的な envelope 関数が進入し難くなり、その事から来る局所状態密度の強いエネルギーの為に、非弾性スペクトルの振動ピークを覆い隠す様な構造が現れる事を見出した。

[T. Shimazaki and Y. Aasi, Phys. Rev. B, in press.]

C) フォノン熱伝導への非弾性効果

今までの全ての非弾性電流の理論においては、分子振動は電極フォノン等から孤立し、分子振動に対するダンピングの影響が無視できると仮定されて来た。電子系に対しては電極においてのみ熱平衡に達し、分子中では非平衡状態にさらされていると仮定する一方で、分子振動は熱浴に接しており、熱平衡状態にあると言う unphysical な仮定が採られていた。この仮定は電気伝導に伴うジュール熱発生やその収支を考える上で、大変不都合であり、原子ワイヤーの様な系での低エネルギー・ワイヤー・フォノンを考えに入れる時には大変危険な仮定である。

この不都合を解消する為に、熱伝導と電子伝導を自己無同着に取り扱う非弾性伝導理論を導出し、原子ワイヤー系に適用した。電極間の温度差が無い場合、非平衡フォノン効果が電子系において最も顕著に現れるのは d^2I/dV^2 のオフセットである。即ち電圧がフォノン閾値を大きく超えた領域に於いても d^2I/dV^2 はゼロに落ちずに有限値に留まる。

非弾性的な電子・フォノン結合が存在すると、フォノンコンダクタンスに対して電子系の影響、特に電圧依存性が現れる様になる。電圧がフォノン閾値を超えると、フォノン熱コンダクタンスがやはり閾値的に増加する。この様なフォノン熱コンダクタンスの電圧に対する閾値的な振る舞いは、当チーム表面化学グループの川合等の提唱したアクション・スペクトルと類似点を持つ。

[Y. Asai, submitted to Phys. Rev. B.]

● 日本大学・文理学部 石田グループ分担分

③ 固体表面での電子構造・電子伝導の精密計算

本研究では、2 つの半無限結晶に挟まれた界面領域の電子構造を、密度汎関数法の範囲の第一原理により計算するプログラムを開発した。この計算法を用いることにより、金属電極間の分子架橋・原子鎖の弾性電子伝導度、金属界面に絶縁体を挟んだトンネル接合でのトンネル伝導度、結晶表面から真空への電界放出電流、強相関遷移金属酸化物表面の電子構造を計算した。

電極間にバイアス電圧が加わり電流が流れる系には、通常の3次元周期系のバンド計算法は適用できない。本研究では、Inglesfieldのエンベディング法を用いて、界面垂直方向の非周期性を扱った。この方法では、界面および下地結晶の表面1, 2 原子層を含むエンベディッド領域 Ω における一電子ポテンシャルのみを自己無撞着に計算し、 Ω 外側の半無限結晶の効果は、境界面に働く複素エンベディングポテンシャルにより表現される。また、電場による真空中への電子放出や、遷移金属・遷移金属化合物の電子構造を密度汎関数法の範囲で正確に扱うため、本研究では一電子 Green 関数を線形化補強平面波基底(LAPW)を用いて展開した。

最近、本研究以外にも、2 電極間の分子架橋・ナノ構造の電子構造を計算する方法が多数開発されている。それらは局在基底を用いる方法、平面波基底を用いる方法、実空間で波動関数または Green 関数を計算する方法に分類できる。局在基底を用いる方法では、電界電子放出など散乱状態の波動関数を扱えない。また平面波あるいは実空間を用いる方法では、原子核位置でのクーロンポテンシャルの特異性を扱えないため、擬ポテンシャル法あるいはPAW法に頼らざるを得ない。FLAPWに基づく本研究の計算法は、散乱状態および内殻電子を含む全電子を扱える数少ない方法である。以下、本研究で得られた成果をまとめる。

A) 強磁性 Ni 表面からの電界放出

最近、カーボンナノチューブなどを用いた電界放出型フラットディスプレイの開発が急速に進んでいる。しかし、これまで電界放出の第一原理計算は、ジェリウム表面などモデル系に限られていた。我々は、本研究で開発された計算プログラムを用いて、強磁性 Ni(001)及び Ni(111)清浄表面から真空へのスピントロニクスにおけるスピンの源としても重要である。

図1は Ni(111)表面の表面原子に射影された一電子状態密度を、表面ブリルアン域内の対称方向に沿って描いたものである。通常の薄膜近似の表面電子構造の計算では、面内

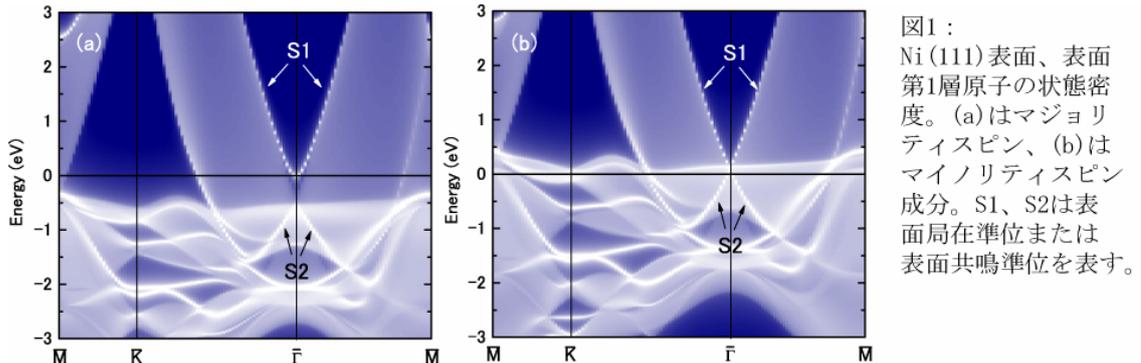


図1: Ni(111)表面、表面第1層原子の状態密度。(a)はマジョリティスピン、(b)はマイノリティスピン成分。S1、S2は表面局在準位または表面共鳴準位を表す。

の2次元波数を指定すると一電子準位は離散化するが、本計算では半無限系を扱っているため、バルクの連続スペクトル、エネルギーギャップ内の表面局在準位を正しく表現できる。図1のように、Ni(111)表面では、フェルミ準位付近に表面局在準位・共鳴準位があり、これらが電界放出電流に大きな寄与を与える。一方、Ni(001)面では、バルク Bloch 状態からの電界放出が主であることが分った。Landauer の弾性電子伝導度は、バルク Bloch 状態からのトンネル電流しか記述することができないため、我々はバルク状態と表面局在状態からのトンネル電流を同時に計算するための新しい公式を用いた。

図2は、Ni(001)、Ni(111)表面に対して計算された Fowler-Nordheim プロットである。どちらの場合も、強電場領域まで直線的な振る舞いをする。図3は、トンネル電流のスピントロニクス率を表す。両表面ともフェルミ準位付近の状態密度を反映して、マイノリティスピンのトンネル電流が、マジョリティスピンの電流を上回る。スピントロニクス率は 10~20%であり、(111)面では電場の強さとともにスピントロニクス率が減少するのに対して、(001)面では増加することが分った。

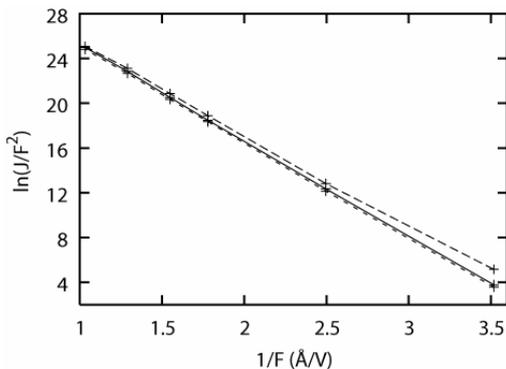


図2: Ni(111), Ni(001)表面からの電界放出電流の Fowler-Nordheimプロット。破線はNi(001)面、実線はNi(111)の全電流、点線はNi(111)面のバルク状態からのトンネル電流。

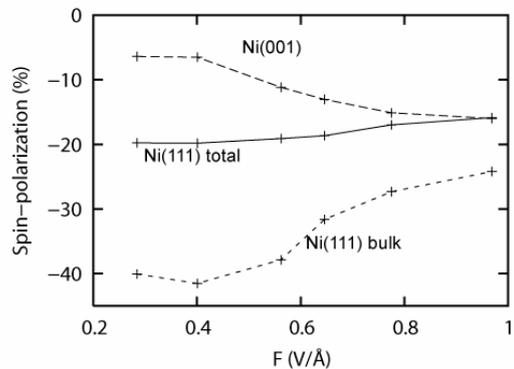


図3: Ni(111), Ni(001)表面からの電界放出電流のスピントロニクス率の電場依存性。F

B) 強相関 SrVO₃(001)表面の電子構造

最近、酸化物ヘテロ界面を次世代電子デバイスに応用するための基礎研究が進んでいる。例えば、Mott 絶縁体 LaTiO₃とバンド絶縁体 SrVO₃の界面が金属になることが示された。更に強磁性金属 SrRuO₃に SrTiO₃を挟んだ磁性トンネル接合が作成された。このような酸化物ヘテロ界面の理論解析を目指して、我々は、本研究で開発された半無限計算プログラムを用いて、強相関酸化物 SrVO₃(001)表面の電子構造を計算した。

図4は、表面終端層が SrO 層の場合と VO₂層の場合について、表面最外層の V 原子の

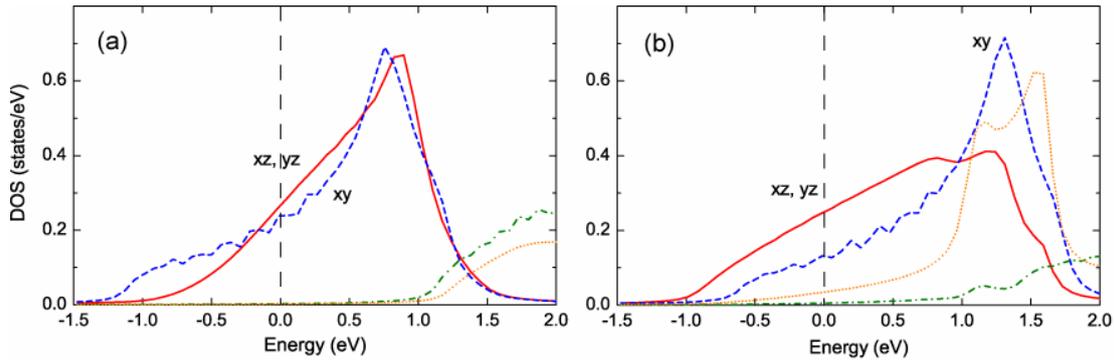


図4：SrVO₃(001)表面における最外V原子の3d状態密度。(a)表面終端層がSrO層の場合、(b)表面終端層がVO₂層の場合。実線はxz/yz、破線はxy、点線は3z²-r²、一点鎖線はx²-y²成分

状態密度をLDAの範囲で計算したものである。SrO終端の場合、表面のV原子を囲む酸素の正八面体配位が不変のため、バルク原子の状態密度からの変化は穏やかである。ただし、xz/yzバンドは表面垂直(z)方向の近接原子を失うため有効バンド幅が減少し、xyバンドは少し下方にシフトする。終端層がVO₂層の場合、Vサイトは正八面体対称性を失うため、特にxz/yzバンドの状態密度の変化が大きい。一方、xyバンドは、2次元性のため状態密度の形状は殆ど変化しないが、結晶場の効果により、上方に大きくシフトする。

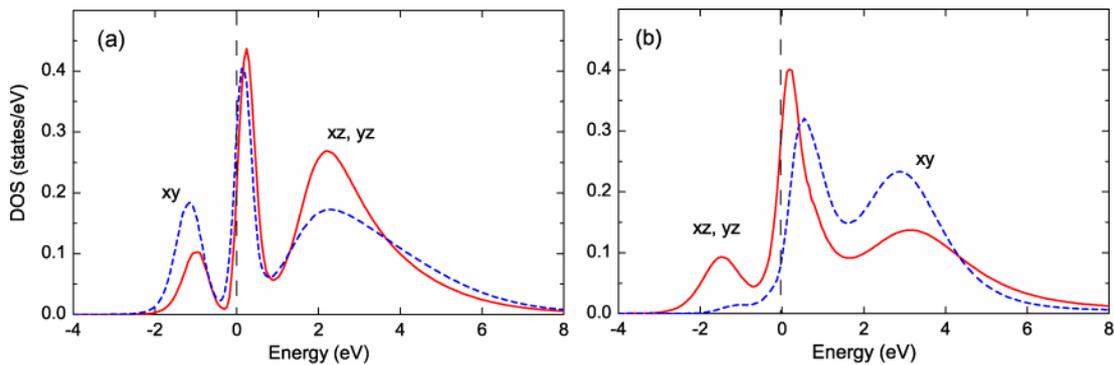


図5：SrVO₃(001)表面における最外V原子のDMFT計算による擬粒子の状態密度。(a)表面終端層がSrO層の場合、(b)表面終端層がVO₂層の場合。実線はxz/yz、破線はxy成分

図4のV-t_{2g}バンドのLDA状態密度を用いて、動的平均場近似(DMFT)により、V原子の電子状態への電子相関の効果を調べた。ここで不純物ソルバーにはFye-Hirschによる不純物アンダーソン・モデルに対する量子モンテカルロ手法を用いた。図5は、計算されたV原子の擬粒子スペクトルである。SrO終端表面ではxyバンド、VO₂終端表面ではxz/yzバンドの占有数が増大し、電子相関が軌道分極を促進することが分る。またバルクV原子の場合に較べて、下方のハバードピークが増大している。これは、最近の光電子分光の実

験に良く一致している。

C) Landauer 公式と Bardeen 公式の再定式化

トンネル電流に関する Bardeen の摂動論と、2 電極間の弾性電子伝導に関する Landauer 公式を、Inglesfield のエムベディング理論を用いて定式化することにより、両者の適用範囲・誤差を議論した。

具体的には、トンネル障壁を挟んだ2電極系を考え、トンネル障壁内に系を2分する界面 S を定義する。 S の右系(左系)に対するエムベディングポテンシャルを $\Sigma_R(\Sigma_L)$ とすると Landauer 公式は Σ_R, Σ_L のみを用いて表せる。一方、Bardeen の摂動論では左系と右系を完全に分離するため、左系(右系)に対して S の右側(左側)領域に滑らかな真空障壁ポテンシャルを導入する。この人為的障壁ポテンシャルに対するエムベディングポテンシャル

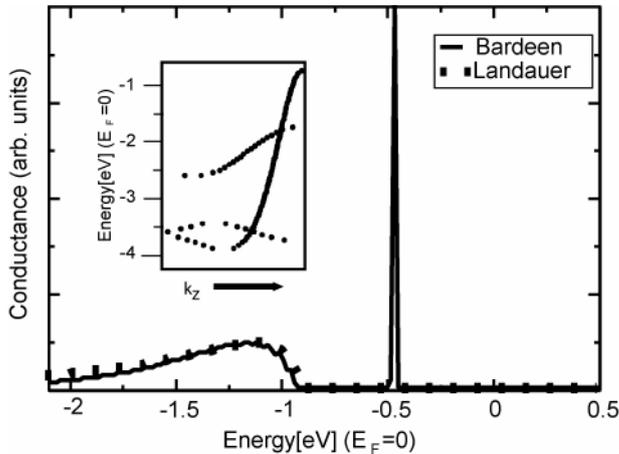


図6:Cu(111)面2電極間に真空を挟んだ接合系での電子トンネル伝導度(Γ 点のみ)。実線はBardeenの摂動公式、点線はLandauer公式による。Landauer公式は局在表面準位間のホッピングによる電流(-0.5eV付近のピーク)を表せない。

を $\Sigma_R^0(\Sigma_L^0)$ とすると、Bardeen のトンネル電流の式は $\Sigma_R, \Sigma_L, \Sigma_R^0, \Sigma_L^0$ で表せる。Landauer 公式と Bardeen の式の二つを比較することにより、両電極のバルク準位間のトンネルに関しては両公式の誤差が $(\Sigma_R - \Sigma_R^0)(\Sigma_L - \Sigma_L^0)$ のオーダーであることを示した。この誤差は、トンネル障壁の厚さとともに指数関数的に減少するので、通常、両公式は良く一致する。しかし、Landauer 公式には表面状態からのトンネル電流が含まないため、表面状態に対応する一電子エネルギーでは両公式は一致しない。例として図6にCu(111)電極間に真空を挟んだサンドイッチ系でのトンネル伝導度を示す。両公式は-1eV 以下のバルク準位間の電流に関して一致するが、Landauer 公式は表面準位間のホッピングによる電流を含まないことが分る。

D) 酸素原子挿入-金原子鎖の弾性電子伝導度

分子デバイスのための究極の導線として、MCBJ 法などで作成された単一金属原子ワイヤの構造、電子物性が盛んに研究されている。最近、酸素などの不純物原子が Au 原子鎖に挿入されて、金属原子鎖の強度を増強させることが報告された。我々は、本研究で開発された計算プログラムを用いて、Au 平面電極を架橋する Au 原子鎖に挿入された酸素原子が、金属鎖の電子構造、弾性電子伝導度に及ぼす影響を調べた。

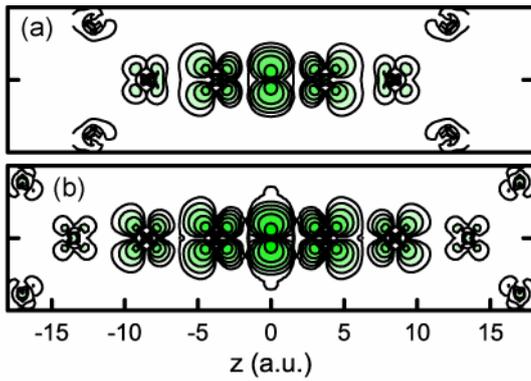


図7(左):フェルミ準位以下50meVの範囲の状態による電子密度。(a) Au₂-O-Au₂, (b) Au₃-O-Au₃

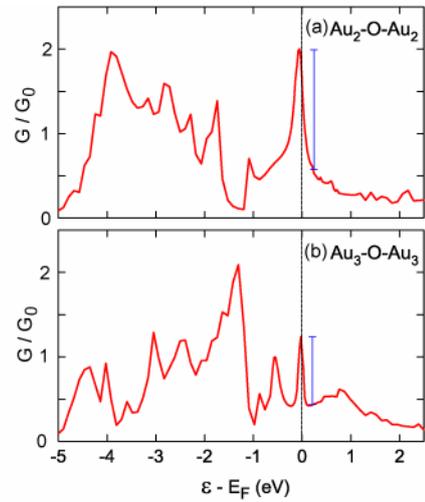


図8(右):一電子エネルギーの関数としての弾性電子伝導度。(a) Au₂-O-Au₂, (b) Au₃-O-Au₃

まず Au(001)平面電極間を架橋する直線構造の原子鎖を考慮して、 n 原子から成る Au 原子鎖を 2 等分する位置に、酸素原子 1 個を挿入した。バイアス電圧が 0 の場合には、鎖と垂直方向に伸びた酸素 $2p_x$, $2p_y$ (π) 共鳴準位のピークが Fermi 準位と一致する。図 7 は $n=4, 6$ の場合の π 共鳴準位による電荷密度を示している。図 8 は、図 7 の 2 つの原子鎖の弾性電子伝導度を一電子エネルギーの関数として描いたものである。Fermi 準位におけるピークは π 準位によるものである。 π 共鳴準位の波動関数は、O 原子に隣接する Au 原子内では急速に減衰するため、 π 準位による伝導度のピークは、Au 原子鎖の長さの増加とともに減少する。純粋な Au 原子鎖では、Au 鎖内の 1 次元 6s バンド伝導チャンネルのために、Fermi 準位に対して $-0.5 \sim 2$ eV の広いエネルギー範囲で、弾性電子伝導度は、量子コンダクタンス $G_0=2e^2/h$ に近い値を取る。一方、O 原子挿入 Au 原子鎖では、上述の π 共鳴準位によるピークを除いて、伝導度が $0.5 G_0$ 程度にまで減少する。これは、O 原子が Au6s 伝導チャンネルの電子を強く散乱することを意味する。

Au 原子鎖の場合には、直線構造よりジグザク構造の方がエネルギー的に安定であることが知られている。また Fermi 準位に状態密度のピークがあるときには、スピン分極した方がより安定であることが予想される。そこで、ジグザク構造の Au₃-O-Au₃ 鎖の構造を、薄膜近

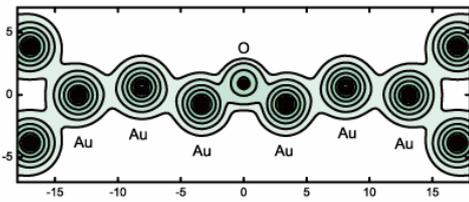


図 9(左): ジグザグ Au₃-O-Au₃ 鎖の全電子密度

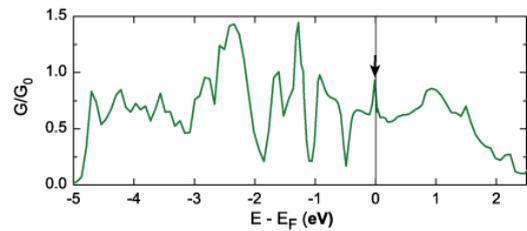
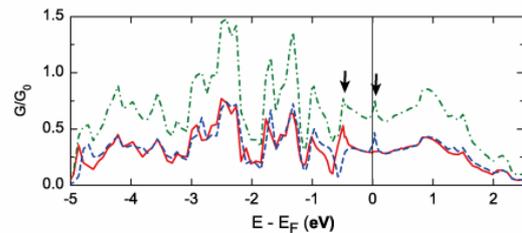


図 10(右上): ジグザグ Au₃-O-Au₃ 鎖の弾性電子伝導度 (非スピン分極計算)。矢印は $2p_y$ 準位を示す。

図 11(右下): ジグザグ Au₃-O-Au₃ 鎖の弾性電子伝導度 (スピン分極計算)。実線はマジョリティ成分、破線はマイノリティ成分、一点鎖線は両成分の和。



似の範囲で Wien 大学の vasp 計算プログラムにより最適化し、さらに我々のエムベディッド Green 関数法の計算プログラムを用いて、系の電子伝導度を計算した。図 9 は非スピン分極計算で得られた全電子密度、図 10 は弾性電子伝導率を示す。直線構造では Fermi

準位にあった面内の酸素 $2p_x$ 共鳴準位は、Au 原子との共有結合に寄与するため下方にシフトするが、ジグザグ面に垂直な $2p_y$ 共鳴準位は、直線構造の場合と同様に Fermi 準位と一致して、電子伝導度のピークを作る。さらにスピン分極計算を行うと、図 11 のように、 $2p_y$ 共鳴準位のマジョリティ成分は Fermi 準位下方にシフトして、マイノリティ成分は殆ど非占有となる。酸素原子の磁気モーメントは $0.8 \mu_B$ である。

E) 分子架橋の弾性電子伝導度

Pt, Ir, Pd, Rh など表面化学において重要な遷移金属電極を考え、2 電極間の分子架橋の電子構造、弾性電子伝導度を計算した。図 12 は、Pt(001)電極間のベンゼンジテオレート分子の全電子密度を示す。図 13 は同分子の弾性電子伝導度を一電子エネルギーの関数として描いたものである。

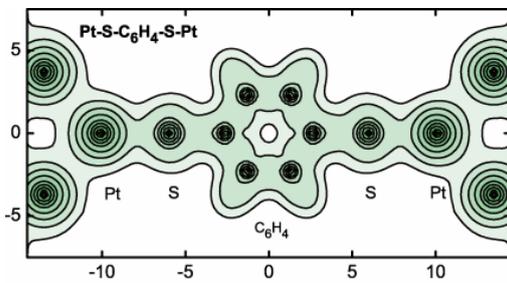


図 12: Pt (001) 電極を架橋するベンゼンジテオレート分子の全電子密度

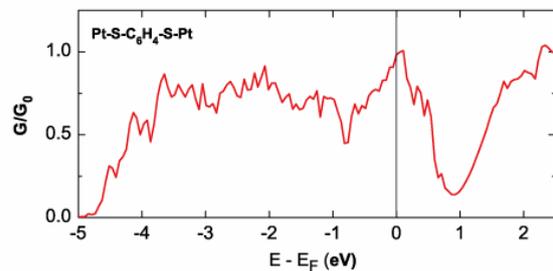


図 13: Pt (001) 電極を架橋するベンゼンジテオレート分子の弾性電子伝導度

Au 電極間のベンゼンジテオレート分子については、これまで多数の計算が行われたが、Fermi 準位における伝導度は、 $0.1 \sim 0.2 G_0$ であった。図 13 のように、Pt 電極の場合の Fermi 準位での伝導度は $\sim 1.0 G_0$ とはるかに大きい。これは電子伝導度の値が、電極の状態密度や、電極と分子の化学結合の効果により大きく変化することを表している。

(2)研究成果の今後期待される効果

分子系と原子系、即ちトンネル領域系と共鳴領域系では、弾道伝導特性に於いてのみならず、分子振動・フォノンに対する応答も大きく異なる。コンダクタンスの長さ依存性の研究と非弾性電流の線形理論で解明された、エネルギーギャップと接合相互作用と言う二つの重要な物理因子が伝導をおよそ完全に規定していると言う事実は、伝導問題研究のより広範な場面で有益な指針となるであろう。

本研究を皮切りに、従来モデル理論においてのみ可能であった非弾性電流計算が、電子状態計算に基づき行う事が可能になった。この第一世代非弾性電流計算理論において仮定されていた幾つかの不備、例えば分子振動に対する熱平衡仮定の採用や、電圧非平衡効果の無視、などを取り除いた理論の提案が本研究により再度なされた。これ等の理論を採用する事により非弾性電流計算がより物理的な意味合いで、より現実的になるであろう。

本研究で開発された計算プログラムは、FLAPW 法を用いるため計算資源を多く消費するが、並列化効率を改良することにより、30 原子程度の有機分子の電子伝導度を計算できるであろう。今後、より大きな分子架橋系について電子伝導の計算を行い実験と比較したい。また計算プログラムで得られる一体近似の Green 関数と多体問題の手法を組合せることにより、分子架橋の電子伝導に対する電子相関や電子-格子相互作用の影響を調べることも今後のテーマである。

現在、固体表面の計算の殆どでは、薄膜近似が用いられているが、表面局在状態など詳細な電子構造の解析には、半無限表面の計算が不可欠である。本研究で開発された計算プログラムは、半無限表面・界面の電子構造計算に簡単に利用できるもので、より使い易い形に改良して電子構造計算のコミュニティに普及させたい。

