

単一分子電気伝導と非弾性電子トンネリングの理論計算

(東大院工) 中村 恒夫

[序] 近年、単一分子電気伝導の問題は、次々世代デバイスとしての分子エレクトロニクスの開発を軸に、STM 電流を利用した吸着分子の振動誘起、選択的反応制御、表面の微細加工など、電子工学・電気化学から表面化学、材料化学など多岐にわたる分野での応用が期待されている。従って理論計算から、“電極/分子/電極”系の電子移動過程を明らかにし、その一般理論構築だけでなく、分子種や電極材質、構造に応じた物性評価を可能とする第一原理計算、シミュレーション方法の確立が望まれる。

単一分子電気伝導における重要なプロセスとして、分子(ナノワイヤー)の振動と伝導電子の非断熱相互作用(非弾性電流)が挙げられる。これは上記の振動・反応制御だけでなく、デバイス性能評価(コンダクタンスの増減)、表面分光ツール(非弾性電子トンネリング分光:STM-IETS)での中心プロセスである。特に STM-IETS は、最近の実験技術の進歩により、様々な“電極/分子/電極”系に対しその測定が行われ、スペクトル形状とコンダクタンスの関係、吸着構造のプロブ、活性(振動)モードの選択則が議論されており、その有用性が認識されている。本研究では、第一原理計算方法として、密度汎関数法(DFT)を採用し、これを非平衡グリーン関数法(NEGF)と組み合わせた NEGF-DFT 法を用いて、架橋分子(コンタクト領域)が金属原子ナノワイヤーなど high-conductance 系と、共役分子に代表される low-conductance 系を代表例にその電子構造、コンダクタンス、IETS シグナルを第一原理から計算する。またコンダクタンスと、架橋分子の対称性、IETS のスペクトル形状、IETS 活性モードについての解析を行う。

[理論] 最近、我々は表面方向の2次元周期性と電子輸送方向に対しての電極構造の半無限性を正確に取り込みながら、NEGF での SCF 計算の収束性、計算コストを改善し、低被覆率、大型吸着分子系へも適用可能なアルゴリズムを開発し、弾性電流計算を行った。今回の研究では、電子-フォノン相互作用を摂動展開で取り込み、かつ弾性・非弾性電流によるフォノンの非平衡分布まで含めた理論形式を整備し、以下の非弾性電流によるコンダクタンスと IETS を計算するための簡単な表式を求めた。

(コンダクタンス)

$$G(V)/G_0 = \bar{T}_0 + \sum_{\alpha} \left\{ \bar{T}_{\alpha}^{ec} (2N_{\alpha} + 1) + 2\bar{T}_{\alpha}^{ec} \frac{dN_{\alpha}}{dV_b} V_b - \bar{T}_{\alpha}^{ecSym} + \bar{T}_{\alpha}^{ecSym} \frac{dF_{\alpha}}{dV_b} \right\} + \sum_{\alpha} \left\{ 2\bar{T}_{\alpha}^{in} N_{\alpha} (\Omega_{\alpha}) + 2\bar{T}_{\alpha}^{in} \frac{dN_{\alpha}}{dV_b} V_b + \bar{T}_{\alpha}^{in} \frac{dF_{\alpha}}{dV_b} \right\}$$

(IETSシグナル)

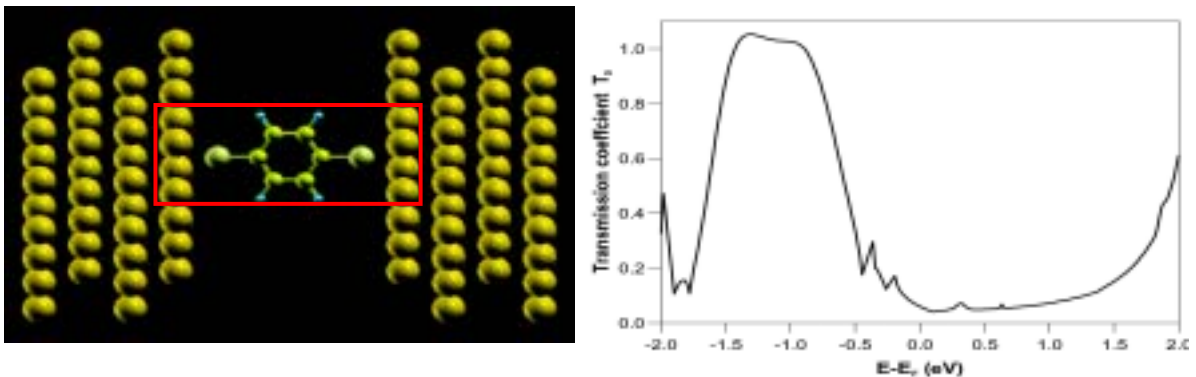
$$\frac{1}{G_0} \frac{dG}{dV_b} = \sum_{\alpha} \left\{ 4(\bar{T}_{\alpha}^{ec} + \bar{T}_{\alpha}^{in}) \frac{dN_{\alpha}}{dV_b} + 2(\bar{T}_{\alpha}^{ec} + \bar{T}_{\alpha}^{in}) \frac{d^2 N_{\alpha}}{dV_b^2} \right\} + \sum_{\alpha} \left\{ (\bar{T}_{\alpha}^{ecSym} + \bar{T}_{\alpha}^{in}) \frac{d^2 F_{\alpha}}{dV_b^2} \right\}$$

ここで、 \bar{T}^{ecl} 等は NEGF より計算される量であり、 N_α はフォノンモード α の(非平衡)分布であり、これも NEGF-DFT により計算される。 F_α は電子状態に依存しない、バイアスと温度の関数である。

[計算・結果] 今回の計算では high-conductance 系として Au ナノワイヤーを、low-conductance 系としてベンゼンジチオール(BDT)分子をとりあげ、構造やコンダクタンス、IETS を計算した。BDT の場合について、弾性電流に対応する透過係数と併せ図1に挙げる。

ナノワイヤーについては、alternative bond length (ABL) mode に対応する2つのモードが IETS 活性であることが示された。また従来理論計算および、実験研究と同じく、スペクトル形状は dip (negative peak) をとることが示された。また、この系のような high-conductance の場合、電子 - フォノン相互作用によるコンダクタンス変化や IETS シグナルは実際にはエネルギー交換を伴わない virtual-phonon-excitation による弾性電流補正から生じることが理論的に明らかになった。

一方 BDT 分子の場合、 D_{2h} 点群の既約表現でモードをアサインし(厳密にはゼロバイアスでのみこれは厳密に正しく、バイアスがかかると対称性は C_{2v} に低下する)各モードに対応する IETS シグナルを調べた結果、全対称(Ag)以外に、幾つかの面外非対称モードも IETS 活性であり、形状は全て peak (positive peak) であることがわかった。さらに BDT 分子での IR 活性および Raman 活性と今回の IETS 活性モードの相関を調べた。これら詳細な議論は当日発表する。



(図 1) B D T 分子 (右の架橋構造と透過係数)