

単一分子を介した非弾性電流の理論

(産総研計算科学・東大院工) 浅井美博

【序】

1980年代 Carter らが提案した分子導線、分子スイッチ及び分子デバイスは当時大きな話題となったが、当時の科学技術レベルでは現実性の乏しい提案と見なされがちであった。同時期にあった Aviram と Ratner による分子整流器の提案及び実験的なデモンストレーションの後にも、この見識は大きく変わったとは思われない。しかし昨年事態は大きく変化した。この変化には単一カーボンナノチューブ分子を用いた論理回路作成の成功が特に大きく影響しているが、同時に単一原子・分子を観察、操作、反応させる事の出来る SPM 技術の飛躍的進展、数十ナノ程度の電極ギャップの作成を可能にする半導体加工技術の高度化、自己組織化分子膜の作成技術の進展、カーボンナノチューブの様な有用な分子素材の発見、メゾスコピック系の物性理論の進展などが背景にある。素材が単一またはナノスケール分子集合体である点で、分子エレクトロニクスや単一分子操作技術に対して分子科学が寄与できる事は非常に多いが、一方巨視的な電極や探針との相互作用を考える必要がある点で物性物理との融合もこれまで以上に密に行う必要がある。ナノスケールの非日常的な現象を理解する為には理論・シミュレーションの役割もこれまで以上に大きくなる。

今回は2端子電極間に挟まれた単一分子を介した電流による分子内振動励起を理論的に研究した。この理論研究は電流による回路破壊(分子離脱)の問題、電流によるスイッチング(分子構造変化)の問題や STM による表面吸着分子の単一分子操作や反応制御の問題等に対する基礎的な理解を深める為に行う。DNA などの電気伝導機構においても実験との比較から分子内振動が重要な役割を果たしている事が判明している。⁽¹⁾

【方法】

計算には Keldysh Green 関数法を用いる。電子分子内振動結合の計算にはセルフコンシステント・ボルン近似を用い、金属電極と分子の相互作用の計算は金属電極の半無限グリーン関数に対して surface matching グリーン関数法を用いて行った。この方法は金属表面近傍の減衰波を陽に取り扱える利点があり、表面散乱に起因する金属の表面状態を良く記述できる。グリーン関数は LCAO 表示で求める。これらの理論を電子状態計算で得られる行列要素を用いて実装した。我々の方法は DFT、Hartree-Fock 近似などにも拡張可能ではあるが、簡単の為に電流の計算の際には拡張ヒュッケル近似を用いた。我々の Keldysh Green 関数法を用いた理論は電

分子内振動結合を無視した極限でランダウアー公式に一致する。理論の詳細は当日発表する。

【結果】

前回の物理学会で分子内振動を考慮しない場合の単一ベンゼンチオール分子の電気伝導の理論計算結果を発表した。⁽²⁾今回は分子内振動を考慮した計算結果を発表する。弾性電流は振動励起を引き起こさないがこの場合でも分子内振動の影響は残る。振動モードは数個の金原子と分子から成るクラスターモデルの一重項状態に対して第一原理 Hartree-Fock 計算を行って決定した。Gauss 基底関数には MINI 用い、計算には GAMESS を用いた。

金 (1 1 1) 表面から成る 2 つの電極に挟まれたベンゼンチオールを介して流れる電流の電流電圧特性を図 1 に示す。全電流には分子内振動を励起しない弾性電流と振動励起する非弾性電流の双方が寄与している。計算は分子が金 (1 1 1) 面 hollow サイトに吸着していると仮定して行った。尚、分子内での電圧降下は対称的に起こると仮定した。

図 2 には非弾性電流の電圧に対する二次微分 dI_{icoh}^2/dV^2 を電圧に対してプロットした。非弾性電流は分子内振動エネルギーに依存する閾値を持つ事が期待できるが、この閾値依存性が理論で良く再現されている。この予備的な計算ではトップサイト吸着を仮定し、振動数 815 cm^{-1} のベンゼンチオール骨格振動との結合を考えた。差分の高精度化を含む、より詳細な計算結果、振動励起に対するモード特異性や電圧依存性に関する議論は発表当日に行う予定である。

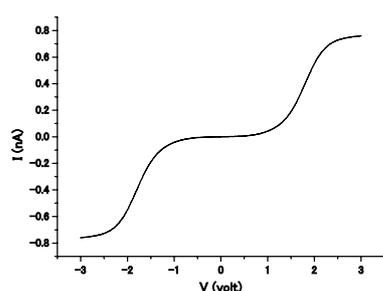


図 1 全電流電圧曲線

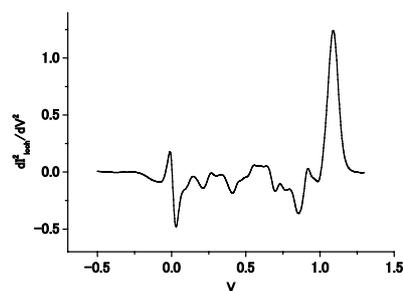


図 2 dI_{icoh}^2/dV^2 vs V

(1) Y. Asai, J.Phys.Chem.B107, 4747 (2003).

(2) 丸山、浅井、山下、第 58 回日本物理学会年次大会、29aYD10 及び投稿準備中。