3. 2 電極間分子の電気伝導シミュレーション

(日本電気 広瀬グループ、筑波大学 小林グループ)

(1)研究実施内容及び成果

電極に挟まれたナノ架橋系の電気伝導特性のシミュレーション手法を開拓し、小規模単一分子系から巨大分子系に応用し、電極とのコンタクトに起因する伝導物性を探った。計算手法は、第一原理計算手法として精密なコンタクト効果を調べられる平面波展開法、大規模系への適用が可能な局在基底展開法を開発した。更に、経験的パラメータを用いた手法で、数ミクロン規模のチャンネル長計算まで扱いが可能な超巨大系の伝導計算法を開発した。電極コンタクトが伝導に及ぼす効果についてポイントコンタクトから電極界面結合まで様々な領域で研究を行った。

小規模単一分子系では微細なコンタクト効果に由来して大きな非線形伝導特性が出現すること、これは単一分子のあるなしに関わらないコンタクト形状に由来すること、従って実験の電流・電圧特性からのみでは分子伝導を結論できないことが分かった。また、コンタクト状態により負性微分抵抗が現れること、フェルミ波長がコンタクトの良し悪しの目安になることが分かった。

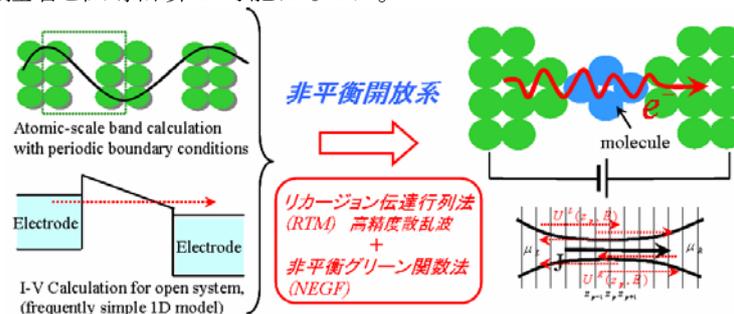
金属電極と金属ナノチューブ・半導体ナノチューブの結合に対し、類似の伝導チャンネル特性を示す領域があること、半導体ナノチューブは 3nm 程度がギャップを有する限界サイズであることが分かった。

CNT-FET デバイス特性において、移動度は数万 cm^2/Vs が可能で、500nm 長での動作速度はシリコンデバイスと同等の数 100GHz に達することが分かった。微細化により更に高速デバイスの可能性を有する。またフォノン散乱は金属ナノチューブでは光学フォノンが大きく効くのに対し、半導体ナノチューブでは音響フォノンが重要となる。いずれの場合も、金属電極とナノチューブの界面制御により障壁軽減を行うことが非常に重要なことが分かった。

・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

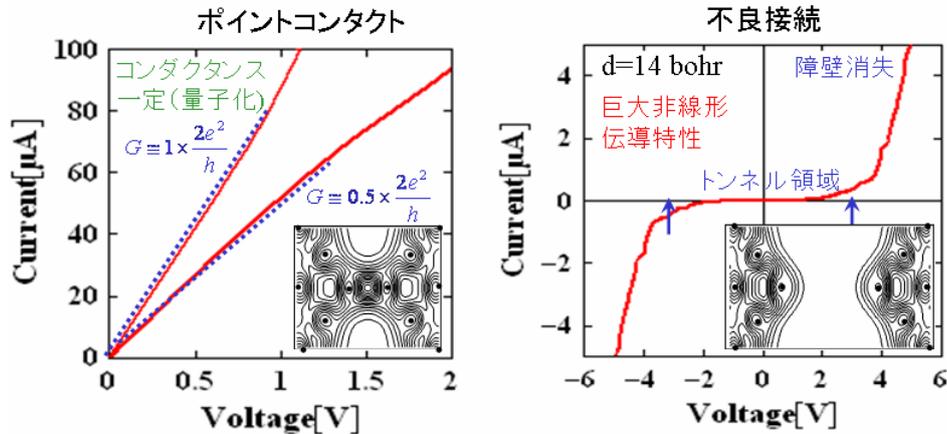
1. リカーゾン伝達行列(RTM)法を用いた伝導計算手法の開発と発展

電子散乱波を基に電子状態を密度汎関数法(DFT)に基づいて自己無撞着に計算し、伝導を求める手法の開発と発展を行った。波動関数をラウエ表示平面波で展開し、高速で高精度なリカーゾン伝達行列法(RTM)を用いて散乱波解を得る。原子ポテンシャルの非局所項を取り込むことに成功し、様々な種類の分子/電極系の計算が可能になった。この散乱波解を基に非平衡グリーン関数(NEGF)を構成し、複素平面への解析接続を用いた手法により様々な電子状態に対応した電荷を求めることができ、電界・電圧を取り込んだ自己無撞着と伝導計算が可能になった。

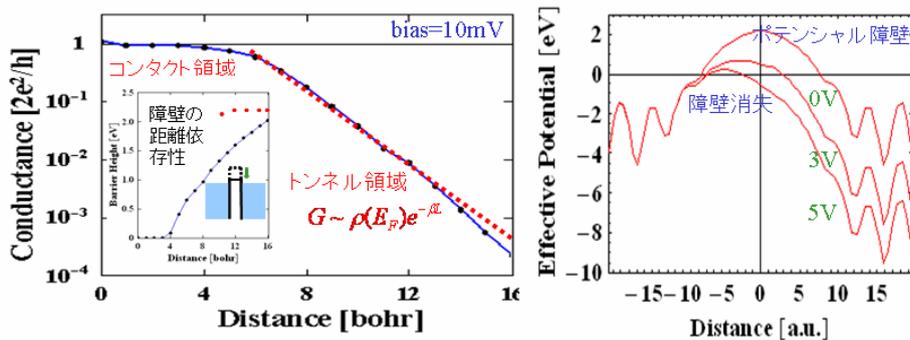


2. ナノコンタクトの非線形電気伝導

これまで、金属電極に挟まれた単一分子系の電流・電圧特性の測定は様々な分子系において数多くの実験が行われてきた。そこでしばしば観測される電流・電圧特性の特徴は、数ボルトの電圧領域まで電流値は非常に小さく、その電圧を超えると電流が急速に増大するという非線形な振る舞いである。通常、この低電流領域が分子系のHOMO-LUMOギャップに、また閾値電圧が分子軌道状態に対応すると考えられている。一方、電極間のナノギャップを正確に制御・形成することは非常に困難であり、分子と金属電極が理想的に接続している保障はない。そこで、分子系がない電極ナノギャップ系において、ギャップの形成と共に電流・電圧特性がどのように変化するかを調べた。その結果、電極が直接つながったポイントコンタクト状態では、コンダクタンスが一定になり線形な電流・電圧特性が得られるのに対し、ギャップの形成と共に実験でしばしば観測されるものと非常に類似な非線形な伝導特性が得られることが分かった。



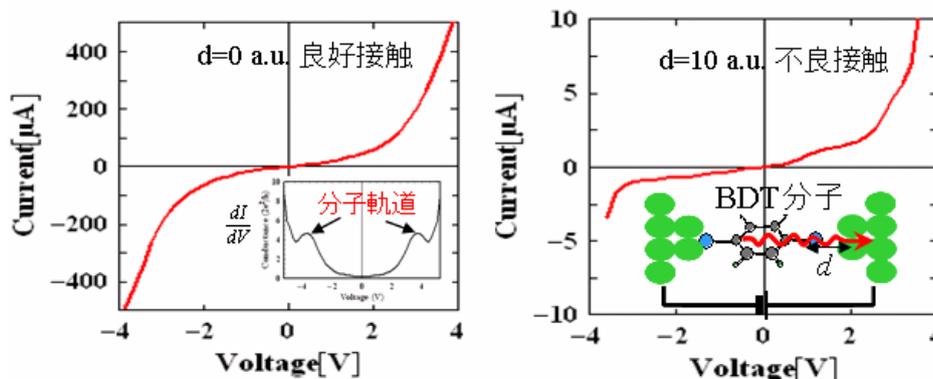
ギャップ間距離を変化させてコンダクタンスを調べると、数Åの程度の増加でコンタクト領域からトンネル領域に変化し、ポテンシャル障壁の急速な増大が見られる事が分かった。但し、この障壁は電圧付加により消失していく。従ってポテンシャル障壁の変化により、電流・電圧特性は大きな非線形性を有することになる。この事は分子の有無とは関係なく非線形伝導特性が現れる事を意味しており、電流・電圧特性実験の解釈において、不完全な電極接触の効果を検討する必要があることを示している。



3. 単一分子系の電気伝導特性

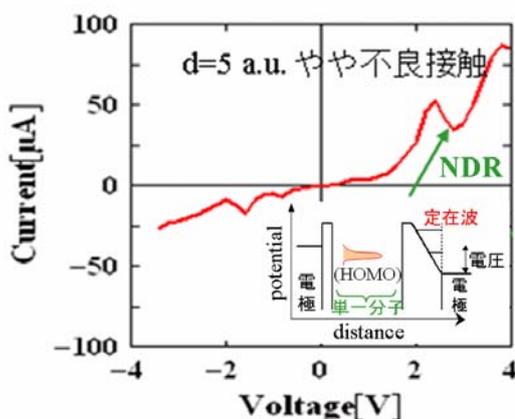
単一分子系の伝導特性を理解するうえで、電極との不完全な接触を考慮することが重要なことが分かったので、次に電極間にベンゼンダイチオール (BDT) 分子を挟んだ架橋系の電気伝導を、分子・電極間の接触を変えながら計算した。その結果、電極ナノギャップが理想的に分子の長さと同じく、両電極とコンタクトが良好に取れている場合、電流・電圧特性は非線形な振る舞いを示す。これから微分コンダクタンスを求めると状態密度より判明するHOMO-LUMO状態に対応する電圧値でピーク構造が現れる。これはコンタクト

が良好な場合には、通常考えられる分子軌道を介した伝導特性が出現することを示している。一方、コンタクトが非常に悪い場合、電流値は大きく低下するが電流・電圧特性は類似の非線形性を示す。これは上記のコンタクト不良に起因する特性である。この事は、



単一分子系の伝導を理解するためには、分子軌道に加え分子と電極の接続状態の正しい理解が不可欠である事を明確に示している。

更に興味深い事に、電極との接触が上記の中間にある場合に特異な負性微分抵抗(NDR)が現れる可能性があることが分かった。



一般に、負性微分抵抗は二つの局在軌道が電圧の変化と共に共鳴を起こすことにより出現する。ここで負性微分抵抗が現れる電圧が分子軌道エネルギー近辺に相当し、また電極とのギャップの間隔が伝導電子のフェルミ波長程度であることから、ナノギャップ間に形成された定在波と分子軌道との共鳴により特異な伝導特性が出現すると考えられる。このことは、単一分子伝導の接続の良し悪しの目安のひとつが、電極から入射する伝導電子のフェルミ波長により定められることを示している。

[K.Hirose and N.Kobayashi, Surface Rev & Lett.13,179(2006), K.Hirose and N.Kobayashi, Physica E 40 237 (2007)]

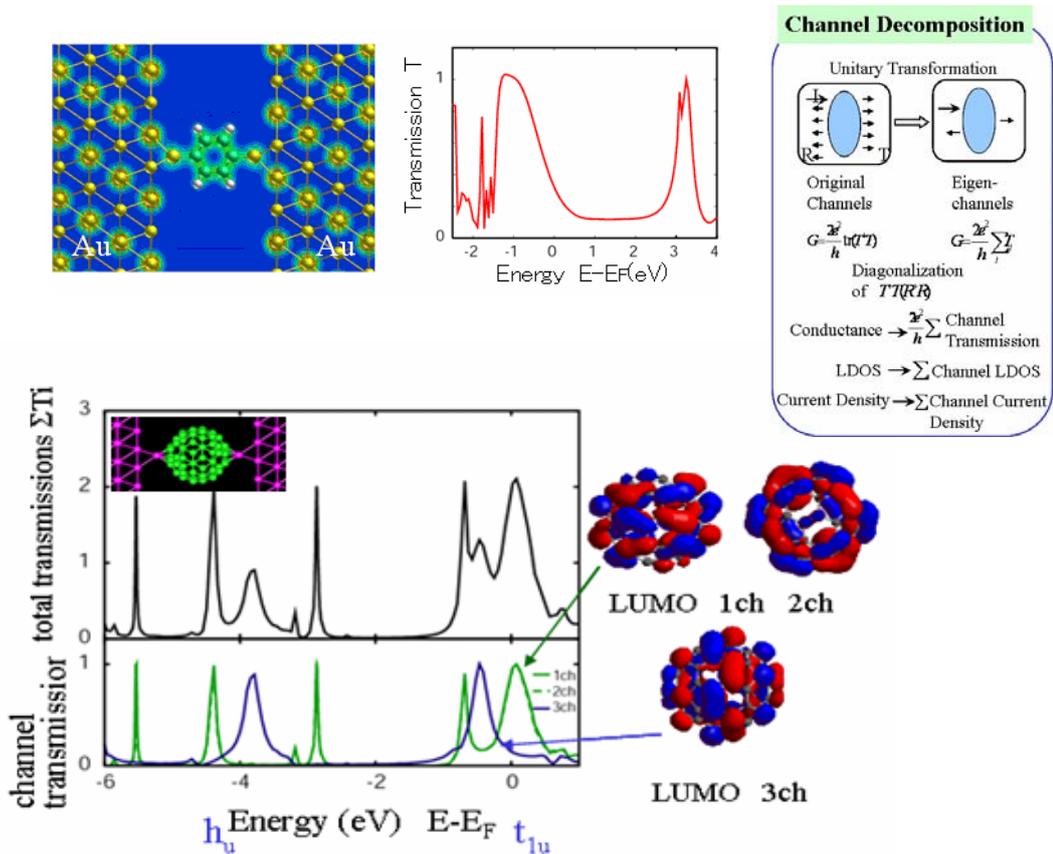
・局在基底展開法を用いた大規模単一分子系の第一原理電気伝導計算

原子局在基底展開によりハミルトニアンを形成し、逆行列計算よりグリーン関数を求め、電子状態・伝導を密度汎関数法に基き計算する第一原理計算手法を開発した。半無限電極の影響は自己エネルギー計算により取り込む。この計算法の利点は、かなり大規模なナノ架橋系を取り扱うことが可能になる事である。この計算手法を用いて電極に接続したベンゼン系分子・フラーレン・カーボンナノチューブなどの電子状態と伝導特性解析を行った。

1. 様々な単一分子系の電気伝導特性

ここでは金電極に接続したベンゼン系の単一分子、フラーレン(C₆₀)、磁性ナノワイヤなどの伝導特性を計算し解析した。電極に接続したナノ架橋系の電気伝導は、電極の金属状態と分子の電子状態の混成による電子状態により決定される。従って、様々な入射チャネルの中からどの軌道チャンネルが伝導に大きく寄与しているか解析することは重要である。

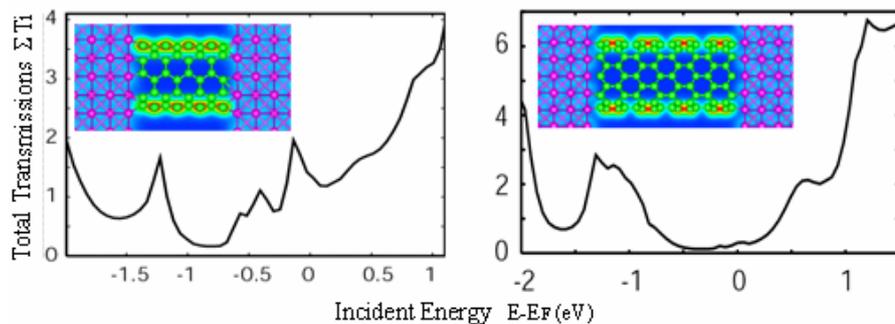
チャンネル分解計算手法を用いて、様々なエネルギー領域において伝導が分子系のどの軌道を介したもののなのかを調べた。



電極接合したフラーレン(C₆₀)分子の場合、フェルミエネルギー付近の電子状態はt_{1u}対称性を持つLUMO分子軌道で構成され、これによる電子伝導が主体であることが分かった。更に電極接続による対称性の低下により縮退軌道が分裂するが、フェルミエネルギーでは上図で示される2重縮退の1chと2chが大きく寄与し、全透過率は電極との接続が良い場合、2(2e²/h)程度の伝導が可能である事が分かった。

2. カーボンナノチューブ系の電極接続と伝導特性

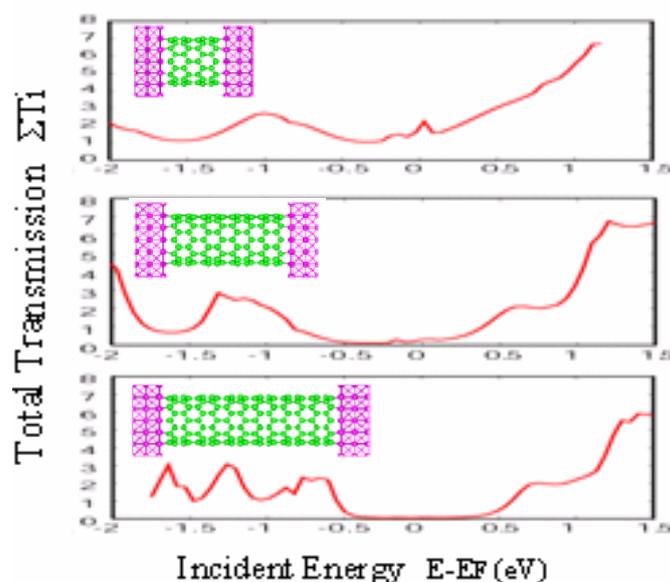
この計算手法を電極に接続したカーボンナノチューブ(CNT)系の伝導特性解析に応用した。カーボンナノチューブはそのカイラリティにより、金属性を有するものと半導体性を有するものが存在する。そこで金属電極に接続した金属CNT(5,5)(左図)と半導体CNT(10,0)(右図)の透過率の計算を行った。



その

その結果、ナノチューブの長さが数ナノメートル程度と短い場合、どちらのナノチューブを用いてもフェルミエネルギー付近の伝導特性は類似のものになることが分かった。この機構は、金属CNTの場合、電極との接続によりコンタクトで異種接合による散乱を引き起こし電子透過率を大きく減少させる一方、半導体CNTの場合は逆に金属電極の波動関数が半導体ナノチューブのギャップ内に染み出して繋がることにより、ギャップ内での伝導チャンネルが形成されて透過率が增大するためである。その結果、どちらの場合も同様な伝導特性を示すことになる。

次に、半導体CNTの長さを長くしていった場合の伝導特性の計算を行った。CNTをトランジスタの伝導チャンネル部として応用する場合、半導体ギャップが電極との接合によってどのように変化するかは重要な情報である。



ナノチューブが長くなるに従いバルクのナノチューブの性質が主体的になりギャップ構造が透過率に反映されるようになる。計算結果より、ナノチューブの長さが3nmより長くなれば半導体の性質が現れることが分かった。この特性長には電極の染み出し長が反映されている。更に、様々な遷移金属電極について計算を行っている。

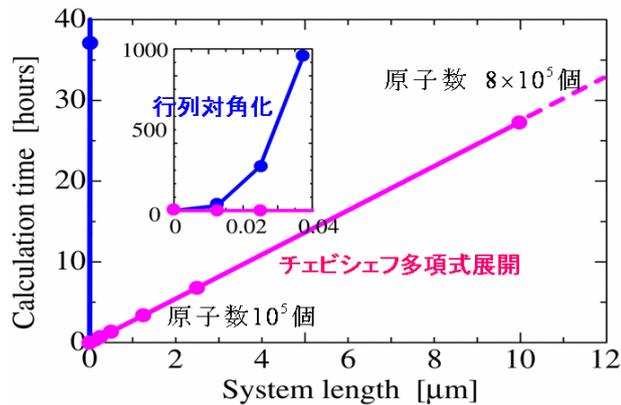
[N.Kobayashi, T.Ozaki and K.Hirose, Physica E,29,551(2005). N.Kobayashi, et.al Jpn. J. Appl. Phys. 45, 2151 (2006), N.Kobayashi, T.Ozaki and K.Hirose, Surf. Sci 601 4131 (2007)]

線形応答理論に基づいた巨大ナノ系の電気伝導計算

1. 時間依存波束拡散伝導法の開発

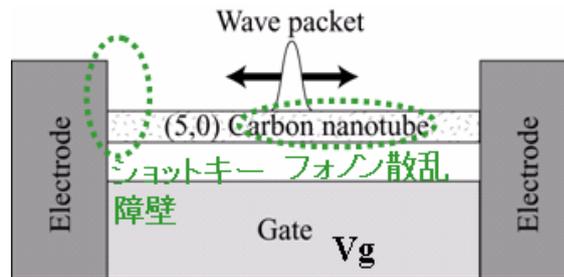
数百ナノから数ミクロンのチャンネル長をもつ大規模なナノ複合系の電気伝導を線形応答の久保理論の範囲内で取り扱う計算手法を開発した。久保理論による伝導度は、初期時刻とある時刻の速度の相関で表される。速度演算子は2つの時刻における位置演算子の差を時間で割ったもので、この位置演算子の差がある時間内に電子が拡散した長さを表し拡散係数に対応する。ここでは波束の時間発展を数値計算し、波束の拡散した距離を求めてコンダクタンスを得る(時間依存波束拡散法)。波束の時間発展を計算する際、時間発展演算子をベッセル関数とチェビシェフ多項式の積で展開する。ベッセル関数は引数に微小時間幅を含むため展開項数を少数に抑えられ、また高次のチェビシェフ多項式の漸化式の計算は局在基底を用いることで大幅に削減できるため、計算時間をナノ系のチャンネル長に対してオーダーNにする計算手法の実現に成功した。

(5,5)-CNTのコンダクタンス計算に要する計算時間

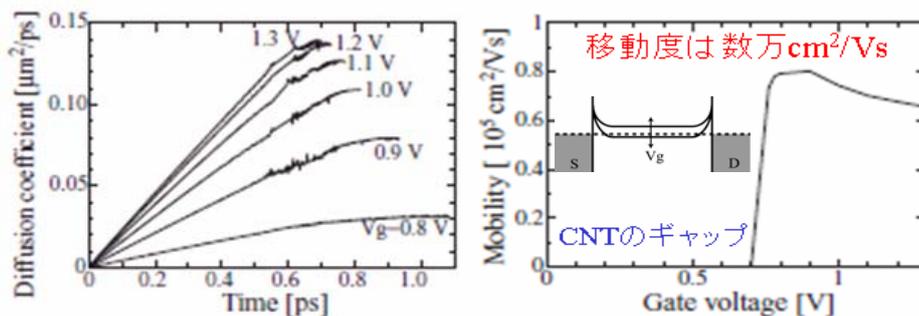


2. 電界効果型カーボンナノチューブトランジスタの伝導特性

10マイクロン長(100万原子)のカーボンナノチューブ (CNT-FET) の伝導計算を行い、移動度やコンダクタンスに対するショットキー障壁効果、フォノン散乱効果、不純物散乱効果などを調べた。FETデバイス特性はコンタクトの他にフォノン散乱やドーピング効果も重要である。またトランジスタ動作にはゲート電圧によるスイッチングが大切である。ここでは、界面のショットキー障壁を上手く記述するために、実験より経験的に求められたゲート電圧依存の有効ポテンシャルを用い、ナノチューブ内の原子位置を時間依存で変化させることでフォノンを記述して、その伝導解析を行った。



計算の結果、フォノン散乱に関しては金属ナノチューブではゾーンセンターの光学フォノン散乱がコンダクタンスを大きく低下させるのに対し、半導体ナノチューブでは光学フォノンによる伝導変化はほとんどなく、主としてゾーンセンターの音響フォノン散乱が低バイアス領域のコンダクタンスを少々低下させることが分かった。従って、半導体ナノチューブを用いたFETデバイス形成においては、電極との良好なコンタクト形成、障壁制御が伝導特性に重要となる。また拡散係数の計算より、移動度は最大で数万 cm^2/Vs まで可能なことが分かった。この場合、500nm長のナノチューブで動作周波数は100GHz超となり、ナノチューブ構造を微細化することで更に高速化が期待できる。



[H.Ishii, N.Kobayashi, K.Hirose, Surf. Sci 601 5266 (2007) H.Ishii,

N.Kobayashi, K.Hirose, Physica E 40 249 (2007) H.Ishii, N.Kobayashi, K.Hirose, Phys. Rev. B 76 205432 (2007).]

