

非平衡グリーン関数法による 溶液内単一分子接合系の電流特性に関する理論的研究 (東大院工、CREST-JST) ○多田朋史、俵有央、渡邊聡

【序】現在の半導体素子を越える超微細・超高密度素子の候補の一つとして、単一分子デバイスが提案されている。これまで、2電極間に架橋された単一分子の電気特性の研究が実験・理論計算の両面から盛んに行われてきており、中でも、金電極間にベンゼン 1,4 ジチオール (BDT) を接続した系はよく研究されている。しかしこの系についてすら、実験（主に室温溶液中）で得られたコンダクタンス値が $10^{-3} \sim 10^{-2} G_0$ [1, 2] であるのに対し、理論計算（絶対零度真空中）の値は $10^{-2} \sim 10^{-1} G_0$ [3, 4] と明らかな違いがある。この違いの原因としては、吸着構造のゆらぎ、非弾性電流、多体効果、温度効果、溶媒効果などが考えられるが、どれが主かはまだ解明されていない。

単一分子架橋系に対するこれまでの理論計算はある構造に固定された状態での定常電流の検討が大部分であり、有限温度溶液中を想定した、電極や分子の構造の動的な揺らぎに伴う電流値の動的な振る舞いについての研究例はほぼ皆無と言ってよい。前記のように単一分子架橋系のコンダクタンスについて実験値と計算値に有意な差があり、その原因が解明されていないことも考え合わせると、理論計算により電流値の動的揺らぎを調べ、実験データと比較して解析することは、大変重要な研究課題であるといえる。そこで本研究では、Car - Parrinello 第一原理分子動力学計算 (CPMD) [5] と電圧印加を考慮できる非平衡グリーン関数法 (ATK) [6] とを併用し、溶液中単一分子架橋系における構造と電流特性の動的相関を解明し、単一分子デバイス構築に向けての設計指針を導出することを目的とする。

【方法】本研究では、金(100)電極間に BDT 分子を架橋させ、BDT 分子周囲に溶媒分子として水分子を配置させた Au(100)/BDT+water/Au(100)系を検討した。この系の模式図を図 1 に示す。具体的な計算手順は以下の通りである。

まず、Au(100)/BDT+water/Au(100)系における水分子の初期配置を求めるために分子力場計算により求めた BDT+water の構造をもとに電極架橋構造を作成した。CPMD 計算でのユニットセルは金原子 9 個からなる層が 7 層、BDT 1 分子、水 22 分子 ($1\text{g}/\text{cm}^3$) からなり、(100)表面に平行方向と垂直方向の両方に対して周期的境界条件を課している。電子状態計算は密度汎関数法

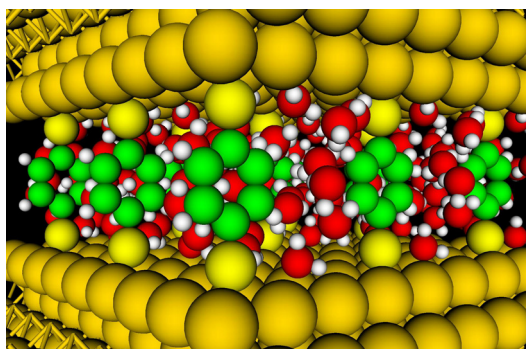


図 1. 金電極/BDT+水/金電極の計算モデル。

(GGA-PBE) を用い、擬ポテンシャルにウルトラソフト、平面波のカットオフエネルギーは 35Ry とした。電子の仮想質量は 1500 a. u.、能勢・フーバーの熱制御の下で温度 300K、分子動力学における時間刻みを 4 a. u. (≈ 0.1 fs) として計算を行い、最初の 10000 ステップ (1 ps) を初期構造の緩和に用い統計的処理からは除外した。

上記の計算から得られた各時間ステップの原子配置から一定間隔毎に構造を取り出し、非平衡グリーン関数法 (ATK) を用いてコンダクタンスを計算し、そのコンダクタンスの平均値を求めた。

【結果】 約 1 ps のシミュレーションにおける酸素原子の位置 (黒線) と、コンダクタンスの計算値 (赤線) を図 2 に示した。同図において $z = 0.0, 9.8$ Å が金表面の位置であり、約 2.5 Å ほど表面から離れたところに水の層が形成されている様子が見て取れる。コンダクタンスの平均値を見積もると $0.315 G_0$ となり、あらかじめ計算しておいた水を含まない BDT のコンダクタンス値 ($0.341 G_0$) と比べて明らかな違いが現れている。この違いの原因を探る目的で、有効ポテンシャル分布を調べたところ、水分子のダイポールの存在により BDT 周辺のポテンシャルが変化し、それがコンダクタンスの減少に関与しているという結果を得た。上記の計算は、シミュレーション中において水分子のみ構造を緩和させており、それゆえ得られたコンダクタンスのゆらぎは水分子のダイポールのゆらぎと相関したものであると理解できる。現在、BDT 分子の構造も緩和させた計算、ならびに電極表面構造の緩和も取り入れた計算を行っており、それぞれの構造緩和とコンダクタンスのゆらぎとの相関を検討している。

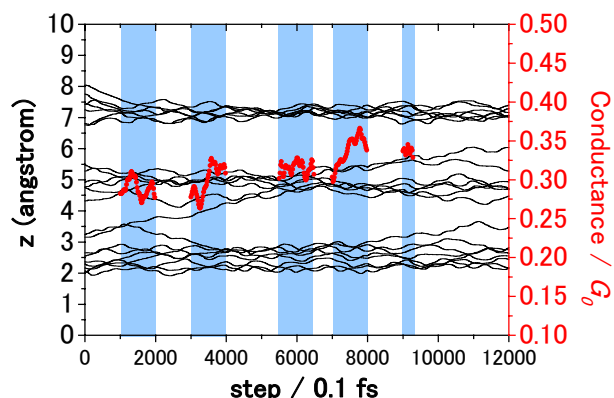


図 2. CPMD による酸素原子の電極表面からの距離と非平衡グリーン関数法による溶液内 BDT 分子のコンダクタンス計算値

- [1] X. Xiao, B. Xu and N. J. Tao, *Nano Lett.* 4, 267 (2004).
- [2] M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, *Appl. Phys. Lett.* 89, 213104 (2006).
- [3] P. S. Damle, A. W. Ghosh, and S. Datta, *Phys. Rev. B* 64, 201403 (2001).
- [4] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, *Comp. Mater. Sci.* 27, 151 (2003).
- [5] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
- [6] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B* 65, 165401 (2002).