

Ab initio Green 関数法による単一分子接合の NMR 化学シフト計算

(東大院工¹、CREST-JST²) ○多田朋史^{1,2}、渡邊聡^{1,2}

【序】近年、ナノデバイス構築の一環として単一分子を利用した電極—分子接合系の量子輸送特性が精力的に研究され、量子輸送特性を制御する上で単一分子の吸着構造の同定・制御が重要であることが明らかにされている。これまでのところ、単一分子接合系の吸着構造の同定には分子振動が誘起する非弾性電流の計測が一定の成功を収めており、今後も重要な計測手法となることは疑いようもない。しかしながら、非弾性電流の大きさは振動モードに依存するため観測できないモードがあることも報告されている[1]。よって、吸着構造の同定には他の計測手法を確立することも重要であると考えられる。本研究は単一分子接合系の NMR 化学シフト計測が吸着構造の同定において有効であることを提案するものである。

【方法】本研究が対象とするのは単一分子が電極に接合した開放系であり、それゆえ従来の分子計算や、周期的境界条件を課した周期系の計算では半無限電極の効果が取り込めず不十分である。よって、開放系を取り扱える新しい計算手法が必要となるが、その手法の一つに電極の効果を自己エネルギーとして取り込む Green 関数法がある。Green 関数法はその解析性を利用することで計算効率を大幅に向上できるという利点に加え、局在基底を用いることで大規模な接合系でも扱えるという特徴により近年大きく発展してきた方法であり、現在では商用プログラム ATK (旧 TranSIESTA) [2]も存在する。しかしながら、本研究の目的とする単一分子接合系の NMR 計算という観点から考えると、これを可能にするプログラムは商用・非商用を問わず現在のところまだない。よって、我々のグループでは NMR 計算が可能な電子状態計算プログラム Gaussian03 をベースとして、これを開放系へ適用できるよう Green 関数法を組み込んだプログラム (以下 TransG03 と表記) を開発してきた[3]。プログラム開発に際して、Green 関数法ルーチンを電子状態の SCF 計算に組み込むことに加え、次の2点について改良を行っている：1) Gaussian が提供する重原子用の基底関数系は、フェルミレベルよりも相当に低い軌道を含むため、Green 関数法で必要となるエネルギー積分では不都合な基底関数系となる。これを効率よく回避する目的で Submatrix Inversion 法を考案した[3]。2) Gaussian が提供する基底関数系は空間的に非常に広がったものが多く電極系

の計算には不向きであるため、原子の軌道エネルギーを保持したまま基底関数を縮小し、それを計算に用いるようにする（以下に出てくる電極原子用の Gaussian 基底関数はすべてこの縮小されたものを意味する）。

TransG03 プログラムの信頼性のチェックには上述の ATK を用い、電子のトランスミッション（コンダクタンスに相当する量）について同等な結果が得られることを確認している。例として、アルミニウム一次元

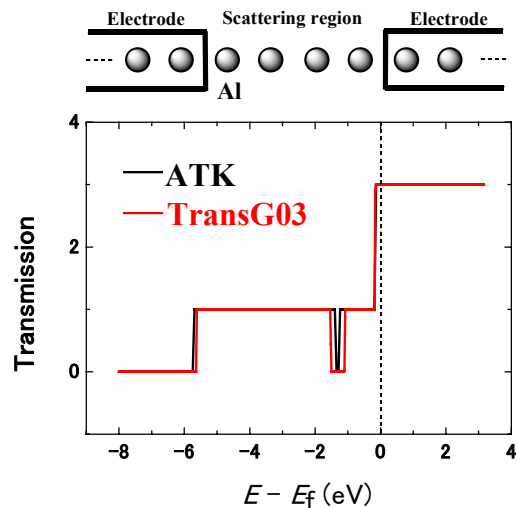


図 1. Al 一次元鎖のトランスミッション

鎖のトランスミッションを図 1 に示した。なお、ここで用いた方法は TransG03、ATK 共に局所密度近似 (LDA) であり、基底関数には Lanl2MB(TransG03)、SZ(ATK)を用いた。

【結果】今回、単一分子接合系としてアルミニウム一次元電極に水素分子が接合している系（図 2）を考え、その NMR 化学シフト計算を行った。計算手法としては LDA を用い、基底関数にはアルミニウム：Lanl2MB、水素：6-311++G** を用いた。左右の電極電位差を 0V として散乱領域の電子状態を決定した後、水素分子の NMR 化学シフト計算を行った結果が表 1 である。電極に接合されていない水素分子 (gas) の化学シフトと比較すると有意な差のあることが分かる。また、水素分子の吸着構造と化学シフトの相関について検討するため、水素分子の分子軸が z 軸に平行な状態（図 2 の状態）から垂直な状態まで変化させた際の化学シフト変化についても計算を行い、化学シフトと吸着構造が十分に

相関していることも見い出している。詳細は当日の発表にて行う予定である。

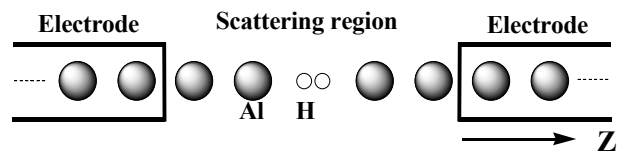


図 2. Al 一次元電極に架橋された

表 1. 水素の NMR 化学シフト値

Method	化学シフト値 δ (ppm)				
	H ₂ @ Al_electrode				H ₂ (gas)
	Iso	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	Iso
LDA (SVWN)	+3.30	+5.25	+5.25	-0.60	+4.56
Exp.	—	—	—	—	+4.65

[1] T. Yamamoto, K. Watanabe, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* 95, 065501 (2005).

[2] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B* 65,165401 (2002).

[3] T. Tada and S. Watanabe, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 4, 484 (2006).