(2)研究成果の今後期待される効果

分子がない場合のポイントコンタクト領域から始め、真空ギャップが存在する場合の伝導特性など極限接続のシミュレーションを遂行した。従来、理想的なコンタクトを仮定して行われてきた計算に対し、様々な状況での伝導特性を明らかにし実験に提示できた。また、柔軟な計算法を用いることにより C_{60} から CNT まで大規模な単一分子系に対して、チャンネル分解解析やチャンネル長依存性解析などを行い、本手法が様々なサイズのナノ系へ適用ができることを提示した。更に量子ナノデバイスの伝導特性の解析に繋がる、経験的パラメータに依存した導計算手法を開発し、その応用例を提示できた。

開発してきた様々な領域に対応した伝導シミュレーション技術は、単一分子デバイスに留まらず、CNT デバイスや有機デバイスなどの分野への応用発展が望まれる。特に、極限ポイントコンタクトから電子デバイスの電極接続まで、ミクロな視点から機構を明らかにすることは、様々なデバイス特性の向上に貢献すると期待される。

展開が期待される科学的なことがらとして以下を列記する：

1. ベンゼン環が数個程度で構成される単一分子の電極接続に際して、付加バイアス下での単一分子系の安定性・電磁場への応答・緩和現象のシミュレーション。
2. C_{60} の実験で見られる両電極との接続が悪い場合の SET 現象のシミュレーション。
3. 巨大ナノ系でのバリスティック領域から拡散領域に至る伝導シミュレーション。
4. 離散スペクトルから連続スペクトルに移り変わるフォノン散乱シミュレーション。
5. 第一原理伝導シミュレーションの原理的発展。特に密度汎関数法の拡張発展理論。

3.3 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)

(1)研究実施内容及び成果

- 大阪大学・産業科学研究所 森川井グループ分担分
有機分子と金属電極との界面での構造、電子状態、および反応過程のシミュレーション

金属電極と有機分子の接合界面における構造や電子状態、接合反応過程に対して第一原理シミュレーションを行い、実験的にはわかりにくい現象を明らかにし、界面の電子物性を支配する要因を探り出した。特に分子の HOMO、LUMO レベルと基板電極の電子状態との接続、およびその界面構造依存性について調べ、電気伝導性に対する影響を明らかにした。電場下の振動解析を行ない伝導と振動励起の関係について研究した。さらに、界面分子構造の電場に対する応答などを調べることにより、分子デバイスの機能を制御する指針を与えることを目指した。

・有機分子吸着と界面における電子準位接続

典型的な共役有機分子/金属界面での電子準位接続について調べることを目的として、有機 FET で高性能が期待されるペンタセン分子の Au(001)表面上での吸着構造と電子状態について研究を行った。実験を参考にして、図 1. に示すような吸着構造を用いて、吸着エネルギー、及び、電子状態の分子-基板間距離 (Z_C) 依存性を調べた。図 2. に吸着エネルギーの Z_C 依存性を示す。計算は局所密度近似(LDA), 及び、一般化密度勾配近似(GGA)を用いた。図 2. に示すように、吸着エネルギーは両者の汎関数によって大きく異なり、また、吸着構造も大きく異なる。これは、ペンタセンの Au(001)表面上の吸着においては、化学的

な相互作用は小さく、分散力が主な吸着エネルギーを与える物理吸着状態であるためである。分散力には長距離の電子相関が重要となるが、LDA や GGA では長距離の電子相関が正しく取り扱われていないため、LDA では結合を過大評価し、GGA は過小評価することが知られている。図 3. に示すように、分子の HOMO や LUMO と基板金属のフェルミレベルとの相対的な位置(電子準位接続)も z_c に依存して大きく変化することがわかる。このように、有機/金属界面の構造や電子状態を正しく記述するには分散力を正しく記述することがしばしば重要となる。そこで、長距離電子相関を近似的に取り入れたエネルギー汎関数(M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D.C. Langreth, and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004))を第一原理分子動力学プログラム STATE に組み込み、計算を行った。ペンタセン分子吸着系は系としてやや大きいため、より簡単な n-ブタンが Au(111)表面上に吸着した系について調べた。図 4. に示すように、ファンデルワールス補正を取り入れることにより、大幅に吸着エネルギーが改善されることが示せた。[K.Lee, J.J.Yu and Y.Morikawa, Phys. Rev. B75, 045402(2007).]

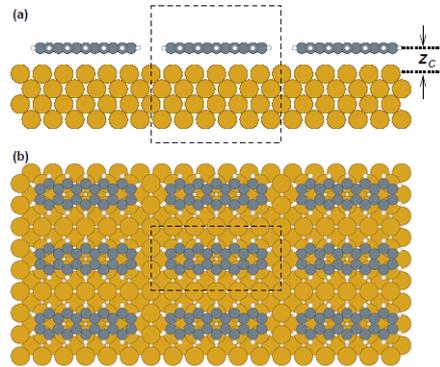


図 1. Au(001)表面上のペンタセン分子吸着構造

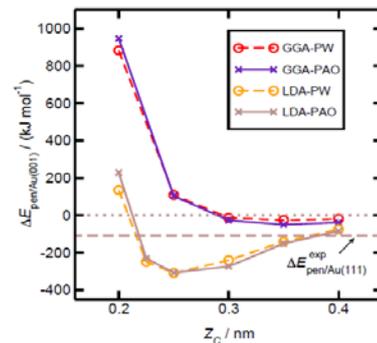


図 2. Au(001)表面上のペンタセン分子吸着エネルギーの分子 - 基板間距離依存性.

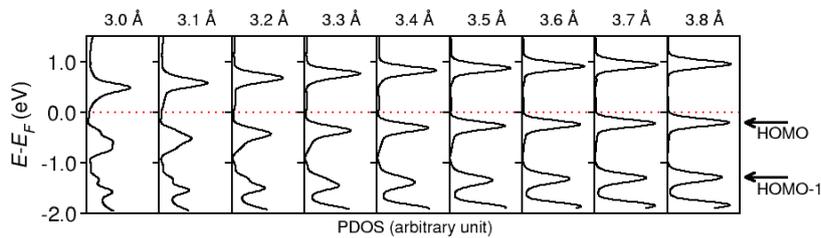


図 3. Au(001)表面上のペンタセン分子の局所状態密度の分子 - 基板間距離依存性.

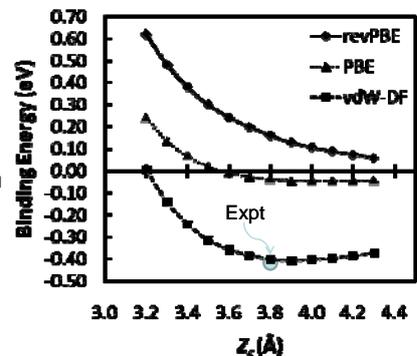


図 4. Au(111)表面上の n-ブタン分子の吸着エネルギー.

• Alq₃/Al 界面における電子準位接続

有機 EL 素子の材料として最も有名な tris-(8-hydroxy quinolinato) aluminum (Alq₃)分子と金属電極との界面の構造と電子状態について研究を行った。金属電極から電子輸送層への電子注入効率が有機 EL デバイスの効率を大きく左右することから、Alq₃ 分子と金属との界面に関する研究は多くなされてきた。実験的には界面で分子のギャップ内に新たな状態が観測され、また、-1.4eV もの界面電気二重層が観測され、基板 - 分子間に強い化学的相互作用があると考えられている。図 5 に Alq₃ が Al 表面上に吸着した構造のシミュレーション結果を示す。この図が示しているように、Alq₃ 分子の酸素原子と基板の Al とが結合を

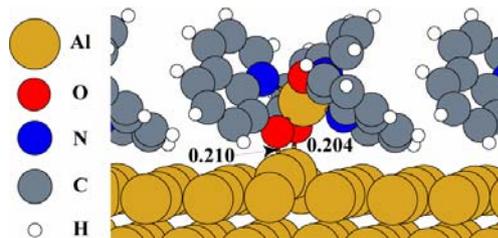


図 5. Alq₃ 分子が Al 金属表面上に吸着した構造。

作っていることが重要であることがわかる。この点に関し、様々な分子の配置を計算して調べたところ、基板との結合エネルギーは酸素原子が基板 Al 原子と作る結合の数に依存することからも確かめられた。また、多くの酸素原子が基板と結合を作って安定になる構造は、ちょうど分子の持つ双極子が真空側を向き、表面の仕事関数を 1.0eV~1.6eV 下げる。これは実験値の -1.4eV と良く一致しており、界面の電気双極子は主として分子の持つ永久双極子によるものであることが明らかとなった。さらに、界面での分子の HOMO レベル、LUMO レベルと基板のフェルミレベルとの位置関係は、分子の持つ双極子の方向によって大きく変わることもわかった。このため、実験的に観測された界面ギャップ状態は、いくつかの異なる分子の配向によって双極子の方向が異なり、HOMO レベルが異なる準位となって見えることに由来すると考えられる。[S.Yanagisawa and Y.Morikawa, Chem. Phys. Lett. 420, 523(2006)].

・ チオール系自己組織化膜の吸着状態

有機分子の自己組織化膜は分子スケールエレクトロニクスを構築する基板として期待され、これまで多くの研究がなされてきた。特に、分子と電極金属を接続する官能基としてチオール基がよく用いられている。この、分子と金属との接合部分の構造や電子状態が分子スケールデバイスの性能を左右する大きな役割を果たしているが、その吸着構造に関しては未だに論争がなされていた。密度汎関数法による研究では、金表面上にはチオール分子は H 原子が取れたチオレートとして表面のブリッジサイトに吸着する(T. Hayashi, Y. Morikawa and H. Nozoye, J. Chem. Phys. 114 7615 (2001), Y. Morikawa, T. Hayashi, C. C. Liew, and H. Nozoye, Surf. Sci. 507-510 46 (2002), *ibid*, 514 389 (2002).)と結論されて以降、密度汎関数法による研究ではほぼブリッジサイト構造が定説となっていた。しかしながら、最近の X 線光電子回折や X 線定在波法を用いた研究ではオントップサイトに吸着しているとの報告があり、理論的結果と実験とのコンセンサスは得られていなかった。ごく最近、金表面が再構成しており、基板から抜け出した金属原子が二つのチオール分子に挟み込まれ

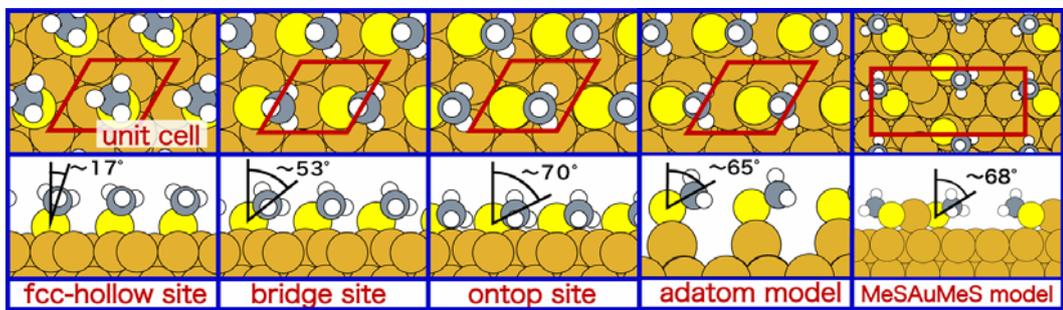


図 6 Au(111)表面上メチルチオレートの吸着構造

○H ●C ●S ●Au

表 1. メチルチオレートの各吸着構造での吸着エネルギー

6 Layers	ΔE (kJ/mol)	θ (degree)	r_{Au-S} (Å)	$\Delta\Phi$ (eV)	P (Debye)
bridge	-164.70	52.8	2.49	-1.206	0.716
fcc-hollow	-140.34	16.6	2.51	-1.829	1.086
ontop	-129.30	70.1	2.37	-0.308	0.183
adatom	-129.78	64.9	2.28	-0.203	0.121
MeSAuMeS	-187.71* ¹	68.7, 68.2	2.33* ² , 2.51* ³	-1.069	1.693

た構造(MeS-Au-MeS 構造)が提案され、その妥当性が論争されている。そこで、図 6 に示すような、これまで考えられているメチルチオレートの吸着状態について密度汎関数法による詳細な研究を行った。まず、検討した吸着構造としては、再構成していない表面に吸着したブリッジ構造に加えてホロウ構造、オントップ構造、さらに、基板が再構成した構造として、アドアトム構造、および、MeS-Au-MeS 構造について調べた。分子の吸着エネルギーや吸

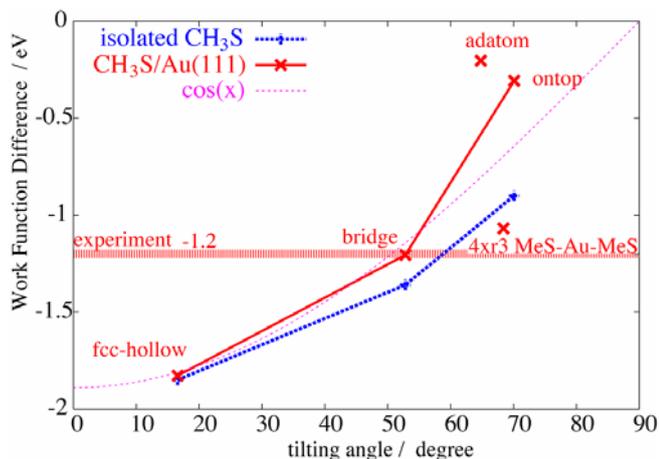
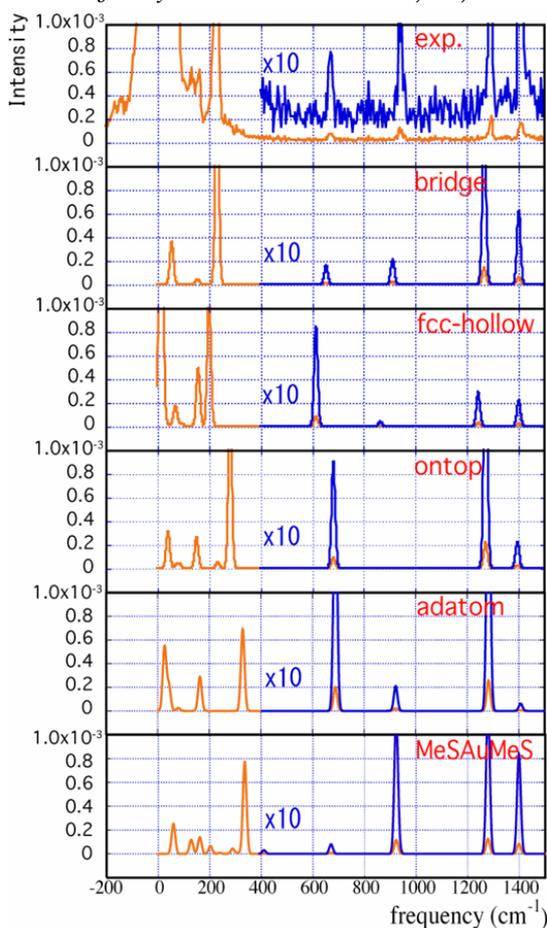


図 7. メチルチオレートの吸着による仕事関数の変化.

度を計算し、実験結果と比較した。図 8 にその結果を示す。この図を見てわかるように、ブリッジ構造が実験から得られたスペクトルに最も良く合っていることがわかる。 ついで MeS-Au-MeS 構造も一致はある程度よいと考えられる。他の吸着構造では相対的なピーク強度が再現されないことが明らかとなった。これらのことより、金表面にはブリッジ構造に加えて MeS-Au-MeS 構造も共存していると考えるのが妥当である。(A. Nagoya and Y. Morikawa, J. Phys. Condensed Matter, 19, 365245 (2007).)

着構造パラメータ、仕事関数の変化などを表 1. に示す。吸着エネルギーからは、新たに提案された MeS-Au-MeS 構造が最も安定であり、ブリッジ構造はそれに次ぐことが明らかとなった。また、吸着による仕事関数変化を示したのが図 7 である。この図を見てわかるように、実験結果にはブリッジ構造が最も良く合うが、MeS-Au-MeS 構造もかなり近いことがわかる。さらに、これらの吸着構造の妥当性を調べるために、基準振動モード解析を行い、高分解能電子エネルギー損失分光における双極子散乱によるピーク強



MeS/Au(111) bridge 基準振動モード

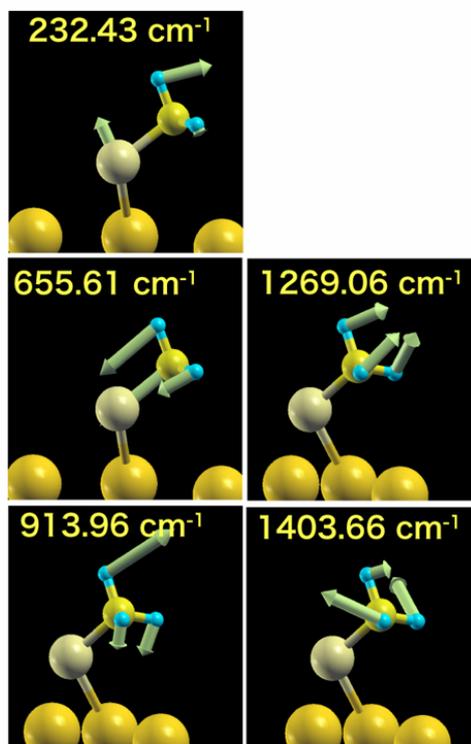


図 8. Au(111) 表面に吸着したメチルチオレートの振動スペクトル.

・ 分子スイッチの微視的機構

分子スケールエレクトロニクスにおいて、最近注目されている、oligo-(phenylene ethynylene)分子(OPE)のスイッチング現象の要因を調べる研究を進めた。この分子は二つの吸着状態を持つ事が分かった。図9左に、吸着状態を示す。左の方が約17kJ/mol安定

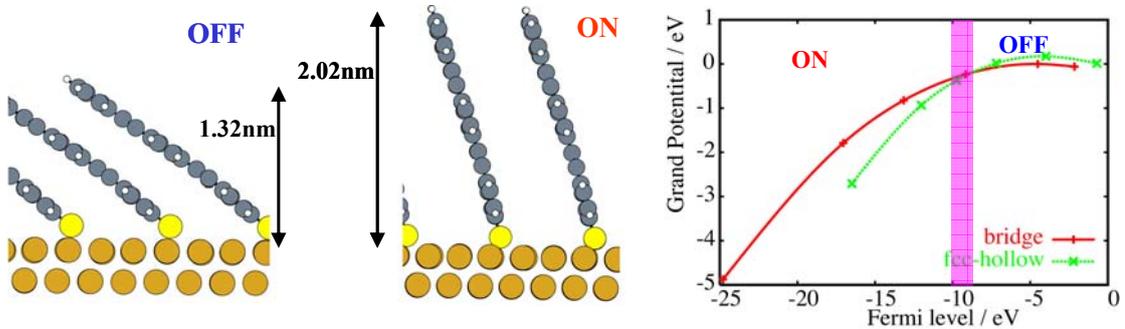


図9 左：Au(111)表面に吸着したPBB分子の吸着構造による安定性の電場依存性。右：赤を示したバイアスで、bridge構造とfcc-hollow構造の安定性が入れ替わる。

である。この二つの状態は、吸着表面に電場を印加することによって安定性が入れ替わることが分かった。この様子を図9右に示す。このことより、電場の効果がスイッチング現象に大きな役割を果たしていることがはっきりした。現在は、実験的に重要と考えられている周囲の自己組織化膜との水素結合による影響についてさらに研究を進めている。

- 東京大学理学部 赤木グループ分担分
シリコン・有機分子接合系の構造と電子状態の探索

Si(100)表面におけるアルケン分子の吸着プロセスの解明

走査トンネル分光法(STS)は単一分子の伝導特性を調べる際によく用いられる手法のひとつであり、伝導グループによって固体表面(電極)-分子-探針(電極)の幾何学的な位置関係とI/V特性との関係が明らかにされたことで、実験と理論との直接比較が可能となってきた。ただし、その際に取り扱っている系の構造が理論と実験の双方においてwell-definedなものではなくてはならず、そのような系を作成することも重要な要素である。

C=C二重結合を持つアルケン分子は、Si(100)表面の非対称Siダイマーに対する環状付加反応によって2本の安定なSi-C結合(di-σ結合)を形成する。これを90K程度の低温で進行させた際に種々の選択則があらわれることから、この一連の反応はシリコン電極を用いてwell-definedな系を作成する際の有力な候補であると期待される。

そこで、どのような条件でどのような選択則があらわれるのかを整理し、第一原理計算によって得られた知見を元にその理由を解明することで、実験と伝導計算の橋渡となることを目指して研究を進めた。

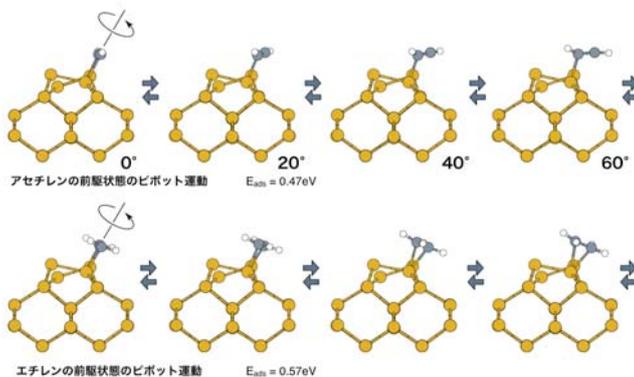


図 アセチレンとエチレンの前駆状態とピボット運動

・サイト選択性について

アルケン同様に炭素間の不飽和結合を持つアセチレン分子の吸着構造(終状態)が複数種類報告されているのに対して、最も簡単なアルケンであるエチレン分子は、低温で

は単一のシリコンダイマー上(on-dimer)でのみ環状付加反応し、結果としてただ 1 種類の終状態が得られることが実験的に知られている。我々はシリコン表面グループとの共同研究によって終状態に行き着く前に経由する弱い吸着状態である「前駆状態」が確かに存在することを明らかにし、その構造と電子状態を詳細に調べた。その結果、図に示すようにエチレンの前駆状態はシリコンダイマーの down-dimer サイトに束縛されたままピボット運動(面内での回転運動)を容易に行なうことができ、その構造は on-dimer 型の終状態に向かって広い入口を持つものであることが分かった。これに対して、アセチレンの前駆状態は同様のピボット運動の途中で分子端が外側に押し出された構造が現われており、それが on-dimer だけでなく隣接するシリコンダイマー間に跨る inter-dimer 型の終状態を持つ原因であることが予測された。アルケン分子の前駆状態のこのような性質は、低温かつ立体障害が小さな場合に共通に見られるものであった。

・ステレオ選択性について

Lopinski(2000)他に報告されているように、2-ブテン分子のように cis- および trans- 型の幾何異性を持つ分子は、環状付加反応の前後で殆んど互いに変換を受けない。これは、この反応がラジカル的なものではないことを示唆している。つまり、C=C 二重結合の性質が孤立分子から前駆状態を経て終状態の直前まで比較的良好に維持されることにより、結合軸のまわりの回転が抑制されているということである。実際には、これらの分子は表面との立体障害によって多少の浮き上がりを示すが、基本的に上記の「 π -complex 型前駆体」という考え方が妥当であることを間接的に支持するものである。

・位置選択性について

プロペンや 2-メチルプロペンといった非対称のアルケン分子が環状付加する際にはメチル基を多く持つ側の炭素が、常にシリコンダイマーの up-dimer サイトに向くという位置選択的な反応が進行することがシリコン表面グループによって報告された。そこで、これについても前駆状態の構造と電子状態を詳細に調べ、それが立体障害によるものではなく純粋に電子論的な起源を持つものであることを明らかにした。特に、この前駆状態が反応経路の上で準安定に存在し、C=C 二重結合においてメチル基の少ない側の炭素が電子密度の小さな down-dimer サイトの上に来ること、もう一方の炭素のまわりの電子密度が小さくなり、カルボカチオン様の電子状態を取っていることなどから、これが有機化学において良く知られている「マルコフニコフ則」と類似の反応プロセスとなっていることを指摘し、アルケンの環状付加反応における重要な選択則として「位置選択性」の概念を見いだした(図)。

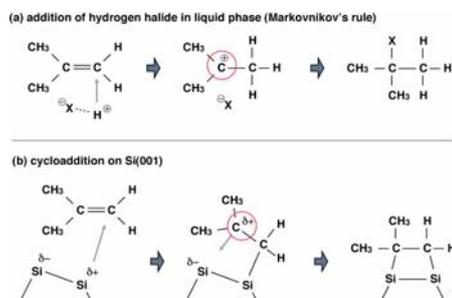


図 2-メチルプロペンに見られるマルコフニコフ則と環状付加反応

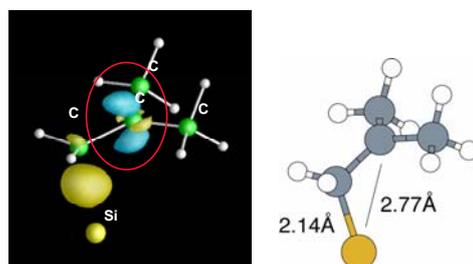


図 2-メチルプロペンの前駆体の差電荷分布(黄:増, 青:減)と非対称構造

・温度や立体障害の影響について

このように、低温かつ立体障害の少ない系における選択則の理解はほぼ達成できた。しかし、実際の反応では温度の効果があらわれたり、より大きく複雑な分子が用いられたりす

ることが多々ある。例えば、六員環構造に2箇所の C=C 二重結合を持つ 1,4-シクロヘキサジエン分子は、低温と室温とで異なる終状態に行き着くことがシリコン表面グループ他の研究によって明らかにされた。これについても計算結果がまとまりつつあり、上記の反応プロセスを基本にして、低温では凍結されていたシリコンダイマーの flip-flop 運動やそれに伴う立体障害の効果が影響を与える様子も分かってきた。

Si 表面に吸着した炭化水素分子へ電場の影響

well-defined な Si 表面/炭化水素系の STS による I/V 測定の結果がシリコン表面グループから報告されている。精密な計算には伝導グループが用いているようなアプローチが必要であるが、電場によって吸着構造が変化するのか、電場のみの寄与による電子状態の変化からどの程度の説明が可能であるのかについては構造グループの研究課題の範囲である。

そこで、大谷・杉野によって開発された ESM 法を元の第一原理計算プログラムに実装して電場を印加した系の計算を行なえるようにした。図は 1,4-シクロヘキサジエン分子が 0.5ML 吸着した Si(100)表面系に $0.3\text{V}/\text{\AA}$ の電場をかけた系の状態密度の変化を示したものである。電場をかけることによって分極が誘起され、吸着分子の領域でポテンシャルドロップが生じる。これにより、分子由来の軌道のエネルギーが表面由来のそれに対して相対的にシフトする様子を示している。この系の分子の高さは 6\AA 程度あるため単純には 1.8eV 程度のシフト量が見積られるが、遮蔽の影響などによってたかだか 0.6eV (サンプルバイアスの 10 分の 1 程度) のシフト量に落ち着いている。このシフト量は、表面から遠い軌道、 π 電子や孤立電子に関する軌道において大きくなる傾向があり、STM, STS などの実験結果と UPS など他の手法による実験結果とを突き合わせて考える上で参考になるであろう。

現実的な大きさの電場のみによる系の有意な構造変化は 1,4-シクロヘキサジエンに関しては認められず、振動スペクトルの変化も実験の測定で見ることが困難な程度のものであった。しかし、同様の手法を用いた森川らの結果に見られるように、系によっては電場のみでも大きな構造変化が生じ得ることは留意すべきである。

