

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：32665

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25110006

研究課題名(和文) 吸着ナノ分子系の界面原子構造と電子・スピン物性

研究課題名(英文) Interface atomic structure and electronic structure of adsorbed nano-molecular systems

研究代表者

石田 浩 (ISHIDA, Hiroshi)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：60184537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,700,000円

研究成果の概要(和文)：分子組織体の基板となる固体表面および吸着ナノ分子系の電子・スピン物性を、3つの理論手法を組み合わせて明らかにした。(1) van der Waals密度汎関数法を用いて、Si(100)表面におけるベンゼン吸着構造、グラフェン上におけるナフタレンの吸着構造および電子状態を解明した。(2) 半無限結晶表面の電子状態を計算することにより、金属表面の表面状態のRashba分裂、金属上のシリセンおよびグラフェン吸着膜の電子構造の詳細を解明した。(3) 低次元ナノ構造体における電子波束の時間発展計算コードを開発して、複数の電極に接合した量子井戸中に外部電磁場によって誘起される過渡電流の動的過程を調べた。

研究成果の概要(英文)：We combined three theoretical approaches in order to investigate the spin states and electronic properties of solid surfaces that can be a promising candidate as substrates for molecular devices. (1) By using the van-der-Waals density functional theory, we clarified the most stable atomic configuration of a benzene molecule on Si(001) and the atomic and electronic properties of a naphthalene overlayer on graphene. (2) By calculating the electronic structure of semi-infinite surfaces rather than a slab model, we studied the Rashba spin splitting of Shockley surface states on metal surfaces and the electronic structure of monolayer silicene and graphene adsorbed on metal substrates. (3) We developed a computational code that can evaluate time-evolution of a many-electron electron wave packet in low-dimensional nano-structures. As an example we studied transient current in a quantum-well system connected to more than one leads under the application of an external electromagnetic field.

研究分野：固体物理理論

キーワード：表面・界面物性 密度汎関数法 ファンデルワールス力 量子井戸 半無限結晶表面 鏡像ポテンシャル準位 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

トンネル顕微鏡分光やブレイクジャンクション法などの実験技術の進歩により、表面に吸着した単一分子や、2電極間の単一分子の電気特性やスピン状態の観測が可能になった。しかし分子の熱的不安定性やゆらぎのため、単一分子デバイスを大量生産することはできない。そこで、分子を柱と梁のように基板上に組み立てることにより組織化して、個々の分子の損傷や誤動作を集団としてカバーしつつ、注入した電流やスピンを信号として取り出すことのできる分子組織体デバイスの基礎研究が始まろうとしていた。

2. 研究の目的

本研究は、こうした分子組織体デバイスなど複合界面系の設計指針を物性理論の立場から与えるべく、基板となる固体表面および吸着分子系の安定原子構造、表面局在準位や表面共鳴準位など詳細な電子状態、さらに光・電場など外場に対する電子・スピンの応答を理論計算により解明することを目的とする。

3. 研究の方法

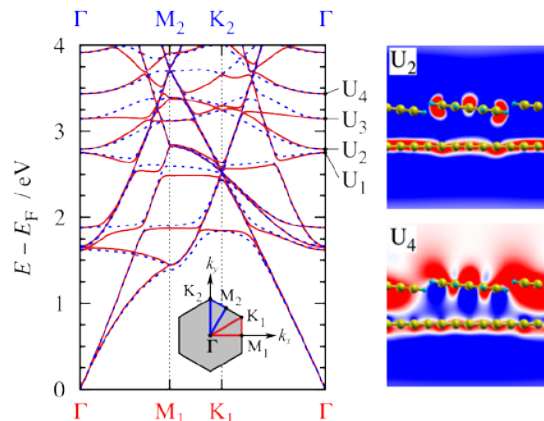
(1) 表面に弱く物理吸着した有機分子の原子配置を正しく記述するため、ファン・デル・ワールス (vdW) 力を取り入れた密度汎関数理論を用いて表面の原子構造を決定する。(2) 通常のスラブ近似ではなく、エムベディッド・グリーン関数法を用いて半無限結晶表面の電子状態を計算することにより、表面局在準位のみでなく、バルク状態と混成した表面共鳴準位を正しく計算する。(3) 多電子系の波動関数の時間発展を計算することにより、外部電磁場に対するナノ構造体・分子の応答を計算する。

4. 研究成果

(1) Si(100) 表面上のベンゼンの吸着構造  
vdW 密度汎関数法を用いて Si(100) 表面におけるベンゼンの吸着構造を調べた。これまで最安定な吸着構造としてバタフライ (BF) 構造とタイトブリッジ (TB) 構造が提案されてきた。理論的には一般化勾配近似は TB、初期の vdW 汎関数は BF を支持するという矛盾した結果が得られていた。本研究では、近年開発された高精度な vdW 汎関数を複数用いて吸着エネルギーを比較したところ、一貫して TB 構造の方が安定になり、より厳密な乱雑位相近似の計算と一致する結果が得られた。

(2) グラフェン上におけるナフタレンの吸着構造および電子状態  
vdW 密度汎関数法を用いてグラフェン上におけるナフタレンの吸着構造および電子状態を調べた。ナフタレンはグラフェン上で  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  周期の分子層を形成し、傾いた吸着構造をとることで安定化することが分かり、ナフタレンを吸着させた HOPG 表面の STM 観測と一致する結果が得られた。またナフタレン