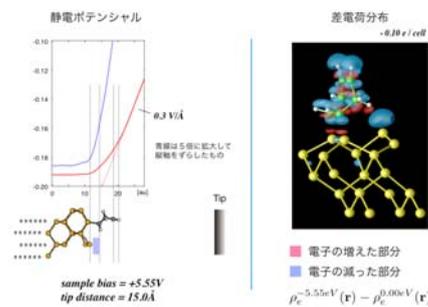


図 1,4-シクロヘキサジエン分子による電場の遮蔽

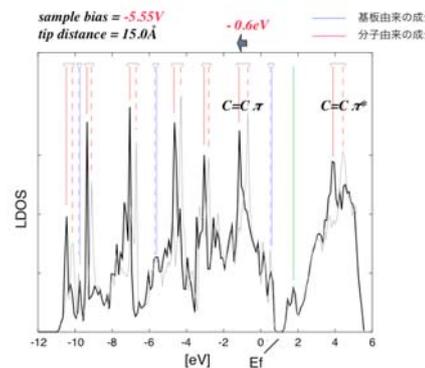
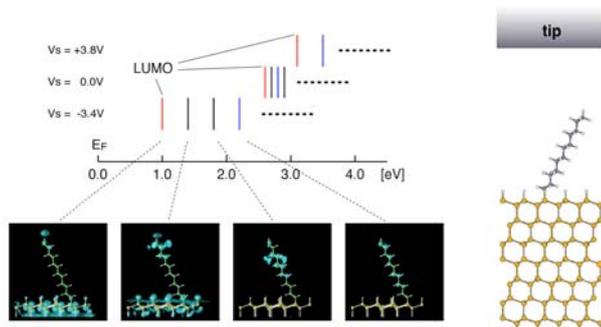


図 1,4-シクロヘキサジエン系に見られた電場による局所密度ピークの相対的なシフト



各 sample bias における E_f を 0.0eV にとって比較した図
tip に近い位置に振幅を持つ MO の軌道エネルギーが大きく影響されている

図 Si(111)水素終端面上の直鎖アルキル基の LUMO 側の電子状態への電場の影響

このような電場による状態密度ピークのシフトが期待される例として、シリコン表面グループによって Si(111)水素終端面に化学吸着した直鎖アルキル基(C12~C18)の単分子層の I/V 特性が調べられ、非対称な曲線が得られた。これに対する計算として、 n 型の縮退半導体を模してリン原子をドーブした「Si(111)/H/直鎖アルキル基」に電場をかけた際の局所状態密度の変化を調べたところ、1,4-シクロヘキサジエンの場合と同様のピークシフトが得られた。図は、吸着分子の LUMO 側の軌道エネルギーの変化をあらわしており、表面から遠い場所に振幅を持つ軌道のエネルギーほど大きくシフトして、表面・バルクのバンド端より下側に降りてきている様子が分かる。これは、電場の印加によってトンネル電流にとっての中継点となる状態が電極間に現われることを意味しており、非対称な I/V 特性を説明する手がかりを与えるものである。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究によって、有機分子と金属界面での構造と電子状態、特に有機デバイスで重要となる金属の電子準位と有機分子の電子準位の界面での接続を支配する要因についてかなり明らかになってきた。これは、今後有機分子デバイスを設計する上で重要な指針を与える事に将来つながると期待できる。また、分子スケールエレクトロニクスでは、有機分子と金属電極との接合状態を理論的に詳細に調べ、さらに実験と対応させることにより、接合状態の理解を非常に明確にすることが出来た。また、界面での電場の効果によって分子の吸着構造が大きく変わることを理論的に明示した。以上の結果は今後の有機デバイスの発展に重要な寄与をすると期待できる。

シリコン表面上のアルケン分子の環状付加反応について、有機化学で知られている反応の選択則の概念を半導体表面に拡張する一方で、表面系特有の立体障害や温度からも反応経路の選択性が現われる様子をかなり明快な形で示すことができた。これら一連の研究は Si(100) /アルケン分子系という限られた対象において展開されたものであるにもかかわらず、そこから得られた知見・概念は半導体表面における有機分子の吸着プロセスを議論する上で少なからぬ重要性を持つものであると言える。

また、電場による吸着分子の電子状態(場合によっては構造も含めて)の変化については第一原理計算からも示唆的な情報を得ることができる。LUMO 側の電子状態の記述の精度を電子相関効果を取り入れる事により改善すれば、精密な伝導計算と相補的な使い方ができるであろう。

3.4 表面化学グループ (東京大学 川合グループ)

(1)研究実施内容及び成果

①研究の狙いと実施方法

電極表面に立って配向した1本の分子の伝導特性を検証するための STM 実験を行った。よく規定された電極表面上に分子を配置し、電極に接地した部位の対称性、伝導特性に対する接地環境および非弾性過程の効果、分子内電子軌道への電極電子軌道の浸透などを中心に研究を推進した。

②主要な研究成果内容

電極と分子の接点の電子および幾何構造

分子と金属電極をつなぐ官能基として、よく知られているチオール-金電極に加え、カルボキシル、イソシアナート、カルベンなど、有機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が示された。特に、ダイヤモンドの炭素骨格の単位構造であるアダマンタンにチオール置換基の脚を3個取り付けた「分子三脚」を有機合成の手法で構築し、Au(111)基板に蒸着することにより単分子膜を作製した(図1)。各分子は基板表面の bridge site に三つの化学結合を形成し、従来の

一点吸着のチオール分子-金属結合より強固な金属-有機分子の結合が実現できた。STM 観察結果、この分子は本来キラリティを持っていないにもかかわらず、分子間および分子-基板間相互作用

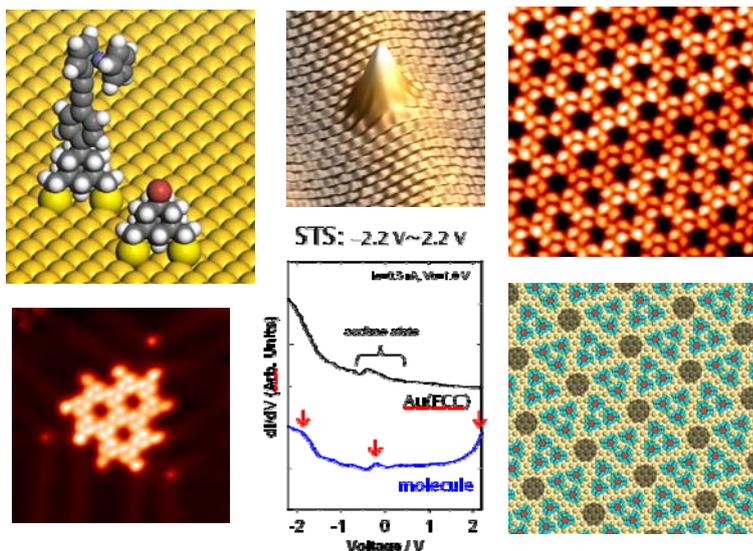


図1 立った三脚分子が作るキラリティなネットワーク

により階層的キラリティ構造を形成しながら単分子膜を形成していくことがわかった。単一分子における STS 測定結果、Au 基板表面が有する表面電子状態が分子吸着により遮蔽され、アダマンタン部分による絶縁効果を生み出していることと考えられる。接点構造として三脚型の官能基を用いて孤立した分子を電極表面に垂直方向に配向させ、その電子状態を計測することに成功した。

[Hierarchical chiral framework based on a rigid adamantane tripod on Au(111). S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa and Maki Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 2511-2515.]

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

Cu(110)電極と安息香酸(C₆H₅COOH)誘導体の接点電子状態をSTMおよびSTSを用いて単一分子レベルで検証した。接点を形成するカルボキシル基に対するオルソ、メタ、パラ位に電子供与性のアミノ基、電子吸引性のハロゲン、共有性のシアノ基をそれぞれ配置し(フェニル基の水素と置き換える)、分子自身、および分子-金属接合部の局所的な電子状態分布を明らかにした。図2は、電子供与性のアミノ安息香酸の局所電子状態の空間分布を計測したものである。Cu(110)表面に吸着したアミノ安息香酸分子はSTM像において輝点と黒点が一組となって観察される。安息香酸およびアミノ安息香酸の局所的な電子状態を走査トンネル分光法(STS)により観測した。安息香酸においては2.1 V付近にピークが出現し、2次元 STS マッピングの結果と計算によって求めた分子軌道分布との比較からこのピークは LUMO に相当すると推測された。一方、メターアミノ安息香酸においては、-1.1 V 付近に LUMO に相当するピークが、2.0 V 付近に LUMO+1 に相当するピークがそれぞれ出現した。メターアミノ安息香酸において観測された LUMO の価電子帯側へのシフトは、分子-金属接合部の安定化に伴う軌道混成によるものと考えられる。

STS spectra and mappings of benzoate & aminobenzoate

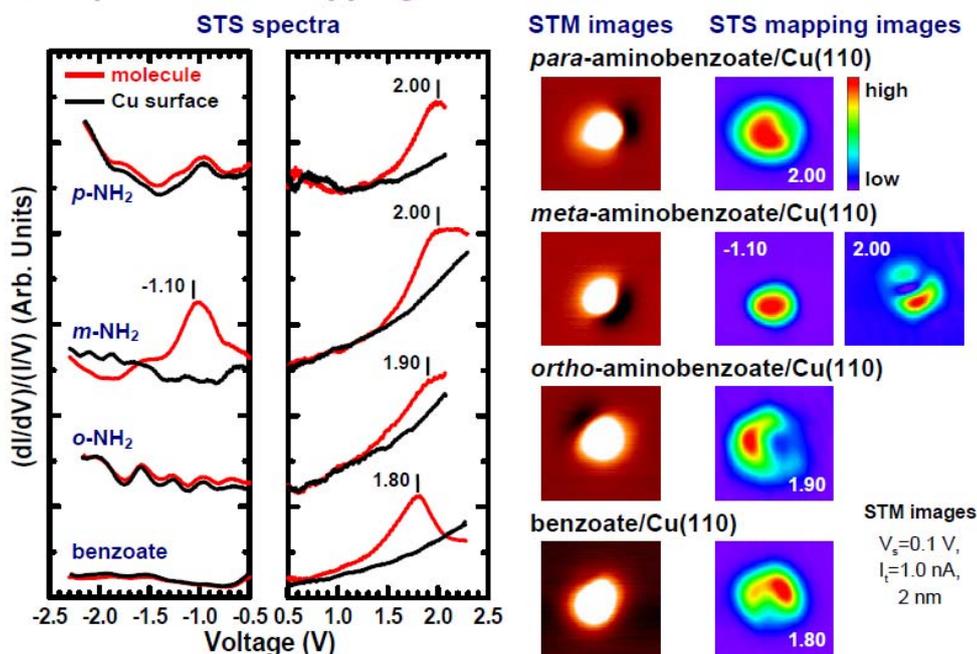


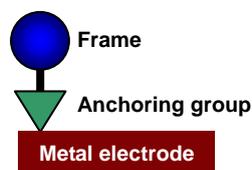
図2 アミノ安息香酸局所電子状態の空間マッピング

[Local structure and assembly of formate adsorbed on Ni(110): Low temperature scanning tunneling microscopy study. S. Katano, Y. Kim, Y. Kagata and Maki Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **427** (2006) 379-382.

Cu(110)表面に吸着したアミノ安息香酸イオン異性体の局所構造観察. 堀 雅史, 片野 諭, 金 有洙, 川合真紀, *真空* **49** (2006) 141-143.]

金属電極と有機分子接点の電子構造

接点を構成する要素として、直立分子の接合部と電極を構成する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を検討した。表1にこれらの組み合わせによって、大きな状態密度が生じたもの(◎)状態密度が確認されたもの(○)、フェルミレベル近傍では状態密度が観測されなかったもの(×)として整理した。



	Thiolate	Carboxylate	Isocyanide	Aminocarbyne
Au(111)	X			
Cu(111)	△			
Cu(110)	△	X		
Ni(110)		○		
Pt(111)			○	●

表1 接合部と電極金属の種類による電気伝導特性の変化

化学反応を利用した接点構造の制御

イソシアナートは一酸化炭素分子と等価な電子構造を有することから、特にd金属電極との接点にフェルミレベルを横切る電子状態が存在すると期待されていた。メチルイソシアニド(CH₃NC; MeNC)は、に示すように炭素原子に局在する孤立電子対を介してPt(111)表面に吸着する。MeNCを吸着させたPt(111)表面に水素ガスを室温で導入することによりメチルアミノカーバイン(HCH₃NC; MeHNC)に反応する。その際、水素原子がMeNCの窒素原子に付加することで金属-分子間接合の配位数が1から2へと大きく変化する。MeNCとMeHNCを共吸着させたPt(111)表面のSTM像を図3に示す。両吸着種はSTM像の高さの違いで区別することが可能である。MeHNCにSTM探針から2.8Vの電圧パルスを与えることによりSTM像の高さがMeNCと同程度のP1へ変化した。非弾性トンネル分光(IETS)により、生成したP1はMeNCであると同定され、電圧印加によりN-H結合を切断し元のMeNCに戻ることが可能であることが明らかとなった。また、印加電圧を3.0V以上にするとCNへの分解が起こった。この研究結果は、水素ガスの導入と電圧印可を組み合わせることでイソシアニド基を水素で可逆的に化学修飾させることが可能であり、単分子スケールで金属-分子接合をコントロールできる可能性が強く示唆される。

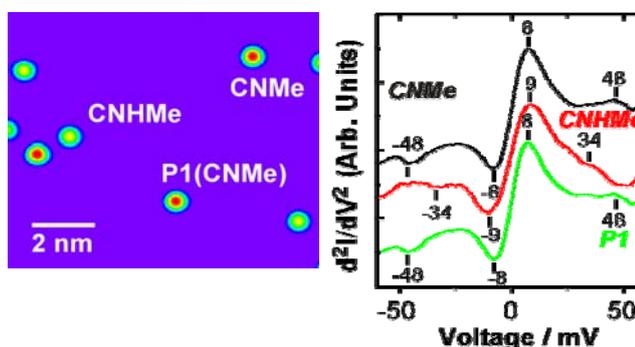
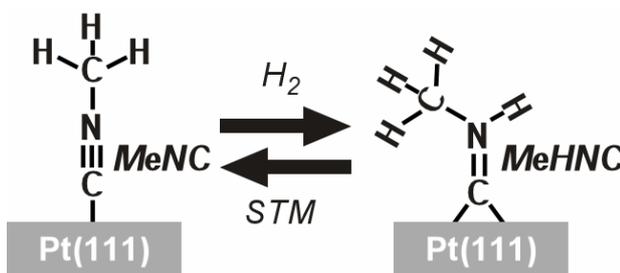


図3 接点構造の制御 イソシアナートとアミノメチルカルブレン間の化学変換

[Reversible control of hydrogenation of a single molecule. S. Katano, Y. Kim, M. Hori, M. Trenary and Maki Kawai, *Science* **316** (2007) 1883.

Single molecule observations of the adsorption sites of methyl isocyanide on Pt(111) by low-temperature scanning tunneling microscopy. S. Katano, E. Hecceg, M. Trenary, Y. Kim and Maki Kawai, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 20344-20349.]

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

電極に接地した分子の振動状態が非弾性過程で励起され、コンダクタンスにも変化を与えることが知られているが、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ていない。この多電子過程の詳細を明らかにする上で、分子を透過する電子による振動状態の励起の機構解明を目指した。透過する電子の運動エネルギーに対する分子の運動の応答から、単一分子の振動スペクトルが取得できること(アクションスペクトル)を世界に先駆けて示した。Pd(110)表面上に吸着したシス-2-ブテン分子にトンネル電子を注入し、まず分子の吸着配向を制御することに成功した。原子レベル分解能のSTM像の測定および密度汎関数理論計算により、シス-2-ブテン分子中央の炭素-炭素二重結合が基板のPd原子のon-topサイトから若干ずれて吸着しており4つの等価な吸着配向が存在することが明らかになった。分子にSTMの探針からトンネル電子を注入すると、吸着配向を変える運動を誘起することが観測された。この運動の効率は探針と試料間の電圧に依存する。エネルギー閾値から、これらの応答反応にかかわる振動モードが明らかとなり、振動モードの同位体効果の確認などから、基盤-分子間の伸縮振動モード、メチル基の横揺れ振動モード、炭素-炭素間伸縮振動モード、及び炭素-水素間伸縮振動モードが検出できた。この現象は、非弾性トンネル電子の注入により上記各振動モードが励起され、分子運動の反応座標一致した振動モードにエネルギーが転移され、振動状態の多段励起から分子運動が誘起された例である。さらに、既存の非弾性トンネル分光法が選択側がまだ解明されていないことや限られた一部の振動モードしか検出できないことに対して、運動の効率の電圧依存性をプロットすることで、より多様な振動モードが検出できることが確認できており、新しい単一吸着分子の振動分光法としての応用が期待される。(図4)検出された振動モードと透過する電子がテンポラルにトラップされる電子状態とが共鳴的に作用していることが明らかになった。総伝導率に対する非弾性トンネル電子の電子伝導経路の解明に新たな実験事実を添加することが出来た。

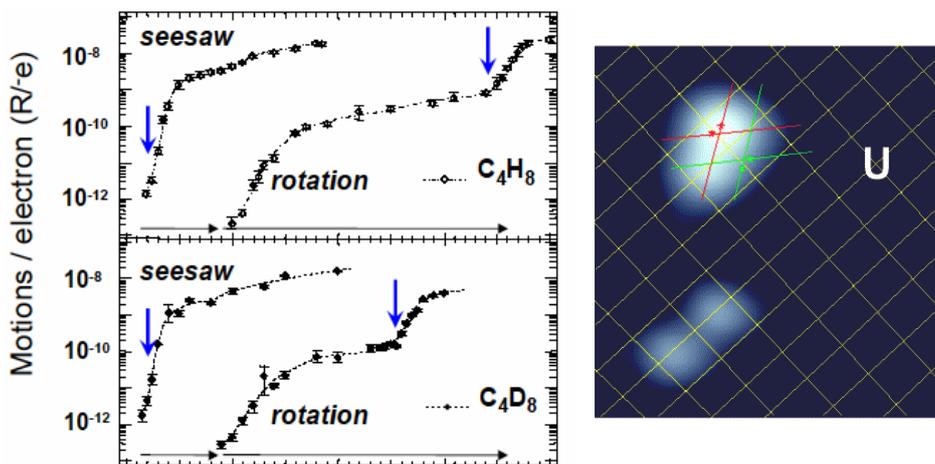
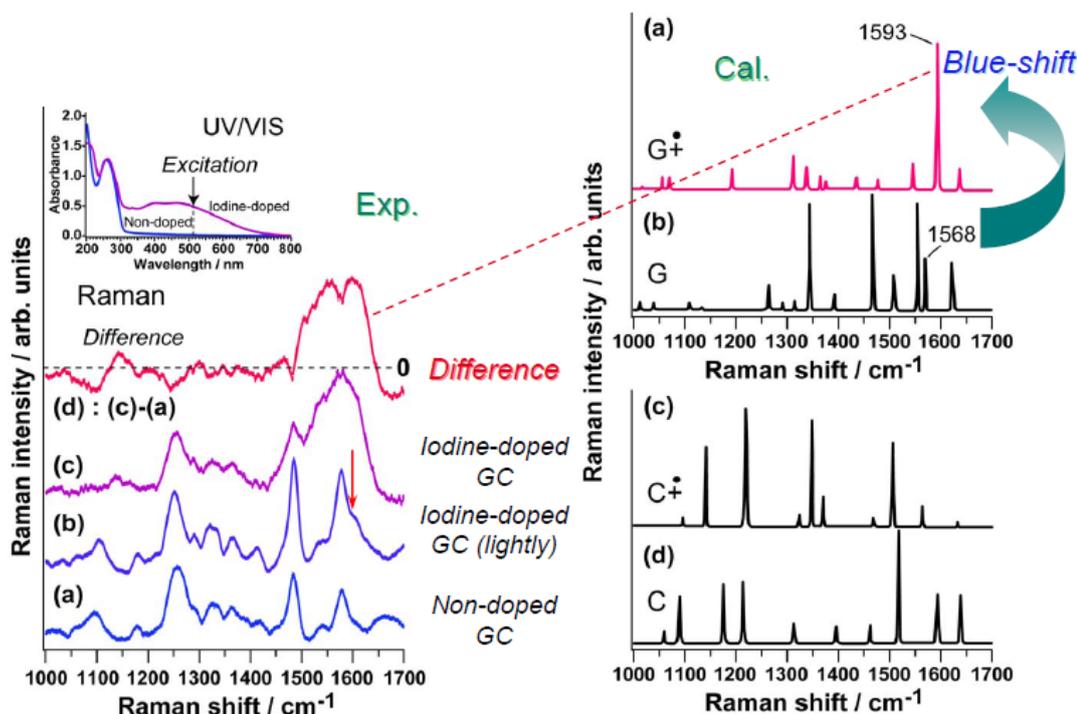


図4 トランス2ブテン分子のPd(110)上でのアクションスペクトルによる振動モードの検出

[Controlling the reaction and motion of a single molecule by vibrational excitation. M. Ohara, Y. Kim and Maki Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **426** (2006) 357-360.
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. 小原通昭, 金 有洙, 川合真紀, *表面科学* **27** (2006) 401-407.
Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: examination through action spectra of *cis*-2-butene on Pd(110). Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, and Maki Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 246102]

DNA鎖の電気伝導



ヨウ素ドーピングしたグアニン-シトシン系DNAの電気伝導機構をX線分光から明らかにした。ドーピングされたホールは、グアニンラジカルを形成しラジカルが窒素原子上に局在すること、ポーラロンの挙動を示すことを世界に先駆け明らかにした。本研究では、分光手段(光電子分光・X線吸収分光・共鳴ラマン分光・共鳴光電子分光)を用いて、DNAの電子状態を評価し、DNA鎖内で起こりうる電荷移動現象のメカニズムの構築を行った(図5)。その結果、以下の3点を明らかにした。(i)GC対DNA鎖へのドーピング等の効果による、ラジカルイオン(ポーラロン)状態の形成に関して、塩基分子部位に形成されるラジカルイオン種が、フェルミレベル付近のDNA固有の電子準位(π , π^*)内に、新規な準位の形成を引き起こすこと。(ii)HOMO・LUMO軌道の局在化に関して、GC対、AT対いずれの場合においても、窒素1s内殻準位から π^* 軌道に励起された電子は、ある一定の時間(10 fs以上)その軌道に滞在することが明らかになった。このことは、系の非占有側最低分子軌道(LUMO)が、個々の塩基分子(π 電子系)からなる、局在化した π^* 軌道から成り立っていることを明瞭に示している。(iii)伝導機構については、ドーピングにより形成されるポーラロン状態は、1つのサイトに局在しやすい(小さなポーラロン)、電場等外部摂動の誘起が重要であることが明らかになった。

[Electronic states of the DNA polynucleotides poly(dG)-poly(dC) in the presence of iodine. M. Furukawa, H. S. Kato, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Hatsui, N. Kosugi, T. Yoshida, M. Aida, and Maki Kawai, Phys. Rev. B 75 (2007) 045119-045128.

電子構造計測から探るDNA分子内の電荷移動機構. 加藤浩之、古川雅士、初井宇記、谷口正輝、川合知二、小杉信博、川合真紀, 表面科学 27 (2006) 469-474.]

シリコン表面上における有機分子 1 次元構造形成

水素終端した $i(100)\text{-}2\times 1\text{-H}$ 表面の水素欠陥を起点として、不飽和結合を持つ分子を 1 次元に整列させる反応を開発した。我々の開発した分子反応の特徴は、水素終端ダイマー列に垂直方向に 1 次元構造を形成する。これまでに知られていた反応(ダイマー列に並行な一元構造)と組み合わせることにより、表面上に存在する任意の 2 点を有機分子列でつなぐことができる(図6)。見出した分子は、プロペンチオール ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$) で、走査トンネル顕微鏡を使ってシリコン表面の水素を引抜くことで、任意の地点間に分子列を形成することができ、さらに化学修飾による新たな機能付加も可能である。これまでシリコン基板の上の決まった方向にしか形成できなかった分子配線(ナノワイヤー)について、それと直交する方向にナノワイヤーを形成することに世界で初めて成功した。これにより基盤上の任意の 2 点をナノワイヤーによってつなぐことが可能となり、電子デバイスの二次元回路形成実現への道が開かれる。

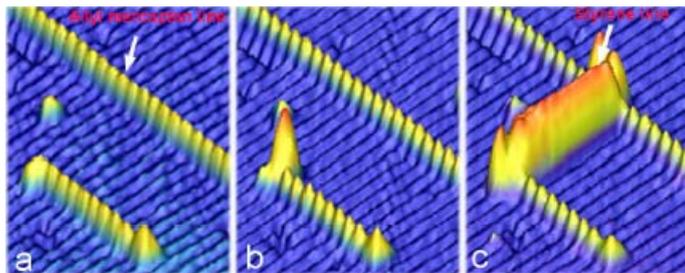


図6 水素終端 Si(100) 表面上で 1 次元構造形成の様子。

[Competing forward and reversed chain reactions in one-dimensional molecular line growth on the $\text{Si}(100)\text{-}(2\times 1)\text{-H}$ surface. Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato and Maki Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3328-3332.

Adsorption of unsaturated hydrocarbon moieties on $\text{H:Si}(111)$ by Grignard reaction. T. Yamada, K. Shirasaka, M. Noto, H. S. Kato and Maki Kawai, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 7357-7366.

Photoassisted adsorption of Allylamine and 1-butene on $\text{H:Si}(111)$ studied by surface vibrational spectroscopies. Taro Yamada, M. Noto, K. Shirasaka, H. S. Kato and Maki Kawai, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 6740-6749.

Fabrication of interconnected 1D molecular lines along and across the dimer rows on the $\text{Si}(100)\text{-}(2\times 1)\text{-H}$ surface through the radical chain reaction. Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, and Maki Kawai, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 23129-23133.

Controlled fabrication of 1D molecular lines across the dimer rows on the $\text{Si}(100)\text{-}(2\times 1)\text{-H}$ surface through the radical chain reaction. Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, and Maki Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 15030-15031.]

(2)研究成果の今後期待される効果

単一分子の伝導物性を支配する要因の内、電極と分子からなる接点の電子状態が伝導経路をどう支配するかを研究した。伝導経路の電子状態密度に関する知見と、電子がその接点状態をテンポラルに占有することから、伝導に伴い共鳴的に接点分子の振動状態が励起されることを実験的に明らかにした。本研究により得られた知見は分子デバイス研究において非常に有用であり、この分野で様々な応用研究が発展すると期待される。本研究により空間的な局所電子構造は明らかとなったが、関与する分子軌道のオリジンを明らかにするには、元素選択的な分光法を行うことが有効である。放射光を用いた X 線分光との共同研究を展開する予定である。本研究の成果は、今後分子や生体分子を用いたデバイスの基礎的な知見として利用されよう。

3.5 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)

(1)研究実施内容及び成果

・〈実施方法と実施内容〉

本プロジェクトにおけるシリコン表面グループの第一の研究目的は、シリコン表面に吸着した分子のトンネル物性や電気伝導特性を研究することである。そのために、Si(100)表面ダイマーへの(不飽和結合を持つ)有機分子の環化付加反応のメカニズムとその特徴を、走査型トンネル顕微鏡(STM)、高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)、光電子分光(PES)測定等の実験により体系化するとともに、シリコン表面に化学吸着させた単一有機分子のトンネル分光測定を行い、(1)吸着分子による整流作用(2)コンフォメーション変化とスイッチング(3)負性抵抗効果などの物性を探索した。金属表面に吸着した有機分子と比較すると、分子-シリコン基板間に極めて安定な結合を構築でき、単分子の物性測定に適している。また、シリコンは共有結合でダイヤモンド構造をとる半導体であり、金属とは異なる興味深い反応や物性が期待できる。例えば、バンドギャップ内に分子軌道準位を位置させることができれば、共鳴トンネル効果を利用した伝導特性が期待できると考えた。真空中での固気反応だけではなく、水素終端 Si(111)表面と有機分子をラジカル反応させることにより有機分子-Si(111)系を作製し、「Si 基板-有機分子-金属(水銀)電極」系を構築し、電気伝導特性を測定した。

さらに、最近のシリコンデバイステクノロジーで問題となっているシリコン基板と極薄酸化膜の界面状態を明らかにするために、SPRING8においてX線吸収分光(XAS)とX線発光分光(XES)を行った。酸素 1s 吸収端の微細構造に合わせて軟X線を入射することにより、界面近傍の様々な酸化状態(SiO_x)に特有の価電子状態を解明した。

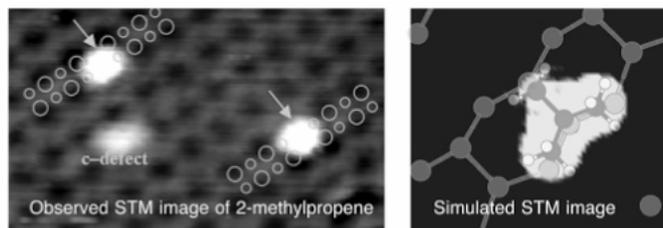
また、将来、シリコン清浄表面に in-situ で金属細線を作製し分子デバイス等の回路作製の実証実験として、Si(100)表面に Fe(CO)₅ を低温で多層物理吸着させサブミクロンにフォーカスした電子ビームを走引することによりFe細線を作製した。作製された人工構造の元素分析は、同じマイクロフォーカス電子ビームを用いた Auger 電子分光で評価を行った。

・〈成果〉

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

Si(100)表面への不飽和結合をもつ有機分子の環化付加反応は、有機分子をSi表面に共有結合で吸着させるための最も優れた表面反応である。Si(100)表面にアルケン分子が吸着する場合、C=C間の π 電子を電子不足のダウンダイマー原子に供与する「 π 錯体型」の前駆体を経由して、環化付加反応が起ることはすでに我々が実証していた。本研究プロジェクトにより、非対称アルケンが環化付加反応するとき最終吸着構造が位置選択的に決まることが明らかになった。理論構造グループの赤木氏による第一原理計算に基づく理論研究とのコラボレーションにより、前駆状態の構造がカルボカチオンのようになっており、有機化学におけるマルコフニコフ則が適用できることを解明した。これにより、Si(100)表面へのアルケンの環化付加反応が、1.前駆体経由、2.ステレオ化学選択的、3.位置選択的によって特徴付けられる事が確立された。

[K. Oguchi et al., J. Am. Chem. Soc. 129(2007) 1242-1245.]



Si(100)表面に環化付加反応させた 2-ブチン分子の非対称トンネル物性(整流作用)

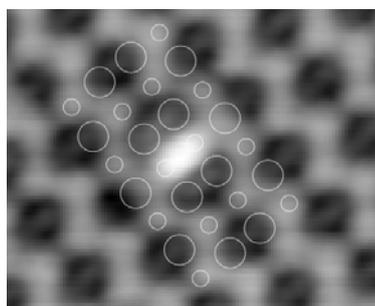
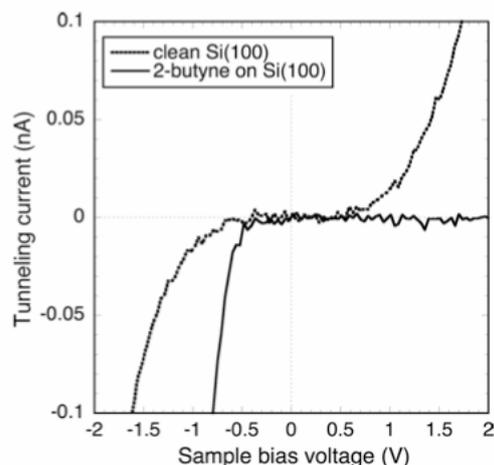
Si(100)(2x1)表面のダイマーに環化付加反応により di- σ 吸着させた単一 2-ブチン単分子のトンネル電流特性(I-V 特性)を行い, 極めて非対称なダイオード的特性を得た(下図参照).

[J. Yoshinobu et al., International Journal of Nanoscience, Vol. 6, No. 2 (2007) 95-102.]

Si(100)表面への 1,4-シクロヘキサジエンの吸着状態

Si(100)基板の温度を変化させて, 1,4-シクロヘキサジエンを吸着させたところ, 低温(100K 以下)では, ダイマー列のダウンダイマーサイト間に位置した π 錯体型(下の STM 像参照: $V_s = 2.0V$, $I_t = 0.09nA$), それを加熱すると di- σ 型, 室温付近で吸着させるとダイマー列の二つのダイマー間に tetra- σ 型(机型)で吸着することが判明した.

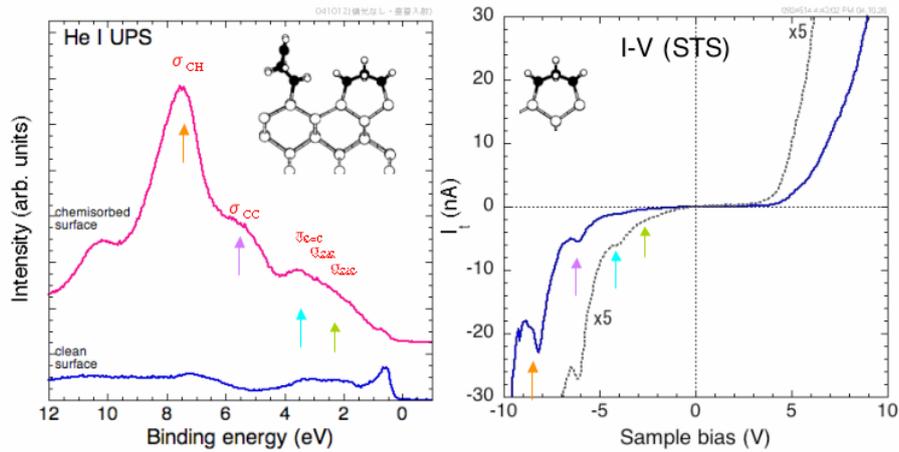
[H. Kato et al., J. Phys. Chem. C 111(2007)2557-2564. および投稿準備中; 小口和博: 平成 19 年 12 月 東京大学大学院新領域研究科博士論文]



Si(100)表面に机型吸着した 1,4-ジクロヘキサジエン分子で観測される NDR 的特性

Si(100)(2x1)表面に机型吸着した 1,4-ジクロヘキサジエンの単分子トンネル物性測定 (STS 測定)を行った. タングステン tip が特殊な条件の時, NDR 的特性が観測された. これらのピークが観測されるエネルギーは, 紫外光電子分光で得られた吸着種の分子軌道由来のエネルギー準位と相対的にほぼ一致した. 更に, p

型及び n 型 Si 基板において STS 測定を行うと, ピーク位置が基板のフェルミエネルギーの差だけ移動することが分かった. また, 吸着分子直上に tip を固定しトンネル電流の時間変化を観測したところ, 観測時間内にトンネル電流のふらつきやジャンプは観測されなかった. これらの結果から, 机型吸着した 1,4-ジクロヘキサジエンの場合, 吸着分子の構造変化では無く, tip と吸着分子の局所電子状態間の共鳴トンネルが, NDR 現象の原因と結論した.

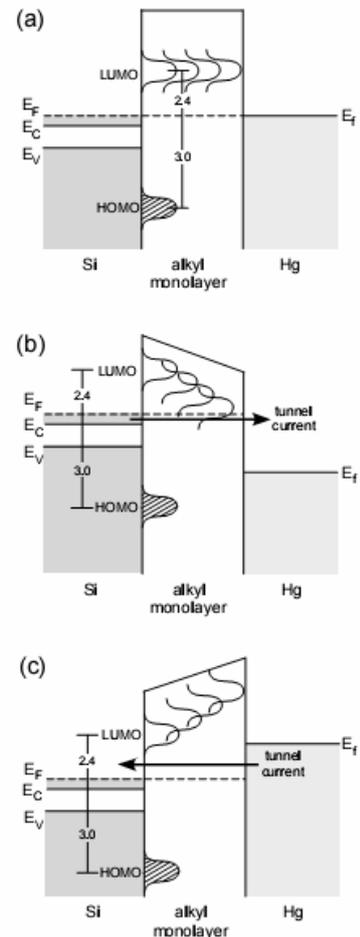
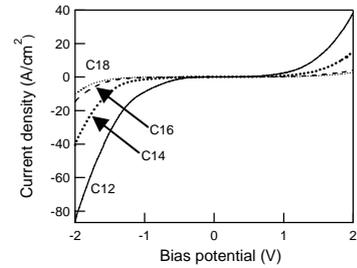


Si(100): n-type 0.005~0.018 Ω cm

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

水素終端 Si(111)表面とアルケン分子をラジカル反応させることによりアルキル鎖-Si(111)系を作製し、最表面に水銀電極を接触させることにより「Si 基板-有機分子-金属(水銀)電極」系を構築した。電気伝導特性を測定したところ、アルキル鎖の長さ依存した電流特性、および、非対称な IV 特性が観測された(右図)。Si 基板と水銀電極間に挟まれた炭化水素鎖では、炭化水素は基板と Si-C 結合を介して共有結合しているため、Si 基板近傍の分子軌道は基板の電子状態にピンされていると考えられる。一方、 CH_x の σ^* 非占有軌道(LUMO)は Si 基板から遠くなるほど電極間のバイアスによりエネルギー位置がシフトすると考えられる。Si 基板と水銀電極間を電子がこの準位を介して共鳴的にトンネルするというモデルを新たに提案した。これにより、IV 特性の非対称性が説明できる。現在、バイアス存在下の吸着アルケンの状態を調べる実験を準備している。

[投稿準備中]



Si 基板表面の極薄酸化膜の界面電子状態の解明

Si(111)基板表面に極薄酸化膜を作製し、SPring8 において X 線吸収分光と X 線発光分光測定を行った。酸素 1s の X 線吸収端を Auger 収量モードで観察すると、極薄酸化膜の場合 SiO_2 酸化膜より低エネルギー側に状態が観測された。Si(111)表面と極薄酸化膜の界面には、サブオキサイドとして Si に酸素原子が 1 個結合したものの、酸素原子が 3 個結合したものの、および SiO_2 が存在することがわかっていた。本実験では、

それぞれの酸素原子の価電子状態密度を X 線発光分光により世界で初めて明らかにした。この手法を用いて、Si(100)表面と極薄酸化膜の界面状態、Si(100)表面の酸化膜の界面状態をさらに研究した。[Y. Yamashita et al., Phys. Rev. B. 73, 045336 (2006), Journal de Physique IV, 132 (2006) 259-262, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007)L77-L79.]

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

低温の Si(100)表面に Fe(CO)₅ を多層物理吸着させた。マイクロフォーカス電子ビームを意図した場所へ照射し、Fe(CO)₅ を電子誘起で分解させ CO を電子衝撃脱離させた。未反応の Fe(CO)₅ は、基板を室温程度に加熱することにより分解することなくそのまま熱脱離する。これらの操作により、表面上には電子照射した場所にサブミクロンの人工構造物が形成された。マイクロフォーカス電子ビームにより、局所的な Auger 電子分光を行うことにより、この構造物が Fe であることが確認できた。さらに基板を加熱すると、Si 基板と Fe の間でシリサイドが形成され、最表面がシリコンで覆われることがわかった。[Y. Kakefuda et al., Surf. Sci. in press (2007).]

・<成果の位置づけと類似研究との比較>

本プロジェクトの支援により遂行した研究は、当初の期待通りの成果をあげたといえる。その要因としては、1. 長年にわたるシリコン表面と有機分子の相互作用に関する実験ノウハウおよび知識の蓄積を基盤としてさらに発展させることができたこと、2. 本 CREST 研究グループ内の構造シミュレーショングループ(特に赤木和人博士)との綿密なコラボレーション、3. 既設の実験装置群に加えて、CREST プロジェクト予算により効果的に実験装置を補強したこと、4. CREST プロジェクトにおける情報の共有と理論グループとの議論、などが挙げられる。

Si 表面の環化付加反応とその機構に関する研究においては、我々の研究は国際的に常に最先端を走っており、実験と理論のコラボレーションにより他の追従を許していない。

Si 表面に化学吸着した有機分子のトンネル特性(STSによるIV特性)において、負性微分特性(NDR)が、米国の Hersam のグループにより報告された。Datta のグループは、これを説明するための理論モデルを提案した。彼らは、いくつかの化学吸着した有機分子において、分子軌道が Si 基板と tip 間のバイアスによりエネルギーシフトし、Si のバンドギャップ端を分子軌道が横切るときに NDR が起こると考えた。一方、Wolkow のグループは同じ吸着系で実験を行い、NDR の原因は分子軌道のエネルギーシフトによるレベル・アラインメントではなく、吸着分子のコンフォメーション変化・脱離などダイナミックな構造変化に由来するとした。Louie のグループは GW 法を用いた理論計算により、Hersam らが行った実験系では Datta のモデルのような現象は起こらないとした。我々の実験では、Si 表面に tetra σ 結合した 1,4 シクロヘキサジエンを選んだ。この吸着系は、コンフォメーション変化・脱離が高バイアスでも起こらず極めて安定である。この系で観測された NDR 現象は、我々の実験結果からは、Datta モデル(レベルアラインメント)ではなく、吸着系と tip の局所状態間の共鳴トンネルによるものと結論した。

(2)研究成果の今後期待される効果

シリコン表面と有機分子の結合(吸着とそのメカニズム)に関する基礎的学理は、本プロジェクトを通じてほぼ解明されたと考えられる。固気反応、固液反応をもちいた分子とシリコン基板との結合形成とその評価手法も、科学的・技術的に確立した。更に本研究では、電子物性を探索するための技術も構築した。本研究により得られたシリコン表面における単分子層形成技術により、分子の特性を生かしたコーティング(疎水性、親水性、化学物質

選択性), 有機絶縁膜形成などが, 将来の応用技術的な展開として期待できる. 更に本研究成果は, シリコン表面を出発とした, より複雑で複合的な有機薄膜合成法の発展と, それを用いた新奇ハイブリッド材料の開拓, 更にはそれらの電子デバイス機能の探索などに展開できる可能性がある.

4 研究参加者

理論グループ(「単一分子電気伝導の理論」の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
浅井 美博	産総研	グループ長	単一分子電気伝導の理論	H16年10月～ H20年3月
Ferdi Aryasetiawan	産総研	研究員	単一分子電気伝導の理論	H16年10月～ H20年3月
中西 毅	産総研	研究員	単一分子電気伝導の理論	H16年10月～ H20年3月
島崎 智実	JST(産総研)	博士研究員	単一分子電気伝導の理論	H18年4月～ H20年3月
徳永 典子	JST(産総研)	チーム事務員		H18年4月～ H19年9月
石田 浩	日本大学	教授	界面伝導の第一原理計算	H16年10月～ H20年3月
Ansgar Liebsch	ユーリッヒ研究センター	研究員	遷移金属酸化物界面の電子構造	H16年10月～ H20年3月
Daniel Wortmann	ユーリッヒ研究センター	研究員	界面伝導の第一原理計算	H16年10月～ H20年3月
上田 かおる	産総研	チーム事務員		H19年10月～ H20年3月

伝導シミュレーショングループ(「電極間分子の電気伝導シミュレーション」の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
広瀬賢二	日本電気(株) ナノエレクトロニクス研究所	主任研究員	ナノ領域電気伝導シミュレーション	H16年10月～ H20年3月
小林伸彦	筑波大学	准教授	ナノ領域電気伝導シミュレーション	H16年10月～ H20年3月
中村徹	産総研・ナノテク研究部門	主任研究員	電極分子相互作用効果の実験	H16年10月～ H20年3月
石井宏幸	JST(筑波大学)	博士研究員	ナノ領域電気伝導シミュレーション	H18年4月～ H19年3月

構造シミュレーショングループ(「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」の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
森川良忠	大阪大学産業科学研究所	准教授	有機 - 金属界面の第一原理シミュレーション手法開発とその応用	H16年10月～ H20年3月
柳澤将	大阪大学産業科学研究所	研究員	有機 - 金属界面の第一原理シミュレーション手法開発とその応用	H16年10月～ H20年3月
Kyuhoo Lee	大阪大学産業科学研究所	研究員	有機 - 金属界面の第一原理シミュレーション手法開発とその応用	H17年4月～ H19年3月
竹内康祐	大阪大学産業科学研究所	大学院生 D2	有機 - 金属界面の第一原理シミュレーション	H17年4月～ H19年3月
名兒耶彰洋	大阪大学産業科学研究所	大学院生 D2	有機 - 金属界面の第一原理シミュレーション	H17年4月～ H19年3月
赤木和人	東京大学理学系研究科	助教	シリコン・有機分子接合系の構造と電子状態の探索	H16年10月～ H20年3月

表面化学グループ(「単一分子の電子伝導に関する実験」の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
川合真紀	東京大学大学院新領域	教授	S T M測定・研究統括	H16年10月～ H20年3月
高木紀明	東京大学大学院新領域	准教授	低温S T M測定	H16年10月～ H20年3月
白木 将	東京大学大学院工学系	助教	電子分光測定	H16年10月～ H20年3月
高山英俊	東京大学大学院新領域	大学院生 M2	低温S T M測定	H16年10月～ H18年9月
堀 雅史	東京大学大学院新領域	大学院生 M2	低温S T M測定	H17年4月～ H19年4月
Pyon Tesu	東京大学大学院新領域	大学院生 M2	低温S T M測定	H17年4月～ H19年4月
平川亮太	東京大学大学院新領域	大学院生 M2	低温S T M測定	H17年4月～ H19年4月
横森 亮	東京大学大学院新領域	大学院生 M2	低温S T M測定	H17年7月～ H19年4月
前 思帆	東京大学大学院新領域	大学院生 M2	低温S T M測定	H17年7月～ H19年4月
北川陵太郎	東京大学大学院新領域	大学院生 M1	低温S T M測定	H17年7月～ H18年3月

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
金 有珠	独立行政法人 理化学研究所	研究員	低温STM測定	H17年8月～ H20年3月
片野 諭	独立行政法人 理化学研究所	博士研究員	低温STM測定	H17年8月～ H18年8月
小原通昭	独立行政法人 理化学研究所	博士研究員	低温STM測定	H17年8月～ H18年3月
井上博貴	東京大学 大学院新領域	大学院生 M1	低温STM測定	H19年4月～ H20年3月
岡田智成	東京大学 大学院新領域	大学院生 M1	低温STM測定	H19年4月～ H20年3月
小澤秀樹	東京大学 大学院新領域	大学院生 M1	低温STM測定	H19年4月～ H20年3月
山内文夫	東京大学 大学院新領域	大学院生 M1	低温STM測定	H19年4月～ H20年3月

シリコン表面グループ(「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)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
吉信 淳	東京大学物性 研究所	教授	シリコン表面グループ の総括、データ解析	H16年10月～ H20年3月
山下良之	東京大学物性 研究所	助教	光電子分光およびSTM 実験と解析	H16年10月～ H19年1月
向井 孝三	東京大学物性 研究所	技術専門 職員	光電子分光およびSTM 実験	H16年10月～ H20年3月
小口 和博	東京大学物性 研究所	大学院生 D3	STM実験とその解析	H16年10月～ H20年3月
紅谷 篤史	東京大学物性 研究所	大学院生 D3	STM および赤外分光実 験とその解釈	H19年4月～ H20年3月
片山 哲夫	東京大学物性 研究所	大学院生 D1	HREELS およびSTM実験 とその解析	H19年4月～ H20年3月
大久保 悠	東京大学物性 研究所	大学院生 M2	低温STM実験	H19年4月～ H20年3月
坂口 裕二	東京大学物性 研究所	大学院生 M1	温度可変STM実験	H19年4月～ H20年3月

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
John Inglesfield(カーディフ大学教授)	エムベディッド Green 関数法を用いた 2 電極系における電子伝導の第一原理計算に関する共同研究のため。	日本大学 文理学部・物理生命システム科学科・石田研究室	2006/3/19-25
Mark Ratner(Northwestern Univ. Prof.)	チーム主催の国際ワークショップ「CREST workshop on physics of single molecules; Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA」において 2 件の講演を行う。 X -ICQC で講演	湘南国際村センター、京都テルサ	2006/5/14-24
Paul S. Weiss(The Pennsylvania State Univ. Prof.)	チーム主催の国際ワークショップ「CREST workshop on physics of single molecules; Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA」で講演	湘南国際村センター	2006/5/15-19
Nicolas Lorente (Univ. Paul Sabatier Prof.)	富山大学にて、上羽教授と打合せ	湘南国際村センター、富山大学工学部	2006/5/14-21
Eunan McEniry(Queen s Univ. Belfast doc.stu)	チーム主催の国際ワークショップ「CREST workshop on physics of single molecules; Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA」で講演。	湘南国際村センター	2006/5/14-19
Robert A. Wolkow(Univ. Alberta Prof.)	〃	〃	2006/5/14-19
Jan M. van Ruitenbeek(Leiden Univ. Prof.)	〃		2006/5/14-18
Rajiv. Singh(UC Davis Prof.)	〃		2006/5/14-19
Saw-Wai Hla(Ohio Univ. Prof.)	産総研で研究打合せ、東大川合先生と研究打合せ	産総研(つくば)、湘南国際村センター、東大大学院高額研究科(本郷)	2006/5/13-20
Danny Porath(Hebrew Univ. Prof.)	チーム主催の国際ワークショップ「CREST workshop on physics of single molecules; Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA」	湘南国際村センター	2006/5/13-18

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
	で講演。		
George Kirczenow(Simon Fraser Univ. Prof.)	"	"	2006/5/14-19
Mark A. Reed (Yale Univ. 教授)	CREST-Nanolink joint International Workshop on "Electron Transport through a Linked Molecule in Nano-scale" で "Atomic and Molecular Scale Electronic Transport" の題で 8 月 18 日、60 分講演を行ってもらい、意見交換を行った。	フォレスト本郷	2007.08.17 - 19
S. G. Louie (Univ. California Barkley 教授)	" First Principles Studies of Single-Molecule Junction Conductance" の題で 8 月 18 日、40分講演を行ってもらい、意見交換を行った。	フォレスト本郷	2007.08.17 - 19
Nicolas Agrait (Universidad Antonoma de Madrid 教授)	" Electron Transport through Single Atom Nanowires and Single Molecule " の題で 8 月 19 日、40 分講演を行ってもらい、意見交換を行った。27 日には柏の葉キャンパスを訪問、国際会議の成果について話合った。	フォレスト本郷、 柏市内	2007.08.17 - 20、08.26
Hong Guo (McCGill Univ.教授)	" First principles simulation of molecular spintronics" の題で 8 月 19 日、40 分講演を行ってもらい、意見交換を行った。	フォレスト本郷	2007.08.17 - 19

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 2 件、国際誌 7 0 件)

原著論文 国際誌

S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Nantoh, and M. Kawai ; The growth of Fe, Ni and Co on vicinal Au(111) surfaces ; Applied Surface Science, Vol.237 No.1-4, P.284-290 (2004) ; 20041015 ; 160802001

H. Fujisawa, S. Shiraki, M. Nantoh, and M. Kawai ; Angle-resolved photoemission study of Co nanostructures on vicinal Au(111) surfaces ; Applied Surface Science, Vol.237 No.1-4, P.291-295 (2004) ; 20041015 ; 160802002

TAKESHI NAKANISHI, KIYOYUKI TERAURA, and TSUNEYA ANDO ; Persistence of Fano and Aharonov-Bohm Phases in an Interferometer with a Quantum Dot ; International Journal of Modern Physics B, Vol. 18, Nos. 27-29, pp. 3493-3498 (2004) ; 20041100 ; 160801013

TAKESHI NAKANISHI, KIYOYUKI TERAURA, and TSUNEYA ANDO ; ``Fano Effects and Wave Functions in a Quantum Dot ; IPAP Conference Series, Vol. 5, P.51-56. (2004) ; 20041130 ; 160801014

Taro Yamada, Maki Kawai, Andrzej Wawro, Shozo Suto, and Atsuo Kasuya, ; HREELS, STM, and STS study of CH₃-terminated Si(111)-(1 × 1) surface. ; J. Chem. Phys., Vol.121, No.21 10660-10667. (2004) ; 20041201 ; 160802081

Yoshihiro Asai ; Theory of Inelastic Electric Current through Single Molecules ; Physical Review Letters, Vol.93 P.246102_1-4 (2004) ; 20041210 ; 160801002

Tomomi Shimazaki, Yoshihiro Asai, and Koichi Yamashita ; Theoretical Rate Constants of Super-exchange Hole Transfer and Thermally Induced Hopping in DNA ; Journal of Physical Chemistry B, Vol.109 pp.1295-pp.1303 (2004) ; 20041230 ; 160801006

Masayuki Wakatsuchi, Hiroyuki S. Kato, Taro Yamada, and Maki Kawai ; Interface control between pentacene film and Si(001) by chemisorbed buffer monolayer ; Jap. J. Appl. Phys. , Vol.44, No.1B, 514-518. (2005) ; 20050124 ; 160802082

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Theory for electron hopping through nanometer-scale contacts: From tunneling regime to ballistic regime ; Physica E, 29, 515 (2005) ; 20050128 ; 160803022

H. Fujisawa, S. Shiraki, M. Nantoh, and M. Kawai ; Electronic structures of nanostructured transition metals on the Au(788) surface ; Surface and Interface Analysis , Vol.37, No.2, P.124-128 (2005) ; 20050200 ; 160802003

H. Fujisawa, S. Shiraki, M. Furukawa, M. Nantoh, Maki Kawai, T. Nakamura, and T. Muro ; Electronic and magnetic structures of Fe on a vicinal Au(111) surface ; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena , Vol.144-147, P.519-523 (2005) ; 20050305 ; 160802004

Tohru Nakamura, Takayuki Miyamae, Ikuyo Nakai, Hiroshi Kondoh, Tohru Kawamoto, Nobuhiko Kobayashi, Satoshi Yasuda, Daisuke Yoshimura, Toshiaki Ohta, Hisakazu Nozoye, and Mutsuyoshi Matsumoto ; Adsorption States of Dialkyl Ditelluride Autooxidized ; Langmuir, Vol.21, P.3344 (2005) ; 20050310 ; 160803032

Yoshihiro Asai ; Erratum: Theory of Inelastic Electric Current through Single Molecules ; Physical Review Letters, Vol.94, No.9, 099901_1-2 (2005) ; 20050311 ; 160801003

Masaru Tsukada, Katsunori Tagami, Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Theory of Quantum

Conductance of Atomic and Molecular Bridges ; Journal of Physical Society of Japan, Vol.74 pp.1079-pp.1092 (2005) ; 20050400 ; 160803019

Tohru Nakamura, Takayuki Miyamae, Daisuke Yoshimura, Nobuhiko Kobayashi, Hisakazu Nozoye, and Mutsuyoshi Matsumoto ; Alkyl Chain Conformation and the Electronic Structure of Octyl Heavy Chalcogenolate Monolayers Adsorbed on Au(111) ; Langmuir , Vol.21, P.5026 (2005) ; 20050429 ; 160803033

H. Ishida, M.D. Johannes, and A. Liebsch ; Effect of Dynamical Coulomb Correlations on the Fermi Surface of Na_{0.3}CoO₂ ; Physical Review Letters, Vol.94 pp.196401-1~4 (2005) ; 20050517 ; 160801009

M. Ohara, Y. Kim, and M. Kawai ; Scanning tunneling microscope imaging of (CH₃S)₂ on Cu(111) ; Langmuir, Vol.21, No.11, P.4779-4781 (2005) ; 20050524 ; 160802005

JUN NARA, W.T. GENG, HIORI KINO, NOBUHIKO KOBAYASHI, AND TAKAHISA OHNO ; Theoretical study of electron transport properties of an organic molecule ; Materials Science Poland, Vol.23, P.383 (2005) ; 20050601 ; 160803036

Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Masashi Nantoh, and Maki Kawai ; One-dimensional Fe nanostructures formed on vicinal Au(111) surfaces ; Journal of the Physical Society of Japan, Vol.74, No.7, P.2033-2044 (2005) ; 20050700 ; 160802006

M. Ohara, Y. Kim, and M. Kawai ; Direct observation of conformational isomers of (CH₃S)₂ molecules on Cu (111) ; Japanese Journal of Applied Physics Part I-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, Part 1 Vol.44, No.7B, P.5390-5392 (2005) ; 20050700 ; 160802008

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; First-principles calculations of contact effect on quantum transport in a carbon nanotube ; Physica E, Vol.29 pp.515-pp.519 (2005) ; 20050722 ; 160803009

Yusuke Asari, Jun Nara, Nobuhiko Kobayashi, and Takahisa Ohno ; Effect of crystalline electrodes on the transport properties of Al monatomic wires at finite biases ; Physical Review B, Vol. 72, 035459 (2005) ; 20050728 ; 160803027

C. Matsumoto, Y. Kim, T. Okawa, Y. Sainoo, and M. Kawai ; Low-temperature STM investigation of acetylene on Pd(111) ; Surface Science, Vol.587, No.1-2, P.19-24 (2005) ; 20050801 ; 160802007

Yusuke Asari, Jun Nara, Nobuhiko Kobayashi and Takahisa Ohno ; Channel Effects in Transport Properties of Al Nanowires at Finite Biases ; Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44, 6317 (2005) ; 20050805 ; 160803026

Yoshihiro Asai, and Hidetoshi Fukuyama ; Theory of length dependent conductance of one-dimensional chain ; Physical Review B, (2005) ; 20050815 ; 160801004

Takeshi Nakanishi and Tsuneya Ando ; Conductivity in Carbon Nanotubes with Aharonov-Bohm Flux ; Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 74 No. 11, pp. 3027-3034 (2005) ; 20050819 ; 160801034

G. Butti, S. Caravati, G.P. Brivio, M.I. Trioni, and H. Ishida ; Image potential states and electronic structure of Na/Cu(111) ; Physical Review B, Vol.72, P.125402 (1-8), (2005) (2005) ; 20050901 ; 160801023

Tomomi Shimazaki, Hitoshi Maruyama, Yoshihiro Asai, and Koichi Yamashita ; A theoretical study of molecular conduction. II. A Hartree-Fock approach to transmission probability ; Journal of

Chemical Physics, (2005) ; 20051027 ; 160801017

Takeshi Nakanishi, and Tsuneya Ando ; Conductivity in Carbon Nanotubes with Aharonov-Bohm Flux ; Journal of Physical Society of Japan , Vol.74, No.11, P.3027-3034 (2005) ; 20051100 ; 160801011

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Contact effects on transport properties of single molecules - ab initio calculation study - ; Proceeding of ICNT2005 (International Congress of Nanotechnology), (2005) ; 20051101 ; 160803023

Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, and Maki Kawai ; Controlled fabrication of 1D molecular lines across the dimer rows on the Si(100)-(2 × 1)-H surface through the radical chain reaction. ; J. Am. Chem. Soc. , Vol.127, No.43, 15030-15031. (2005) ; 20051102 ; 160802083

Yasuyuki Sainoo, Yousoo Kim, Toshiro Okawa, Tadahiro Komeda, Hidemi Shigekawa, and Maki Kawai ; Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110) ; Phys. Rev. Lett. , Vol. 95, No.24, 246102-1-246102-4. (2005) ; 20051209 ; 160802085

D. Wortmann, H. Ishida, and S. Blugel ; Embedded Green-function formulation of tunneling conductance: Bardeen versus Landauer approaches ; Physical Review B, Vol.72, P.235113 (1-6), (2005) (2005) ; 20051215 ; 160801022

Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, and Maki Kawai ; Fabrication of interconnected 1D molecular lines along and across the dimer rows on the Si(100)-(2 × 1)-H surface through the radical chain reaction ; J. Phys. Chem. B , Vol.109, No.49, 23129-23133. (2005) ; 20051215 ; 160802084

J.H. Cho, K.S. Kim, and Y. Morikawa ; Structure and binding energies of unsaturated hydrocarbons on Si(001) and Ge(001) ; J. Chem. Phys. ; Vol.124, 024716-1-4

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; First-principles calculations of spin transport in magnetic nanowires using Green's function method with localized basis set ; Journal of Physics Conference Series, 38 95-98 (2006) (2006) ; 20060100 ; 160803028

Susumu Yanagisawa, Yoshitada Morikawa ; Theoretical Investigation on the Electronic Structure of the Alq3/Al Interface ; Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, P.415-416 (2006) ; 20060120 ; 160804028

Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, T. Takeuchi, Y. Takata, S. Shin, K. Akagi, and S. Tsuneyuki ; Direct observation of site-specific valence electronic structure at the SiO₂ / Si interface ; Physical Review B, Vol.73, 045336 (2006) ; 20060131 ; 160805011

Y.Yamashita, S.Yamamoto, K.Mukai, J.Yoshinobu, Y.Harada, T.Tokushima, T.Takeuchi, Y.Takata, S.Shin, K.Akagi, and S.Tsuneyuki ; Direct observation of site-specific valence electronic structure at the SiO₂ / Si interface ; Physical Review B, Vol.73, 045336 (2006) ; 20060200 ; 160805008

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, Katsunori Tagami, Masaru Tsukada and Kenji Hirose ; First-principles calculations of quantum transport in a single molecule ; Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45 pp.2151-pp.2153 (2006) ; 20060300 ; 160803008

Michiaki Ohara, Yousoo Kim and Maki Kawai ; Tunneling-electron-induced hopping of methylthiolate on Cu(111) ; Jpn. J. Appl. Phys., 45 2022-2025 (2006) ; 20060300 ; 160802021

Susumu Yanagisawa, Yoshitada Morikawa ; Important role of molecular permanent dipoles of Alq3/Al interface studied from first-principles ; Chemical Physics Letters, Vol. 420, 523-528 (2006) ; 20060321 ; 160804027

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, Masaru Tsukada and Kenji Hirose ; Contact effect on transport properties of semiconducting carbon nanotubes connected to metallic electrodes ; Surface Review and Letters, Vol. 13 Issue: 2/3 (April & June 2006) Page: 309 - 311 (2006) ; 20060400 ; 160803011

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Non-linear behavior of quantum transport through nanocontacts - ab initio calculation study - ; Surface Review and Letters, Vol. 13 No. 2/3 (April & June 2006) Page: 179 - 183 (2006) ; 20060400 ; 160803025

Ohara M, Kim Y, and Kawai M. ; "Controlling the reaction and motion of a single molecule by vibrational excitation" ; CHEMICAL PHYSICS LETTERS , 426 (4-6): 357-360 (2006) ; 20060401 ; 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 ; 160805018

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

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

Takeshi Nakanishi and Tsuneya Ando ; Aharonov-Bohm effects on conductivity in carbon nanotubes: A tool for determination of a gap due to strain and curvature ; Physica status solidi, Vol. 243 No. 13, pp. 3370-3374 (2006) ; 20061002 ; 160801038

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 and Takeo Kato ; Thermoelectric Power of a Quantum Dot in a Coherent Region ; Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76 No. 3 034715 (2006) ; 20061218 ; 160801039

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) ; *Journal of The American Chemical Society*, Vol.129, 1242-1245 (2007) ; 20070301 ; 160805022

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 ; *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, L77-L79 (2007) ; 20070301 ; 160805023

Katano S, Kim Y, Matsubara H, Kitagawa T, and Kawai M ; Hierarchical chiral framework based on a rigid adamantane tripod on Au(111) ; *Journal of the American Chemical Society*, 129(9):2511-2515 (2007) ; 20070307 ; 160802064

K. Takeuchi, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa ; First-principles molecular dynamics study of Al/Alq₃ interfaces ; *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.8, P.191-195 (2007) ; 20070501 ; 160804064

H. Ishida ; Embedded Green-function calculation of the conductance of oxygen-incorporated Au and Ag monatomic wires ; *Physical Review B*, Vol.75, 205419 (2007) ; 20070511 ; 160801042

H. Ishida, and A. Liebsch ; Subband Filling and Mott Transition in CaSrRuO₄ ; *Physical Review Letters*, Vol.98, 216403 (2007) ; 20070524 ; 160801043

S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa ; Local Electronic Properties Induced at the Molecule-Metal Interface ; *J. Phys. Chem. C*, 111, 11747-11750 (2007) ; 20070816 ; 160804073

A. Nagoya and Y. Morikawa ; Adsorption state of methylthiolate on the Au(111) surface ; *J. Phys. Condensed Matter*, 19, 365245 (2007) ; 20070912 ; 160804072

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose, Length dependence of effect of electrode contact on transport properties of semiconducting carbon nanotubes, *Surf. Sci.* 601 4131-4133 (2007)

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose, Time-dependent wave-packet approach to the quantum transport of carbon nanotubes with vacancies, *Surf.Sci.* 601 5266-5269 (2007)

Kenji Hirose and Nobuhiko Kobayashi, Ab initio RTM/NEGF study on electron transport through single molecules, *Physica E* 40 237-240 (2007)

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose, "Electron-phonon Coupling Effect on Quantum Transport in Carbon Nanotubes using Time-dependent Wave-packet approach" , *Physica E* 40 249-252 (2007)

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose, Quantum transport properties of carbon nanotube field-effect transistors with electron-phonon coupling, *Physica Review B* 76 205432 (1-7) (2007)

Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, and Maki Kawai, "Excitation of molecular

vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110)", Phys. Rev. Lett., 95, 246102_1-4 (2005).

原著論文 国内誌

堀雅史, 片野 諭, 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. ; 真空, 49 141-143 (2006) ; 20060315 ; 160802022

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

(2)その他の著作物 (総説、書籍など)

中西毅 ; カーボンナノチューブのバリスティックな電気伝導 ; THERMOPHYSICAL PROPERTIES, Vol.26, P.23- 25 (2005) ; 20051109 ; 160801015

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

招待講演 (国内会議 7 件、国際会議 29 件)

Maki Kawai ; Low dimensional systems: Doped DNA and atomic wires at surfaces ; 2nd US-Japan Workshop on Synchrotron Radiation and Nanoscience, San Diego, USA, (2005) ; 20050401 ; 160802009

Maki Kawai ; Single molecule chemistry via vibration excitation studied by STM ; The 1st International Workshop of NANO Systems Institute (Seoul, Korea), (2005) ; 20050500 ; 160802010

Kawai M ; Single molecule recognition and reaction: molecules at surfaces ; RIKEN 2005 BSI, CDB, DRI, RCAI Joint Retreat,, (2005) ; 20050500 ; 160802077

Maki Kawai ; Molecular systems at surfaces ; The 11th RIKEN International Nanoscience and Technology Conference, Nagano, Japan, , (2005) ; 20050600 ; 160802011

Yousoo Kim, Yasuyuki Sainoo, Toshiro Okawa, Tadahiro Komeda, and Maki Kawai ; Vibrational spectroscopy of single molecules with a scanning tunneling microscope ; The 11th RIKEN International Nanoscience and Technology Conference, Nagano, Japan, (2005) ; 20050600 ; 160802012

M. Kawai, S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Nantoh, M. Ohara, and Y. Kim ; Nanostructures at metal surfaces ; The 8th International Conference on the Surfaces, Munich, Germany, (2005) ; 20050700 ; 160802013

Maki Kawai ; Electron phonon coupling; one great secret of NANO ; Trends in Nanotechnology (TNT2005), Oviedo, Spain, (2005) ; 20050829 ; 160802015

Kawai M., Kim Y., Katano S., and Ohara M. ; Single molecule chemistry for molecules at surfaces ; 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, (2005) ; 20050900 ; 160802078

Maki Kawai, Y. Kim, and Michiaki Ohara ; Single molecule manipulation via vibration excitation ; The 23rd European Conference on Surface Science (ECOSS 23), Berlin, Germany,, (2005) ; 20050904 ; 160802016

Maki Kawai ; Electronic states of adsorbed molecules and vibrational excitation by inelastically tunneled electrons from STM tip ; AVS 52nd International Symposium & Exhibition (Boston, USA),

(2005) ; 20051030 ; 160802017

Kawai M. ; Single Molecule Chemistry ; 1st Asia-Pacific Symposium on Nanoscience and Frontier Materials, (2006) ; 20060200 ; 160802079

Kim Y. and Kawai M ; Static and dynamic vibrational spectroscopy of individual molecules with an STM ; 1st Asia-Pacific Symposium on Nanoscience and Frontier Materials, (2006) ; 20060200 ; 160802080

Yoshihiro Asai ; Vibronic mechanism of electronic transport through single molecules and DNA ; Winnipeg symposium on Charge Migration in DNA (Prof. Tapash Chakraborty, Department of Physics and Astronomy, University of Manitoba, Winnipeg, Canada), (2006) ; 20060608 ; 160801018

Y. Morikawa, S. Yanagisawa, K. Lee, A. Nagoya, and K. Takeuchi¹, ; First-principles Theoretical Study of Metal/organic Interfaces ; The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces(主催:東京大学、開催地:千葉県柏市・東京大学), (2006) ; 20061010 ; 160804056

Y. Morikawa, I. Hamada, S. Yanagisawa, K. H. Lee, M. Hiramatsu, A. Nagoya, T. Takeuchi, M. Otani, O. Sugino, Y. Okamoto and T. Ikeshoji ; First-principles Molecular Dynamics Simulations of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces ; International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology(主催:大阪大学、開催地:大阪府吹田市・大阪大学), (2006) ; 20061020 ; 160804048

Yoshihiro Asai ; Theoretical issues in molecular electronics research ; JST-DFG「ナノエレクトロニクス」日独合同ワークショップ (科学技術振興機構 JST ドイツ研究協会 DFG 共催、東京), (2006) ; 20061031 ; 160801029

Jun Yoshinobu ; The Cycloaddition of Organic Molecules To the Si(100)c(4x2) Surface: Microscopic Mechanism and Tunneling Properties of Single Molecules ; American Vacuum Society 53rd International Symposium & Exhibition (San Francisco, CA) , (2006) ; 20061113 ; 160805020

Kawai Maki ; Motion and reaction of molecules induced by inelastically tunneled electron ; CECAM workshop on inelastic effects in transport at the atomic scale: from realistic current simulations to chemical detection at the atomic scale via IET spectroscopy, Lyon, France,2006 , (2006) ; 20061219 ; 160802040

Jun Yoshinobu ; Precursor States In Chemisorption And Cluster Formation on Solid Surfaces ; Asia-Pacific Conference on Surface Science & Engineering, (2006) ; 20061220 ; 160805021

Kawai Maki ; Single molecule chemistry using STM ; Seminar at University Paris- Sud, Paris, France,2006 , (2006) ; 20061221 ; 160802042

Yoshihiro Asai ; Static and dynamical roles of interface and junction in single molecular conductance ; International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007,ISTOMI'07 (森川良忠、関一彦、上野信夫、他;阪大吹田キャンパス)ISTOMI'07, O14 (ISIR Osaka University, Osaka), (2007) ; 20070116 ; 160801031

K. Hirose, N. Kobayashi, and H. Ishii ; Contact Effects on Electron Transport through Single Molecules - ab initio RTM/NEGF Method Study - ; International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI 07) (大阪大学銀杏会館, 大阪), (2007) ; 20070116 ; 160803051

Y. Morikawa, S. Yanagisawa, K. Lee, A. Nagoya, K. Takeuchi and I. Hamada ; First-principles

Theoretical Study of Metal/Organic Interfaces: Origin and Roles of Interface Dipole ; International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07) (主催・共催:科学研究費補助金学術創成研究「有機デバイス関連界面の解明と制御」、科学研究費補助金特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」、CREST 浅井チーム、開催地:大阪府吹田市・大阪大学銀杏会館), (2007); 20070116; 160804057

Maki Kawai ; Spectroscopy of single molecules at surfaces ; The Gordon Research Conference on Chemical Reactions at Surfaces, Ventura, CA, USA, (2007); 20070213; 160802035

Y. Morikawa, I. Hamada, S. Yanagisawa, K. H. Lee, M. Hiramatsu, A. Nagoya, T. Takeuchi, M. Otani, O. Sugino, Y. Okamoto and T. Ikeshoji ; First -principles theoretical simulations for surfaces and interface ; JSPS-DST Asia Academic Seminar on Molecular and Supramolecular Materials with Designed Functions (主催:JSPS.DST、開催地:インド), (2007); 20070226; 160804061

広瀬賢二 ; Quantum Transport Calculation of Molecular Systems and Carbon Nanotubes ; International Symposium on Foundations and Applications of Density Functional Theory, (2007); 20070802; 160803066

Yoshitada Morikawa ; First-principles Simulations of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces ; 9th De La Salle University-Osaka University Academic Research Workshop&Symposium, (2007); 20070807; 160804066

Yoshitada Morikawa ; Electric Field Effect on Adsorbed Molecules at Metal Surfaces ; Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium -Spin, Photonic, and Molecular Devices in Quantum Limit-, (2007); 20070927; 160804068

Nobuhiko Kobayashi, Hiroyuki Ishii, Taisuke Ozaki, Kenji Hirose ; Atomistic theory of quantum transport in nanoscale systems ; International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology 2007, (2007); 20071000; 160803063

浅井美博 ; 単一分子の非弾性電流の理論 ; 日本物理学会2006年秋季大会 (日本物理学会、千葉), 24pYC-9 (2006); 20060924; 160801028

川合真紀, 金有洙, 小原通昭 ; 電極金属に接地した分子の非弾性トンネル電子による振動励起 ; 学術創成研究「有機デバイス関連界面の解明と制御」公開シンポジウム、名古屋市, (2006); 20061007; 160802046

川合真紀 ; 表面吸着系の振電相互作用 ; 局所電子構造の理解に基づく物質科学の新展開、和光市, (2006); 20061130; 160802048

森川良忠 ; 第一原理分子動力学法による金属表面・界面、および、合金液体中での反応シミュレーション ; 第5回HSSワークショップ(主催:北海道大学 創成科学共同研究機構、開催地:北海道札幌市・北海道大学), (2007); 20070316; 160804055

吉信淳 ; Si表面に吸着した有機単分子層へのドーピング:UPSによる実験 ; PF研究会「高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」; (2007); 20070509; 160805024

浅井 美博 ; 単一分子伝導理論の現状 ; 分子科学研究所, (2007); 20070530; 160801045

吉信淳 ; Si(100)表面の有機単層膜へのドーピング ; 第4回有機薄膜研究関連PFセミナー ; (2007); 20070913; 160805029

口頭発表 (国内会議 64 件、国際会議 53 件)

Yoshihiro Asai ; Inelastic effects on electric current through single molecule ; NAREGI workshop

on Electronic Transport, Excitation and Correlation in Nanoscience , (2004) ; 20041006 ; 160801005

Yoshihiro Asai ; Theory of Vibronic Inelastic Current through Single Molecule ; IFCAM Forum on Electronic Properties of Interfaces and Contacts , (2004) ; 20041030 ; 160801001

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Theory for Electron Hopping through Nanometer-scale Contacts --- from Tunneling regime to Ballistic regimes --- ; First International Conference on Nanometer-scale Quantum Physics (nanoPHYS 05) (The 21st Century Center of Excellence Program), (2005) ; 20050128 ; 160803002

Susumu Yanagisawa, and Yoshitada Morikawa ; Theoretical Investigation on the Electronic Structure of Alq3/Al Interface ; 第3回有機分子・バイオエレクトロニクス国際会議, (2005) ; 20050303 ; 160804004

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Theory of electron hopping through atomic-scale contacts ; APS March Meeting 2005, (2005) ; 20050324 ; 160803004

Ohara, M., Kim Y., and Kawai M. ; Dissociation reaction of disulfide and clustering of thiolate adsorbed on metal surface ; The 11th RIKEN International Nanoscience and Technology Conference, (2005) ; 20050600 ; 160802067

Jun Yoshinobu ; Mechanism of Cycloaddition Reaction of Unsaturated Hydrocarbon Molecules to the Si(100) Surface ; Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications III (Swedish Foundation for Strategic Research (SSF)ほか, Vadstena, Sweden), (2005) ; 20050602 ; 160805003

J. Yoshinobu, H. Umeyama, M. Nagao, K. Oguchi, K. Mukai, and Y. Yamashita ; Cycloaddition Reaction between Organic Molecules and Si(100) and Electronic Properties of Adsorbed Molecules ; ICMAT & IUMRS-ICAM 2005, (2005) ; 20050703 ; 160805004

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Non-Linear Behavior of Quantum Transport through Nanocontacts ; 3rd Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2005/IUMRS-ICAM2005), Singapore, Suntec Convention Center, (2005) ; 20050706 ; 160803012

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; First-principles study of the effect of metallic electrode contact on transport properties of semiconducting carbon nanotubes ; Third Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia/Singapore, (2005) ; 20050707 ; 160803007

J. Yoshinobu ; Bonding Mechanism and Electronic Properties ; The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry , (2005) ; 20050731 ; 160805005

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; First-principles calculation of electron transport through single molecules by RTM/NEGF method ; European Conference on Surface Science (ECOSS05) (Berlin, Germany), (2005) ; 20050904 ; 160803015

Kazuto Akagi, and Shinji Tsuneyuki ; Unsaturated hydrocarbon molecules chemisorbed on Si(001) surface in electric field: A first-principles approach ; ECOSS-23 (The 23rd European Conference on Surface Science) (Germany/Berlin), (2005) ; 20050906 ; 160804010

Ohara M., Kim Y., and Kawai M. ; Controlled reaction and structuring of thiolate molecules with a low-temperature scanning tunneling microscope ; International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), (2005) ; 20051100 ; 160802068

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Contact Effects on Transport Properties of Single

Molecules -Ab Initio Calculation Study- ; International Congress of Nanotechnology (ICNT2005) (San Francisco, U.S.A.), (2005) ; 20051101 ; 160803024

Y.Yamashita, S.Yamamoto, K.Mukai, J.Yoshinobu, Y.Harada, Y.Takata, S.Shin, K.Akagi, and S.Tsuneyuki ; Direct observation of site-specific valence electronic structure at SiO₂/Si interface ; 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, (2005) ; 20051114 ; 160805006

Hirobumi Umeyama, Tetsuo Katayama, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, and Jun Yoshinobu ; Photo-induced reaction of ethylene on Si(100) : from precursor to chemisorption ; 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (日本表面科学会, 大宮), (2005) ; 20051114 ; 160805007

Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, Y. Takata, S. Shin, K. Akagi, and S. Tsuneyuki ; Direct observation of site-specific valence electronic structure at SiO₂/Si interface ; 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, (2005) ; 20051114 ; 160805009

Y. Morikawa ; First-principles theoretical study of metal/Organic interfaces ; International Symposium on Molecular Scale Electronics In Conjunction with 6th Molecular Scale Electronics Workshop in Japan , (2005) ; 20051205 ; 160804016

Ohara M., Kim Y. and Kawai M. ; Step by Step formation of self-assembled monolayer ; 1st Asia-Pacific Symposium on Nanoscience and Frontier Materials, (2006) ; 20060200 ; 160802069

Ohara M., Kim Y. and Kawai M. ; A novel vibrational spectroscopic study of a single molecule using an STM-Measurement and selection rules of action spectroscopy ; 2006 APS March Meeting, (2006) ; 20060300 ; 160802070

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Ab initio calculation of electron transport through single molecules by the RTM/NEGF method ; 2006 Material Research Society Spring Meeting(MRS2006) N1.5 (Material Research Society, San Francisco), (2006) ; 20060418 ; 160803042

Nobuhiko Kobayashi ; First-principles study of quantum transport in single molecules and atomic wires ; CREST Workshop on Physics of Single Molecules: Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA (CREST, Hayama), (2006) ; 20060516 ; 160803046

Kazuto Akagi ; Organic molecules on Si(100) in electric field : a first-principles approach ; CREST workshops on physics of single molecules; Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA (Japan/Shonan), (2006) ; 20060516 ; 160804063

Takeshi Nakanishi ; Transport in Carbon Nanotubes: Aharonov-Bohm Effects on Conductivity ; CREST workshop on Physics of single molecules; Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA, Shonan, Japan, (2006) ; 20060518 ; 160801036

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; Effects of Electrode Contact on Transport Properties of Carbon Nanotubes ; 2006 6th IEEE Conference on Nanotechnology, S5, (IEEE nanotechnology, Cincinnati), (2006) ; 20060718 ; 160803048

Maki Kawai ; "STS and IETS of molecules at surfaces" ; 4th International Conference on Scanning Probe Spectroscopy and 1st International Workshop on Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy, Hamburg, Germany , (2006) ; 20060724 ; 160802027

Hiroyuki Ishii, Yoko Tomita, and Takashi Nakayama ; Relaxation processes of transient current in nano-contact systems: effects of electrode ; International conference on superlattices, nano-structures and nano-devices 2006 (Istanbul), (2006) ; 20060731 ; 160803041

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; First-Principles Study of Atomic-Scale Contact Effects on the Anomalous Electric Transport through Molecules ; International Conference on Nanoscience and Technology 2006 (ICN+T2006) (Basel), P.483 (2006) ; 20060804 ; 160803038

M. Kawai, S. Katano, M. Hori, and Y. Kim ; “Local electronic structure of contact states between a molecule and metal electrode studied by STM” ; International Conference on Nanoscience and Technology NANO09 meets STM 06, Basel, Switzerland, (2006) ; 20060804 ; 160802026

Ohara M., Kim Y., and Kawai M. ; “Single molecule reaction and manipulation by LT-STM” ; International Conference on Nanoscience and Technology NANO09 meets STM 06, Basel, Switzerland. , (2006) ; 20060804 ; 160802034

Ohara M., Kim Y., and Kawai M. ; “Single molecule reaction and hopping motion by vibrational Excitation” ; The 24th European Conference on Surface Science(ECOSS 24), Paris, France , (2006) ; 20060905 ; 160802031

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; Length dependence of effect of electrode contact on transport properties of semiconducting carbon nanotubes ; European Conference on Surface Science(ECOSS 24) Mol-We-160 (Paris), (2006) ; 20060906 ; 160803047

Maki Kawai ; “Motion and reaction of single molecules induced by inelastically tunneled electron” ; American Chemical Society 232nd National Meeting and Exposition, San Francisco, USA , (2006) ; 20060911 ; 160802025

Kenji Hirose, Nobuhiko Kobayashi, Hiroyuki Ishii, and Taisuke Ozaki ; Contact Effects on Anomalous Electron Transport through Single Molecules - ab initio Calculation study - ; ISSP-10 Today International Symposium 2006 on Nanoscience at Surfaces A-3 (Session 2: Transport Properties in nano-scale) (主催者:東京大学物性研究所、開催地:千葉県柏市), (2006) ; 20061010 ; 160803044

Kazuto Akagi and Shinji Tsuneyuki ; Regioselective Chemisorption of Alkene Molecules on Si(100) ; ISSP-10 (The 10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces) (Japan/Kashiwa), (2006) ; 20061011 ; 160804040

Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, Y. Takata, S. Shin, K. Akagi, and S. Tsuneyuki ; Site-specific observation of valence electronic structures at solid-solid interfaces: SXA and SXE spectroscopic study ; ISSP-10, Kashiwa, (2006) ; 20061011 ; 160805013

Maki Kawai ; “Vibrational Excitation of Single Molecules by STM” ; The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium(ISSP-10)on Nanoscience at Surfaces,Kashiwa,Japan, (2006) ; 20061012 ; 160802028

Kim Yousoo and Kawai Maki ; Dynamic approach to obtain single-molecule vibrational spectrum with an STM ; The 2006 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology Busan, Korea, (2006) ; 20061103 ; 160802036

Ohara Michiaki, Kim Yousoo, and Kawai Maki ; Single molecule manipulation by vibrational excitation ; 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy(ICSPM14), Atagawa,2006, (2006) ; 20061207 ; 160802039

Clair Sylvain, Kim Yousoo, and Kawai Maki ; Single wall carbon nanotubes at metal surfaces ; 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy(ICSPM14), Atagawa,2006 , (2006) ; 20061209 ; 160802038

Kim Yousoo ; Dynamic approach to obtain vibrational spectrum of single molecules with an STM ;

CECAM workshop on inelastic effects in transport at the atomic scale: from realistic current simulations to chemical detection at the atomic scale via IET spectroscopy, Lyon, France, 2006, (2006) ; 20061219 ; 160802041

S. Yanagisawa and Y. Morikawa ; First-principles study of Alq₃/Al interfaces: Origin of the interfacial dipole ; International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07) (主催・共催: 科学研究費補助金学術創成研究「有機デバイス関連界面の解明と制御」、科学研究費補助金特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」、CREST 浅井チーム、開催地: 大阪府吹田市・大阪大学銀杏会館), (2007) ; 20070116 ; 160804060

Hiroiyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose ; Effects of Electron-phonon scattering on Conductance of Carbon nanotubes using Time-dependent wave-packet approach ; American Physical Society March Meeting, H31.00009 (Denver, Colorado), (2007) ; 20070306 ; 160803054

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Ab initio RTM/NEGF method for Electron Transport through Single Molecules ; American Physical Society March Meeting 2007 (APS 07) (APS, Denver), (2007) ; 20070308 ; 160803052

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; First-principles study of effects of metallic electrode contacts on transport properties of carbon nanotubes ; 2007 APS March Meeting, V27.11, Denver, V27.11 (2007) ; 20070308 ; 160803057

Michiaki Ohara, Yousoo Kim, and Maki Kawai ; Single molecule manipulation by vibrational excitation ; DIET XI - International Workshop (Berlin), (2007) ; 20070314 ; 160802055

Susumu Yanagisawa, Kousuke Takeuchi, and Yoshitada Morikawa ; First-principles study of Al/Alq₃ and Al/LiF/Alq₃ interfaces ; Fourth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics [M&BE4], (2007) ; 20070315 ; 160804047

Kazuto Akagi and Shinji Tsuneyuki ; Cycloaddition of Alkene Molecules on Si(100) Clean Surface ; 13th International Conference on Surface Science, ICSS-13 (at Stockholm), (2007) ; 20070705 ; 160804065

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, Kenji Hirose ; Ab initio study of effect of metallic electrode contact on quantum transport in carbon nanotubes ; 17th International Vacuum Congress, 13th International Conference on Surface Science, International Conference on Nano Science and Technology, (2007) ; 20070705 ; 160803065

Yoshitada Morikawa ; Electric Field Effect on the Atomic Geometries and Electronic Structures of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces ; The International workshop on "Electron transport through a linked molecule in nano-scale" ; ; 20070807 ; 160804065

Jun Yoshinobu ; The cycloaddition of organic molecules to the Si(100)c(4x2) surface: adsorption mechanism and tunneling properties of single molecules ; The International workshop on "Electron transport through a linked molecule in nano-scale", (2007) ; 20070818 ; 160805025

広瀬賢二 ; Ab initio Calculations of Electron Transport through Nanocontacts and Single Molecules ; International Workshop on Electron Transport through a Linked Molecule in Nano-Scale, (2007) ; 20070819 ; 160803067

中村徹, 宮前孝行, 小林伸彦, 川本徹, 松本睦良, 野副尚一, 吉村大介, 近藤寛 ; Organic Tellurium Ultrathin Films ; 第 15 回日本 MRS シンポジウム (Mater. Res. Soc. Jpn, 東京), (2004) ; 20041224 ; 160803034

小口和博, 向井孝三, 山下良之, 吉信淳 ; Si(100)における単一有機分子のSTS:負性微分抵抗の観測 ; 日本物理学会第60回年次大会, (2005); 20050325; 160805001

森川良忠 ; 有機-界面の第一原理量子シミュレーション ; 日本物理学会第60回年次大会, 25aWB-7 (2005); 20050325; 160804001

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/Al 界面の構造と電子状態 ; 日本物理学会第60回年次大会, 25aYL-14 (2005); 20050325; 160804002

広瀬賢二, 小林伸彦 ; ナノ領域での量子伝導計算 --- RTM 法と非平衡グリーン関数法の融合 --- ; 日本物理学会第60回年次大会 (日本物理学会、野田市), (2005); 20050327; 160803005

小林伸彦, 広瀬賢二 ; 非平衡グリーン関数法による電極接合ナノチューブの電気伝導の第一原理計算 ; 日本物理学会第60回年会/日本物理学会/東京理科大学野田キャンパス, (2005); 20050327; 160803006

柳澤将, 森川良忠 ; Theoretical Investigation on the Electronic Structure of Alq3/Al Interface ; 2005 年春季第52回応用物理学会関係連合講演会, 30a-YB-12 (2005); 20050329; 160804003

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/Al 界面の構造と電子状態に関する理論的研究 ; 第61回日本物理学会年次大会(松山大学・愛媛大学), 29pYB-5 (2005); 20050329; 160804020

小口和博, 向井孝三, 山下良之, 吉信淳 ; シリコン表面に吸着した単一有機分子の I-V 特性: 負性微分抵抗 ; 春季第52回応用物理学会講演会(応用物理学会、埼玉), (2005); 20050331; 160805002

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/Al 界面の構造と電子状態に関する理論的研究 ; 第21回化学反応討論会, 1A6 (2005); 20050601; 160804007

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/Al 界面の構造と電子状態に関する理論的研究 ; 2005 年秋 第66回応用物理学会学術講演会(徳島大学), (2005); 20050910; 160804021

広瀬賢二, 小林伸彦 ; 平面波展開非平衡グリーン関数法(RTM/NEGF 法)による分子架橋系の電気伝導計算 ; 日本物理学会 秋の分科会 (同志社大学, 奈良), (2005); 20050920; 160803017

中西毅, 安藤恒也 ; カーボンナノチューブの電気伝導率と AB 効果 ; 日本物理学会2005年秋季大会(日本物理学会・同志社大学), (2005); 20050921; 160801010

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/Al 界面の構造と電子状態に関する理論的研究 ; 分子構造討論会 2005, 3C02 (2005); 20050929; 160804025

堀雅史, 片野諭, 金有洙, 川合真紀 ; 置換基修飾に伴う局所電子状態変化の STM 観察 ; 第46回真空に関する連合講演会, (2005); 20051100; 160802072

片野諭, 金有洙, 利田祐麻, 川合真紀 ; STM による電子遷移を介した単分子分解反応の選択的な制御 ; 第25回表面科学講演大会, (2005); 20051100; 160802073

小原通昭, 金有洙, 川合真紀 ; Cu(111)表面上に吸着したメチルチオレート分子のホッピング運動 ; 第25回表面科学講演大会, (2005); 20051100; 160802074

中西毅 ; カーボンナノチューブのバリスティックな電気伝導 ; 第26回日本熱物性シンポジウム(日本熱物性学会, つくば), (2005); 20051109; 160801012

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/Al 界面の構造と電子状態に関する理論的研究 ; 有機EL討論会, (2005); 20051118; 160804026

広瀬賢二, 小林伸彦 ; ナノ架橋系での伝導計算 ; 物性研短期研究会 (東京大学物性研究所,

柏), (2005); 20051227; 160803016

赤木和人; 半導体表面に吸着した有機分子への電場効果; 次世代ナノ・エレクトロニクスのための電子状態計算の基礎理論 (柏), (2005); 20051227; 160804012

森川良忠; 有機/金属界面の構造と電子状態; 平成17年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会, (2005); 20051227; 160804015

小原通昭, 金有洙, 川合真紀; “振動励起による(CH₃S)₂分子の単分子解離反応及びCH₃S分子の単分子ホッピング運動”; 日本化学会第86回春季年会(船橋市), (2006); 20060200; 160802020

堀雅史, 片野諭, 金有洙, 川合真紀; “Cu(110)表面上におけるアミノ安息香酸イオン異性体の超構造形成過程の解明”; 日本化学会第86回春季年会(船橋市), (2006); 20060300; 160802023

柳澤将, 森川良忠; Alq₃/Al 界面の構造と電子状態に関する理論的研究; 2005年春季第53回応用物理学会学術講演会(武蔵工業大学), (2006); 20060325; 160804019

柳澤将, 竹内康祐, 森川良忠; Alq₃とAlからなる界面の構造と電子状態に関する理論的研究; 有機EL討論会第2回例会(有機EL討論会、東京都江東区), S3-3 (2006); 20060512; 160804039

Y. Morikawa, S. Yanagisawa, and K.H. Lee; Theoretical study of dipole layer formation at metal-organic interfaces; CREST Workshop on Physics of Single Molecules: Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA(神奈川三浦郡葉山町), (2006); 20060516; 160804029

小原通昭, 金有洙, 川合真紀; “振動励起による単分子反応と単分子操作”; 第22回化学反応討論会、岡崎市, (2006); 20060608; 160802033

竹内康祐, 柳澤将, 森川良忠; 第一原理計算によるAl/Alq₃界面の構造と電子状態の解明; 分子構造討論会2006(静岡市), 2C04 (2006); 20060921; 160804038

島崎智実, 浅井美博; 単一有機分子の電気伝導に関する理論的研究; 分子構造討論会(静岡県静岡市), 2E14 (2006); 20060921; 160801027

小原通昭, 金有洙, 川合真紀; 振動励起による単分子走査と分子クラスターの形成; 分子構造総合討論会2006、静岡市, 2006, (2006); 20060921; 160802044

金有洙, 本林健太, 松本周子, 川合真紀; 金属表面に吸着した水分子のSTM振動分光; 分子構造総合討論会2006、静岡市, (2006); 20060921; 160802045

石井宏幸, 富田陽子, 中山隆史; ナノコンタクト系を流れる過渡電流の緩和過程における電極効果; 日本物理学会2006年秋季大会(日本物理学会、千葉), 23pXL-1 (2006); 20060923; 160803043

山下良之, 小口和博, 向井孝三, 吉信淳, 原田慈久, 徳島高, 辛埴, 犬宮誠治, 杉田義博, 奈良安雄; 軟X線吸収発光分光法によるシリコン酸窒化膜の元素選択的価電子状態の観測; 日本物理学会、千葉, (2006); 20060923; 160805012

向井孝三, 利田祐麻, 山下良之, 吉信淳; エチレン終端Si(100)基板に蒸着したF₄-TCNQの電子状態; 日本物理学会第61回秋季大会(日本物理学会、千葉), 23pYC-10 (2006); 20060923; 160805016

中西毅, 加藤岳生; 量子ドットのコヒーレント伝導と熱電能; 日本物理学会2006年秋季大会, (2006); 20060923; 160801037

森川良忠, 柳澤将, Kyuho Lee, 名児耶彰洋, 竹内康祐, 濱田幾太郎 ; 電極表面上の単一分子電子状態の第一原理計算 ; 日本物理学会 2006 年秋季大会 (日本物理学会、千葉市), 24pYC-4 (2006) ; 20060924 ; 160804036

小林伸彦 ; ナノギャップ電極接合系の伝導計算と単一分子伝導 ; 日本物理学会 2006 年秋季大会 (日本物理学会、千葉市), 24pYC-5 (2006) ; 20060924 ; 160803050

赤木和人, 大谷実, 杉野修, 常行真司 ; 吸着子・表面間の軌道混成への電場の影響の第一原理計算による評価 ; 日本物理学会 2006 年秋季大会, (2006) ; 20060924 ; 160804042

名児耶彰洋, 濱田幾太郎, 森川良忠 ; 金表面上のチオール系分子の吸着に関する第一原理シミュレーション ; 日本物理学会 2006 年秋季大会 (日本物理学会、千葉市), 25pYH-1 (2006) ; 20060925 ; 160804037

島崎智実, 浅井美博 ; 単一有機分子の電気伝導に関する理論的研究 ; 日本物理学会 2006 年秋季大会 (千葉県千葉市), 26pYH-12 (2006) ; 20060926 ; 160801026

堀雅史, 片野諭, 金有洙, 川合真紀 ; ハロゲン修飾に伴う安息香酸イオンの局所電子状態変化 ; 第 26 回表面科学講演大会、吹田市, (2006) ; 20061108 ; 160802047

赤木和人, 常行真司 ; Si(001)表面における不飽和炭化水素の化学吸着とマルコフニコフ則: 第一原理計算によるアプローチ ; 第 25 回吸着分子セミナー・第 7 回表面エレクトロニクス研究会(滋賀県), (2006) ; 20061208 ; 160804043

金有洙, 川合真紀 ; STM を用いた単一分子振動分光法における選択則 ; 日本分光学会顕微分光部会シンポジウム「ナノスケール表面での顕微分光」、和光市, (2006) ; 20061208 ; 160802049

堀雅史, 片野諭, 金有洙, 川合真紀 ; 置換基導入に伴う単一芳香族分子の局所電子状態変化 ; 第 25 回吸着分子の分光学的研究セミナー、第 7 回表面エレクトロニクス研究会、守山市, (2006) ; 20061208 ; 160802051

本林健太, 松本周子, 金有洙, 川合真紀 ; Pt(111)上における孤立水分子の吸着挙動 ; 第 25 回吸着分子の分光学的研究セミナー、第 7 回表面エレクトロニクス研究会、守山市, (2006) ; 20061208 ; 160802052

横森亮, 猪野大輔, 松永宗一郎, 山田太郎, 川合真紀 ; 生体分子の STM 観察 ; 第 25 回吸着分子の分光学的セミナー、第 7 回表面エレクトロニクス研究会、守山市, (2006) ; 20061209 ; 160802050

小林伸彦, 尾崎泰助, 広瀬賢二 ; カーボンナノチューブの量子輸送特性における電極接合効果 ; 日本物理学会 2007 年春季大会 (日本物理学会、鹿児島市), 18pRJ-11 (2007) ; 20070318 ; 160803058

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose ; カーボンナノチューブの電気伝導における電子 - フォノン散乱効果 ; 日本物理学会 2007 年春季大会 (日本物理学会、鹿児島), 20aRJ-6 (2007) ; 20070320 ; 160803055

広瀬賢二, 小林伸彦 ; 種々の単一分子系の第一原理伝導計算 ; 日本物理学会 2007 年春季大会 (日本物理学会、鹿児島), 20pWH-7 (2007) ; 20070320 ; 160803056

島崎智実, 浅井美博 ; NEGF-based ab initio 法に基づいた単一分子の非弾性電気伝導に関する理論的研究 ; 2007 春季物理学会 (鹿児島市), (2007) ; 20070321 ; 160801032

赤木和人, 常行真司 ; アルケン分子 / Si(001)表面系の化学吸着における「マルコフニコフ則」 ; 日本物理学会 2007 年春季大会 (日本物理学会、鹿児島), 21aWH-2 (2007) ; 20070321 ; 160804046

平太寿, Brianto Usman, 小原通昭, 荒船竜一, 白木将, 高木紀明, 川合真紀 ; Cu(110)表面上におけるマンガノセンの吸着構造 ; 日本物理学会第 62 回年次大会 (日本物理学会, 鹿児島), 21aTG-12 (2007) ; 20070321 ; 160802057

本林健太, 松本周子, 金有洙, 川合真紀 ; Pt(111)上における孤立水分子の吸着挙動 ; 日本物理学会 2007 年春季大会 (日本物理学会, 鹿児島), 21pWH-5 (2007) ; 20070321 ; 160802061

竹内康祐, 柳澤将, 森川良忠 ; 第一原理計算による Al/Alq3 界面の構造と電子状態の解明 (21pWH1) ; 日本物理学会 2007 年春季大会 (主催: 日本物理学会, 開催地: 鹿児島県鹿児島市・鹿児島大学), (2007) ; 20070321 ; 160804052

Dasanayake Aluthge Rasika Sanjeewa, Md. Zakir Mohammad, 加藤 浩之, 川合 真紀 ; Si(100)-(2X1)-H 表面上における分子列の制御 ; 日本化学会第 87 春季年会(2007) (日本化学会, 大阪), 3G1-04 (2007) ; 20070327 ; 160802059

小原通昭, 金有洙, 川合真紀 ; 分子クラスター形成を目指した新規単分子操作法の開発 ; 日本化学会第 87 春季年会 (日本化学会, 大阪府吹田市), 3K5-23 (2007) ; 20070327 ; 160802060

Tomomi Shimazaki and Yoshihiro Asai ; NEGF-based ab initio 法に基づいた単一分子の非弾性電流に関する理論的研究 ; 第 10 回理論化学討論会, (2007) ; 20070514 ; 160801040

島崎 智実, 浅井 美博 ; NEGF-based ab initio 法に基づいた単一分子の非弾性電気伝導に関する理論的研究 ; 理論化学討論会, (2007) ; 20070514 ; 160801044

島崎智実, 浅井美博 ; 単一有機分子の電気伝導に関する研究 ; 第 1 回分子科学討論会 2007 (仙台), (2007) ; 20070918 ; 160801046

中野洋輔 ; 第一原理電子状態理論による有機分子 / 金属における界面電気二重層の研究 ; 日本物理学会第 62 回年次大会, (2007) ; 20070921 ; 160804067

向井孝三, 利田祐麻, 山下良之, 吉信淳 ; エチレン終端 Si(100)基板と F4-TCNQ との相互作用: と価電子状態 ; 日本物理学会第 62 回年次大会, (2007) ; 20070922 ; 160805030

島崎智実, 浅井美博 ; 単一有機分子の電気伝導に関する研究 ; 日本物理学会 第 62 回年次大会 (札幌市), (2007) ; 20070924 ; 160801047

小林伸彦, 尾崎泰助, 広瀬賢二 ; 第一原理電気伝導計算によるカーボンナノチューブの輸送特性における電極接合効果の研究 ; 日本物理学会第 62 回年次大会 (札幌市), (2007) ; 20070924 ; 160803064

ポスター発表 (国内会議 20 件, 国際会議 47 件)

Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose ; First-principles calculations of contact effect on quantum transport in a carbon nanotube ; First International Symposium on Nanometer-scale Quantum Physics (nanoPHYS'05) / Tokyo Institute of Technology, Tokyo, (2005) ; 20050126 ; 160803003

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Development of ab initio Calculation Methods for Atomic-scale Transport Properties ; 1st NAREGI Int. Nanoscience Conference (Nara, Japan), (2005) ; 20050614 ; 160803021

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; First-principles study of quantum transport in molecular bridges? ; 1st NAREGI International Nanoscience Conference/Nara, (2005) ; 20050615 ; 160803037

Kazuto Akagi, and Shinji Tsuneyuki ; Adsorption Structure and Electronic State of Unsaturated-Hydrocarbon/Si(001) Interface: A First-Principles Approach ; 1st NAREGI International Nanoscience Conference (NAREGI/MEXT, Nara), (2005) ; 20050616 ; 160804008

Y. Kim, C. Matsumoto, Y. Sainoo, T. Okawa, and Maki Kawai ; Controlled surface dynamics of a single acetylene molecule by vibrational excitation using a low-temperature STM ; 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM 05), Sapporo, Japan, (2005) ; 20050700 ; 160802014

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, Masaru Tsukada and Kenji Hirose ; First-principles calculations of quantum transport in a single molecule ; 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05) / The Japan Society of Applied Physics /Sapporo, (2005) ; 20050704 ; 160803010

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; The RTM/NEGF method for the ab initio calculations of electron transport through atomic-scale nanocontacts ; 13th Int. Conf. on STM/SPM and Related Techniques (STM2005), 日本応用物理学会、札幌, (2005) ; 20050704 ; 160803013

Kazuto Akagi, and Shinji Tsuneyuki ; Chemisorption Process of Alkene and Alkyne Molecules on a Si(001) Surface ; 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies (Material Research Society, Singapore), (2005) ; 20050705 ; 160804009

Kazuto Akagi, Minoru Otani, Osamu Sugino, and Shinji Tsuneyuki ; Unsaturated hydrocarbon / Si(001) systems in electric field: A first-principles approach ; k 2005 Conference (Schwabisch Gmund / Germany), (2005) ; 20050917 ; 160804011

S. Yanagisawa, and Y. Morikawa ; Theoretical investigation on the electronic structure of the Alq3/Al interface ; Psi-k 2005 (ドイツ、シュバビッシュグムンド), E13 (2005) ; 20050919 ; 160804022

Takayama H., Shiraki S., Fujisawa H., Nantoh M., Takagi N., and Kawai M. ; Alkali metal-induced reconstruction of vicinal Au(111) surfaces ; International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), (2005) ; 20051100 ; 160802075

Hori M., Katano S., Kim Y., and Kawai M. ; Controlling local electronic structure of aromatic molecules on Cu(110) by changing substituent ; International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), (2005) ; 20051100 ; 160802076

Y.Morikawa, H.Ishii, and K.Seki ; First-principles theoretical study of n-alkane and metal interfaces ; 2005MRS Fall Meeting, (2005) ; 20051128 ; 160804014

Takeshi NAKANISHI and Tsuneya ANDO ; Aharonov-Bohm Effects on Conductivity in Carbon Nanotubes ; The 2nd Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotubes, (松島町) , (2005) ; 20051129 ; 160801016

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; First-principles calculation of ballistic transport in nanoscale systems using Green's function method with localized basis set ; Seventh International Conference on New Phenomena in Mesoscopic Structures Fifth International Conference on Surfaces and Interfaces of Mesoscopic Devices, (2005) ; 20051129 ; 160803031

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Ab Initio Calculations of Contact Effects on Electron Transport through Single Molecules by the RTM/NEGF Method ; 7th Int.Conf. on New Phenomena of Mesoscopic Structures/5th Int.Conf. on Surfaces and Interfaces of Mesoscopic Devices (Maui, HI, U.S.A.), (2005) ; 20051201 ; 160803020

Susumu Yanagisawa, and Yoshitada Morikawa ; Theoretical Investigation on the Electronic Structure of the Alq3/Al Interface ; 2005MRS Fall Meeting, (2005) ; 20051201 ; 160804023

中村徹, 宮前孝行, 吉村大介, 小林伸彦, 川本徹, 近藤寛, 中井郁代, 太田俊明 ; Junction with High Tunnel Resistance Using Autooxidized Monolayers of Organic Ditelluride ; International

Symposium on Molecular Scale Electronics/ Nanotechnology Research Institute/Tsukuba, (2005) ; 20051205 ; 160803030

Takeshi Nakanishi and Tsuneya Ando ; Aharonov-Bohm Effects on Conductivity in Carbon Nanotubes: An Investigation of Strains or Curvature effects ; 20th International winterschool on electronic properties of novel materials molecular nanostructures, (2006) ; 20060309 ; 160801041

Masafumi Hori, Satoshi Katano, Yousoo Kim, and Maki Kawai ; The substituent effect on the local electronic structure of halobenzoate adsorbed on Cu(110) ; 46th IUVSTA Workshop & 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics P18 (Abashiri), (2006) ; 20060522 ; 160802018

K. Motobayashi, C. Matsumoto, Y. Kim, and Maki Kawai ; Single molecule vibrational spectroscopy of water molecules on Pt(111) surface ; 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics P20 (Abashiri), (2006) ; 20060522 ; 160802019

S. Yanagisawa, and Y.Morikawa ; Important role of molecular permanent dipoles of the Alq3/Al interface studied from first-principles ; XIIth International congress of quantum chemistry(京都市), (2006) ; 20060525 ; 160804031

T. Shimzaki, Y. Asai, and K. Yamashita ; Theoretical study on hole transfer in native and chemically modified DNA ; Charge Migration in DNA: Physics, Chemistry & Biology Perspectives (Winnipeg,Canda) , T. Chakraborty (University of Manitoba), (2006) ; 20060608 ; 160801019

Takeshi Nakanishi, and Tsuneya Ando ; Aharonov-Bohm Effects on Boltzmann Conductivity in Carbon Nanotubes ; NT06:Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes F.030 (長野), (2006) ; 20060622 ; 160801020

Takeshi Nakanishi, and Takeo Kato ; Thermoelectric power in coherent transport as a tool for transmission-phase measurement ; 28th International Conference on the Physics of Semiconductors[ICPS2006] (IUPAP, Vienna), WeA2k.62 (2006) ; 20060726 ; 160801021

Hiroyuki Ishii, Yoko Tomita, and Takashi Nakayama ; Resonant amplification and relaxation process of transient current in nano-contact systems ; 28th International Conference on the Physics of Semiconductors WeA2m.6 (Vienna), (2006) ; 20060726 ; 160803040

Kenji Hirose, and Nobuhiko Kobayashi ; Transport Properties through Single Molecules on the Semiconductor Electrodes ? ab initio Calculation Study - ; 28th International Conference on the Physics of Semiconductors (28thICPS, Wien), FrM2i.15 (2006) ; 20060728 ; 160803039

S. Yanagisawa, and Y.Morikawa ; Important role of molecular permanent dipoles of the Alq3/Al interface studied from first-principles ; The 6th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena (ICEL-6)(香港), (2006) ; 20060808 ; 160804030

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose ; Time-dependent wave-packet approach to the quantum transport of carbon nanotubes under electron-phonon coupling ; The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces P-165 (Kashiwa, Chiba, Japan), (2006) ; 20061010 ; 160803045

Nobuhiko Kobayashi, Taisuke Ozaki, and Kenji Hirose ; Ab initio study of effect of electrode contact on quantum transport in semiconducting carbon nanotubes ; ISSP-10 Todai International Symposium 2006 on Nanoscience at Surfaces,(ISSP, Kashiwa) , P159 (2006) ; 20061010 ; 160803049

Akihiro Nagoya, Ikutaro Hamada, and Yoshitada Morikawa ; First-principles Theoretical Study of

thiols adsorbed on Au(111) ; International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology (主催:大阪大学、開催地:大阪府吹田市・大阪大学), (2006) ; 20061019 ; 160804049

Kousuke Takeuchi, Susumu Yanagisawa, and Yoshitada Morikawa ; First-principles Theoretical Study on the Atomic and Electronic Structures of Al/Alq3 Interfaces ; International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology(主催:大阪大学、開催地:大阪府吹田市・大阪大学), (2006) ; 20061019 ; 160804050

Kyuhoo Lee, and Y. Morikawa ; Self-consistent van der Waals Density Functional Calculation ; the 9th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations(主催・共催:Korea Institute for Advanced Study, Asia Pacific Center for Theoretical Physics、開催地:韓国・ソウル), (2006) ; 20061107 ; 160804051

Akihiro Nagoya, Ikutaro Hamada, and Yoshitada Morikawa ; First Principles Theoretical Study of thiols adsorbed on Au(111) ; Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2006 (From Observation of Atoms/Molecules, via Measurement, to Assembly of NanoStructures) (主催・大阪大学、開催地:大阪市・中之島センター), (2006) ; 20061120 ; 160804053

Kyuhoo Lee, Jaejun Yu, and Yoshitada Morikawa ; Comparison of localized basis and plane-wave basis for density-functional calculations of organic molecules on metals ; Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2006 (From Observation of Atoms/Molecules, via Measurement, to Assembly of NanoStructures)(主催・大阪大学、開催地:大阪市・中之島センター), (2006) ; 20061121 ; 160804054

Clair Sylvain, Rabot Caroline, Kim Yousoo, and Kawai Maki ; Interaction between single wall carbon nanotubes and organic molecules on metal surfaces ; 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy(ICSPM14), Atagawa,2006 , (2006) ; 20061207 ; 160802037

Akihiro Nagoya, Ikutaro Hamada, and Yoshitada Morikawa ; First-principles Theoretical Study of Thiols Adsorbed on Au(111) ; International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07)(主催・共催:科学研究費補助金学術創成研究「有機デバイス関連界面の解明と制御」、科学研究費補助金特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」、CREST 浅井チーム、開催地:大阪府吹田市・大阪大学銀杏会館), (2007) ; 20070115 ; 160804058

K. Takeuchi, S. Yanagisawa and Y. Morikawa ; First-principles theoretical study on the atomic and electronic structures of Al/Alq3 interfaces ; International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07)(主催・共催:科学研究費補助金学術創成研究「有機デバイス関連界面の解明と制御」、科学研究費補助金特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」、CREST 浅井チーム、開催地:大阪府吹田市・大阪大学銀杏会館), (2007) ; 20070115 ; 160804059

Kazuto Akagi and Shinji Tsuneyuki ; Organic Chemistry on Si(001) Surface : Toward Well-Defined Interface ; ISTOMI 07 (International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007) (Japan/Osaka), (2007) ; 20070117 ; 160804044

Hiroyuki Ishii, Nobuhiko Kobayashi, and Kenji Hirose ; Electron-phonon Coupling Effect on Quantum Transport in Carbon Nanotubes using Time-dependent Wave-packet approach ; Second International Symposium on Nanometer-Scale Quantum Physics (nanoPHYS 07) (Tokyo, Japan), WP-28 (2007) ; 20070124 ; 160803053

Kazuto Akagi ; Regioselectivity of Organic Molecules on Si(100) Clean Surface ; Gordon Research Conference on Chemical Reactions at Surfaces(Gordon Research Conferences, USA), (2007) ;

20070213 ; 160804045

K. Motobayashi, C. Matsumoto, Y. Kim, and Maki Kawai ; Vibrational study of water dimers on Pt(111) through the surface dynamics traced by STM ; DIET XI - International Workshop, poster session (Berlin), (2007) ; 20070312 ; 160802056

Masafumi Hori, Satoshi Katano, Yousoo Kim, and Maki Kawai ; Effect of the Substituent on Metal-Molecule Hybridization ; 11th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions (DIET-11) (Berlin), (2007) ; 20070312 ; 160802062

Kazuto Akagi ; Cycloaddition of Alkene Molecules on Si(100) Clean Surface ; ISSP International Workshop and Symposium: Foundations and Applications of the Density Functional Theory (at U. of Tokyo, Kashiwa Campus), (2007) ; 20070801 ; 160804066

Kozo Mukai ; The interaction between the ethylene-terminated Si(100) substrate and F4-TCNQ ; The International workshop on "Electron transport through a linked molecule in nano-scale", (2007) ; 20070818 ; 160805026

Kazuhiro Oguchi ; Adsorption states and tunneling characteristics of 1, 4-cyclohexadiene on Si(100)c(4 × 2) ; The International workshop on "Electron transport through a linked molecule in nano-scale", (2007) ; 20070818 ; 160805027

Tetsuo Katayama ; The adsorption of DBP-S on Cu(100) ; The International workshop on "Electron transport through a linked molecule in nano-scale", (2007) ; 20070818 ; 160805028

名兒耶彰洋, 森川良忠 ; Au(111)表面に形成される S、Se 接合自己組織化膜の安定構造と電子状態 ; 第21回化学反応討論会, 1P11 (2005) ; 20050601 ; 160804005

竹内康祐, 柳澤将, 森川良忠 ; 第一原理分子動力学法による Al/Alq3 結晶表面における Alq3 の構造解明 ; 第21回化学反応討論会, 1P10 (2005) ; 20050601 ; 160804006

小林伸彦, 尾崎泰助, 広瀬賢二 ; 電極接合カーボンナノチューブの第一原理電気伝導計算 ; 日本物理学会 2005 年秋季大会/日本物理学会/同志社大学., (2005) ; 20050921 ; 160803029

名兒耶彰洋, 森川良忠 ; Au(111)表面における自己組織化単分子膜の吸着構造と電子状態の解明 ; 分子構造討論会 2005, 2P177 (2005) ; 20050928 ; 160804017

竹内康祐, 柳澤将, 森川良忠 ; 第一原理計算による有機/有機界面 (Al/Alq3) の構造と電子状態の解明 ; 分子構造討論会 2005, 3P182 (2005) ; 20050929 ; 160804018

中村徹, 宮前孝行, 小林伸彦, 川本徹, 吉村大介, 近藤寛, 中井郁代, 太田俊明 ; Difference of Adsorption States between Alkanethiolate and Alkanetellurolate on Au(111) ; 第16回日本 MRS シンポジウム/ Materials Research Society of Japan /東京駿河台, (2005) ; 20051210 ; 160803035

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/金属界面の構造と電子状態に関する第一原理電子状態計算による研究 ; 平成17年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会, (2005) ; 20051226 ; 160804024

小原通昭, 金 有洙, 川合真紀 ; “走査トンネル顕微鏡を用いた単分子解離反応と単分子操作” ; ナノ学会第4回大会、京都市, (2006) ; 20060519 ; 160802032

Kyuhoo Lee, and Y. Morikawa ; Comparison of the localized basis and planewave basis for the density-functional calculations of organic molecules on metal ; 大規模・高精度電子状態計算手法に関する研究会 (科学研究費補助金 特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」主催、大阪府茨木市), (2006) ; 20060713 ; 160804032

竹内康祐, 柳澤将, 森川良忠 ; 第一原理分子動力学シミュレーションによるAl/Alq3界面の構造と電子状態の解明 ; 大規模・高精度電子状態計算手法に関する研究会(科学研究費補助金 特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」主催、大阪府茨木市), (2006) ; 20060713 ; 160804033

名児耶彰洋, 森川良忠 ; 金(111)表面上チオール系自己組織化膜の第一原理計算による解析 ; 大規模・高精度電子状態計算手法に関する研究会(科学研究費補助金 特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」主催、大阪府茨木市), (2006) ; 20060713 ; 160804034

柳澤将, 森川良忠 ; Alq3/Al 界面の電気二重層に関する理論的研究 ; 大規模・高精度電子状態計算手法に関する研究会(科学研究費補助金 特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」主催、大阪府茨木市), (2006) ; 20060713 ; 160804035

平川亮太, 山内文夫, 加藤浩之, 初井宇記, 小杉信博, 川合真紀 ; 有機FET研究のための6,13 ジヒドロジアザペンタセン薄膜の作成と評価 ; 分子構造総合討論会 2006、静岡市, (2006) ; 20060922 ; 160802043

吉信淳 ; 半導体表面に結合した単一分子系の電子状態と伝導実験 ; 日本物理学会 2006 年秋季大会 (日本物理学会,)千葉), 24pYC6 (2006) ; 20060924 ; 160805014

Kozo Mukai, Yuuma Kagata, Yoshiyuki Yamashita, and Jun Yoshinobu ; The electronic state of F4-TCNQ on the ethylene-terminated Si(100) surface ; Nanoscience at Surfaces ISSP-10 (The University of Tokyo International Symposium 2006, Chiba), P-41 (2006) ; 20061010 ; 160805015

掛札洋平, 向井孝三, 山下良之, 吉信淳 ; Fabrication and Analysis of Buried Iron Silicide Microstructures Using a Focused Low Energy Electron Beam ; 東京大学物性研究所, (2006) ; 20061010 ; 160805019

K. Oguchi, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu ; Regioselective cycloaddition reaction of asymmetric alkene molecules to the asymmetric dimer on Si(100)c(4x2) ; The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium (ISSP,東京大学柏キャンパス), P-004 (2006) ; 20061012 ; 160805017

卞太寿, 小原通昭, 荒船竜一, 白木将, 川合真紀 ; Cu(110)表面上に吸着したフェロセンの吸着構造と電子状態 ; 第 26 回表面科学講演大会、吹田市, (2006) ; 20061106 ; 160802053

Tomomi Shimazaki, and Yoshihiro Asai ; Bias Voltage Dependence of Single Molecular Inelastic Current: ab initio NEGF-based Theory ; International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (Suita, Osaka), (2007) ; 20070115 ; 160801030

白木将, 藤澤英樹, 古川雅士, 広瀬正明, Usman Brianto, 南任真史, 川合真紀, 中村哲也, 大沢仁志, 室隆桂之 ; Au(788) 表面上に構築した3d遷移金属ナノ構造の磁性 ; 日本物理学会第62回年次大会 (日本物理学会、鹿児島), 20aPS-7 (2007) ; 20070320 ; 160802058 ; "

(4)特許出願

国内出願 (0 件)
なし

海外出願 (0 件)
なし

(5)受賞等 受賞

川合眞紀 「固体表面における単分子の動的挙動に関する研究」
平成17年度日本表面科学会学会賞、2005

新聞報道
表面化学チーム
文部科学省・広報室にてプレスリリース
(理化学研究所広報室経由)

掲載紙等：

日刊工業新聞，2007年6月29日，標 題：「電気伝導を可逆的制御」

化学工業日報 7月2日，「接合状態を可逆的制御」

日経産業新聞 7月9日，「分子と金属電極接合状態を制御」

科学新聞 7月13日，「世界初 可逆的制御 成功」

Chemical & Engineering News (アメリカ、7月2日)

その他

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2006/5/16-18	CREST workshops on physics of single molecules; Transport properties of single molecules, atomic wires and DNA	湘南国際村センター (神奈川県三浦郡葉山町)	75人	我々「単一分子伝導・接合シミュレーション」チームの研究課題と密接に関連して、単一分子、原子ワイヤー、DNA分子等のナノ構造体材料を介した電気伝導の理論及び実験研究の最先端で活躍する国内外の研究者を招き、当該研究分野の現状とその問題点を議論し、将来展望の俯瞰する事を期したマイルストーン的な会議を開催する。11名の外国人講演者を含む国際会議とした。
2007/1/15-17	International Symposium on Theories of Organic-Metal Interfaces 2007 (ISTOMI '07) (経費使用なし)	大阪大学 銀杏会館	約100人	有機デバイスや分子スケールデバイスで重要となる有機分子と電極との界面の理論的研究を中心的なテーマにし、理論研究の刺激となる実験家による話も交えて最新の結果について討論する。15日午前には日本語による理論と実験のチュートリアルも行う予定。11名の外国人講演者を含む国際会議とした。
2007/8/18-20	CREST-Nanolink joint International Workshop on "Electron Transport	東京大学理学部1号館 小柴ホール	75人	電極に架橋された単一分子系の電気伝導機構について外国人講師を招請し議論する。浅井チームによる理論を

年月日	名称	場所	参加人数	概要
	through a Linked Molecule in Nano-scale”			中心とした成果と特定領域研究「ナノリンク分子の電気伝導」による実験成果を比較・検討し、相乗効果による研究の発展的展開を狙うため共催の形式をとる。7名の外国人講演者を含む国際会議とした。
2007/11/19-20	領域横断企画「CREST Workshop on Molecular Nano-Electronic Devices」	京大会館		分子ナノ電子デバイスの研究の最前線について議論すると同時に、「分子とその外界との接続」に係るサイエンスとその将来における展開について活発な討論を行った。3名の外国人講演者を含む国際会議とした。
2008/01or/03	領域横断企画「CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces」	東京		界面での電荷移動現象は電気化学分野をで古くから研究されてきたが、最近の分子エレクトロニクス研究により超高真空下での電子輸送過程に関する理解が深まり、新たな展開に対する期待感が高まっている。このような界面・表面での電荷移動現象に関する理論・シミュレーション・実験研究について分野横断的な議論を行った。4名の外国人招待講演者を含む国際会議とした。
2004/12/23	第一回単一分子伝導・接合シミュレーションチーム会合	科学技術振興機構 東京展示館	15人	
2005/3/2	第二回単一分子伝導・接合シミュレーションチーム会合	東京大学本郷キャンパス工学部5号館337号室	15人	今回は 北川敏一先生(京大化研・CREST田中Tm)に「剛直分子三脚の合成と単分子膜形成」という題目でご講演を依頼致しました。ご講演後何人かのチームメンバーにお話頂き、更に金属電極系で理想的な標準単一分子架橋系の設定に関して議論したい
2005/7/13	第三回単一分子伝導・接合シミュレーションチーム会合	産業技術総合研究所 つくばセン	15人	シリコン電極系に関して、当チームメンバーにより得られた最新の実験・理論

年月日	名称	場所	参加人数	概要
		ター		計算等の研究結果の報告及び世界的な動向の俯瞰を中心に、他の研究課題の進捗状況報告も併せて行い、我々のチーム研究において今後取り組むべき、残された課題等について議論する。
2006/4/14	第四回単一分子伝導・接合シミュレーションチーム会合	産業技術総合研究所つくばセンター	16人	各グループの研究進捗状況を報告し、今後の課題について議論する。
2007/6/27	第五回単一分子伝導・接合シミュレーションチーム会合	産業技術総合研究所つくばセンター	15人	各グループの研究進捗状況を報告し、今後の課題について議論する。

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

文部科学省科学研究費補助金特定領域研究

「ナノリンク分子の電気伝導」(領域代表者 川合真紀)

科学技術振興機構・戦略的国際科学技術協力推進事業

ナノエレクトロニクスに関する日独研究交流(申請中)

「Spintronics: Materials and Nanostructures」(研究代表者 Daniel Wortmann、石田浩)

分子エレクトロニクス分野においては、物質探索とそれに基づく標準電極分子系の実験的確立も重要であるが、その方面においては当チームメンバーの一人が領域代表を務める科学研究費・特定領域研究が今後主導的な役割を果たす予定である。非弾性電流の理論に関しては、例えばFLAPW法の様な、より精度の高い電子状態計算手法との融合や、そのスピントロニクス分野への応用等が視野に入ってきている。この方面の日独国際プロジェクトがチームメンバーにより提案されている。

(2)実用化に向けた展開

最近、電子状態シミュレーション・ソフトウェアの商用販売が多くなっている。当然ではあるが、我々のチームの理論・シミュレーション手法は、商用プログラムで用いられている理論・手法の先を行き、ソフトウェア基幹性能における優勢を支えている。我々のチームで開発し利用しているソフトウェアは、商用化を行う気になれば可能な状況にある。この様なレベルの高いパブリック・ドメイン・ソフトウェアの存在自身が、特定のソフトウェアの寡占状態を防ぐ為に有用であり、社会的により重要な材料開発研究を推進して行く上で有益である。我々の研究チームは、この他にも分子系の伝導特性評価と、その制御性に関する実験的ノウハウを多く蓄積して来た。シミュレーション技術と実験的ノウハウを企業研究者と共有し、実用化研究を後押しする事が出来る日が近いと思われる。有機EL材におけるTang等の発見前夜に似ているとは言えないであろうか？

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1)領域内の活動とその効果

田中チームとの共同研究：電極と分子の接点の電子および幾何構造の解明にあたり、ダイヤモンドの炭素骨格の単位構造であるアダマンタンにチオール置換基の脚を3個取り付け「分子三脚」を有機合成の手法で構築したものを、田中チームの北川が作成し、浅井チームの表面化学グループがAu(111)基板に蒸着することにより単分子膜を作製しその幾何構造をSTM観察から明らかにした。

(2)領域横断的活動とその効果

領域横断ワークショップ共催：

「CREST Workshop on Molecular Nano-Electronic Devices」

「ナノ構造体材料」研究領域 田中チーム主催

「ナノ構造体材料」研究領域 浅井チーム共催

「エネルギーナノ材料」研究領域 鯉沼チーム共催

田中チーム、鯉沼チームの主な研究テーマであった「分子ワイヤーの合成とその剛直化、分子ドットの合成と分子系への導入」の議論と共に、浅井チームの研究テーマの内、特に「弾道伝導とベータ値の関連、非弾性散乱と結合した分子内電子伝導問題」について深い議論を行った。これ等を俯瞰的に議論する事で、分子エレクトロニクス研究の今後の指針を得た。

「CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces」

「エネルギーナノ材料」研究領域 池庄司チーム主催

「ナノ構造体材料」研究領域 浅井チーム共催

「環境ナノ触媒」研究領域 中村チーム共催

界面での電荷移動現象は電気化学分野を中心に古くから研究されてきたが、最近の分子エレクトロニクス研究の隆盛により超高真空下での電子輸送過程に関する理解が深まり、これ等の知見を基礎とした新たな展開に対する期待感が高まっている。池庄司チームの研究テーマであった燃料電池の電気化学シミュレーション、浅井チームの研究テーマであった単一分子伝導問題、中村チームの研究テーマであったナノ触媒問題、これ等を持ち集まり横断的に議論を行う事により、界面での電荷移動現象に新たな視点から考え直し、経験的な要素が今なお大きい電気化学分野に予見性を導入する事を試みた。

10 研究成果の今後の貢献について

(1)科学技術の進歩が期待される成果

2電極間に置かれた単一分子等の原子・分子スケールの「ナノ構造体材料」の伝導特性に関する理解が、本研究で行った理論・シミュレーション研究と精密計測実験により大きく進んだ。特に電気伝導に伴う(分子振動やフォノン由来の)非弾性散乱効果や、それによる熱発生・エネルギー散逸・電流誘起分子運動等に対する理解が著しく進展した。本研究により非弾性問題の振動分光法としての用途が明らかになった。この事により分子の伝導パスへの関与の有無が、非弾性スペクトルを解析するだけで、明瞭に判別出来る様になった。伝導特性と機械的性質がこれほど顕著に相関を示すのは、「ナノ構造体材料」の大きな特徴であり、ここで得た多くの知見は、やがてナノサイエンスの標準概念となり、更に深化すると期待される。ナノテクノロジーに対する影響も非常に大きいと予想される。

シリコン電極に接合した有機分子に見られる負性抵抗の機構研究も順調に進展し、確かな事実が明らかになりつつある。シリコン・有機分子の結合構造安定性、既往のシリコン技術との相性の良さ等を考えると、有機分子で修飾したシリコン基盤が持つ技術的なポテンシャルは過小評価すべきでは無く、今後の大きな進展が望まれる問題である。

高い計算精度を持つ、ナノ物質の伝導シミュレーション手法及びソフトウェア開発がチーム研究期間中に大きく進み、実験研究を大変良く補完し、実際のナノ物質の特性解析に大きな役割を果たし始めた。本研究で開発された新たな理論が、信頼度が高いシミュレーションプロ

グラムをベースに実装されて行く事により、その有用性は更に高まり、ナノサイエンス・ナノテクノロジーを牽引して行く強力な力となるであろう。

(2)社会・経済の発展が期待される成果

我々の単一分子伝導問題は、ナノ界面を介したキャリア注入問題という側面も併せ持つ。バルク界面においては欠陥、不純物等の様々な要因で平均化されて見えていた電子特性が、単一分子系においては、それらの影響が全くなく、最もピュアーな姿で現れると思われる。デバイスサイズが小さくなるにつれ、界面サイズもそれに比して小さくなって行くと思われるが、その様なナノエレクトロニクス・デバイスにおけるキャリア注入問題に対して、我々の研究成果、例えば界面における電子準位接続に対する知見は、非常に大きな力となり、キャリア注入効率化に対しても大きく寄与すると期待される。この事は非常に多くの電子デバイス特性の向上をもたらし、その技術向上の持つ社会・経済上の影響も少なくはないのではないかと推察する。従来古典論的 μm スケールの電子デバイスの特性解析を、より量子論的に行える様になった。この手法が今後様々なデバイスの解析に用いられる様になると期待される。

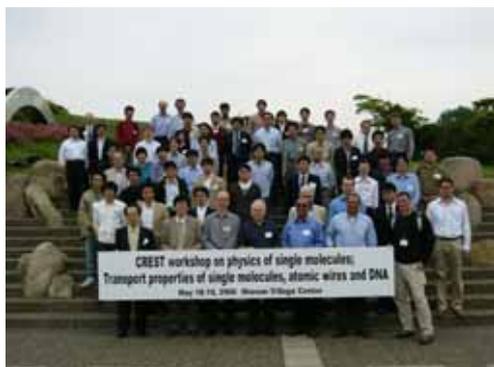
11 結び

Science is people. 白川英樹先生を記念して設立された研究センターの開所式で MacDiarmid 教授が送った言葉である。3年間と言う、(後発の為に)他チームと比べて短いプロジェクト期間を終えようとしている今、我々のチーム研究成果を取りまとめていて不思議に、この言葉が思い出された。報告書の中で今まで述べた来た様に、我々の研究チームはこの3年間の間で、分子エレクトロニクスの最も重要な基礎である、単一分子伝導特性とその機構に関して非常に多くの事を明らかにしてきた。多くの非常に意義深い研究成果が得られ、新たな研究ポテンシャルが生み出され、更なる飛躍に繋がる力強い芽生えもあった。今なお研究は活発に進行している。CREST 研究代表者の中でも、恐らく、かなり若輩者の部類に属する筆者が、この様に非常に成功裏に、しかも気持ちよく、本プロジェクトをまとめる事が出来たのは、ひとえに優れた people、即ち参加メンバーの能力の高さと熱意よる所が大であったと、今振り返ってみて、つくづく思う。容易には納得しない福山総括も当然「優れた people」の代表格です。ここにこれらの人々にめいっばいの感謝をさせていただきます。

少人数ではあったが我々のプロジェクトに参加してくれた、ポスト・ドクター、若手研究員諸氏も期間中に非常に大きく育っていった。彼等がナノサイエンス・ナノテクノロジーという息の長いグランドチャレンジのメジャープレイヤーとなり、近い将来この分野を牽引していってくれる事を切に望んで止まない。

少し気になるのは、昨今の研究マネジメントである。「True・Nano」の必要性が強調される一方で、中・長期的研究と短期的研究の資源配分バランスが著しく崩れてきている様に思える。もちろん短期的実用化研究も大事ではあるが、大きなチャレンジを目指した新に革新的な「True・Nano」分野が疲弊していったら先が暗い。この辺りを研究行政に關与している諸先生方に、ご検討頂ければ大変ありがたい。

最後に本プロジェクトを事務サイドからご支援いただいたナノ構造体領域事務各位、並びに JST 本部の皆様方に深く感謝の意を表して、筆を置きたいと思います。



チーム主催国際ワークショップ集合写真



ある日のチーム会合風景