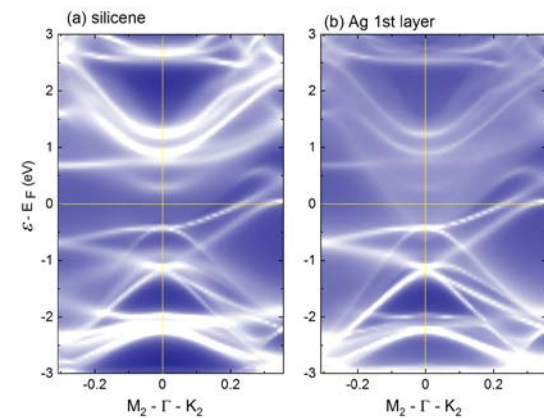
分子層上にグラフェンと同様の鏡像状態が誘起され、これがグラフェンの鏡像状態と混成することによって異方的な有効質量を持つ特異な界面状態が現れることが分かった。



図：グラフェン上におけるナフタレン吸着層の電子状態

(3) シリセン吸着層の電子構造

高木グループとの共同研究により、同グループが LEED および密度汎関数理論により決定した構造データを用いて、半無限 Ag(111) 表面上のシリセン単一吸着層の電子構造を調べた。Ag バンドと Si 軌道の混成のため、シリセンの 2次元ディラックバンドが消失することは、先行研究により示されていたが、本研究では半無限系計算の長所を生かして、軌道混成で生成した表面共鳴バンドのエネルギー分散関係のみならず、エネルギー幅の 2次元波数依存性を調べた。



図：(a) シリセン吸着層および (b) 下地 Ag(111) 表面原子層の状態密度

(4) 貴金属(111)表面上の L-gap 表面準位のラシュバ分裂

半無限貴金属(111)表面上の L-gap 表面バンドのラシュバ分裂の機構を調べた。スピン分裂した 2 バンドが、射影バルクバンドギャップを挟んだ上下のバルクバンドに吸収されて消失すること、2次元波数の増加とともに波動関数の結晶内部への減衰長が増加するためスピン分裂が非線形を示す事等、薄膜計

算では得られない知見が得られた。また Cu、Ag、Au(111)の L-gap 表面状態の波動関数の主要成分は  $p_z$  軌道であるが、 $p_z$  と混成した  $d_{z^2}$  と  $d_{xz}$  ( $y_z$ ) 軌道間のスピン軌道相互作用の行列要素によってラシュバ分裂が生じることを示した。Ag では混成する d 軌道成分の割合が小さいため、最もラシュバ分裂が小さくなることが分かった。

#### (5) Au(001) 清浄表面上の鏡像準位のラシュバ分裂

高木グループとの共同研究により、円偏光 2 色性-2 光子光電子分光を用いて同グループによって観測された Au(001)の鏡像準位のラシュバ分裂の機構を、半無限表面の電子状態計算により調べた。真空中に局在した鏡像準位を記述するため、長距離鏡像ポテンシャルの効果を真空側のエムベディングポテンシャルで表現した。ラシュバ分裂は、鏡像準位に混成した Au 表面原子の 5d 軌道のスピン軌道作用を通じて生じることが分かった。

#### (6) バンド絶縁体のトポロジカル不変量

バンド絶縁体のエムベディングポテンシャルは、バンドギャップ中ではエルミット行列になる。ギャップ中の任意のエネルギーを選び、エムベディングポテンシャルの実固有値を、表面ブリルアン領域内の 2 つの時間反転不変運動量を結ぶ経路に沿って描くことにより、バンド絶縁体の  $Z_2$  インデックスが容易に求まることを示した。一方の時間反転不変運動量点でクラマース縮退した 2 つの実固有値が、他方の時間反転不変運動量点で再び出会う場合が自明な絶縁体、パートナーを変える場合がトポロジカル絶縁体である。同様にエムベディングポテンシャルの実固有値の振舞いを調べることにより、トポロジカル結晶絶縁体のミラー・チャーン数を決定できることを示した。

#### (7) Bi(111) 表面における表面準位の波動関数の減衰長

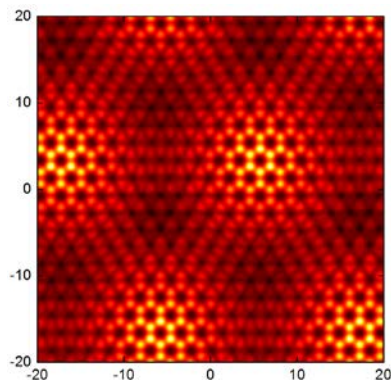
Bi(111) 表面のバンドギャップ中の表面準位の波動関数の減衰長を、半無限表面の電子状態計算と複素エネルギーバンド構造の計算を組合せて調べた。表面状態の減衰長は、表面ブリルアン領域内の M 点で最大になり、その大きさが  $\sim 24\text{Bi}$  バイレイヤーになることが分かった。波動関数の減衰長が、バルク射影バンドギャップの大きさのみならず、表面垂直方向のバルクバンドの有効質量に強く影響されることが分かった。

#### (8) 2 次元ラシュバ電子気体上の強磁性吸着子による電気抵抗

ヘリカル・スピン偏極した 2 次元ラシュバ電子気体上の孤立散乱体によって生じる残留電気抵抗の一般表式を線形応答理論により導いた。例として s 波磁性散乱体によって生じる残留抵抗の、磁気モーメントと表面法線

との角度、および磁気モーメントと外部電場との成す角度に関する異方性を議論した。

(9) Ir 表面のグラフェン吸着層の電子状態を、実験に近い長周期構造 (9x9 構造の Ir(111) 格子上に 10x10 のグラフェン格子が乗った構造) を用いて計算した。鏡像ポテンシャル準位に、モアレ構造に起因するミニエネルギーギャップが現れ、その値が実験と良く一致することが分かった。



図：Ir(111) 表面上のグラフェン吸着層による状態密度のモアレ構造

#### (10) ナノ構造体の電子系からのトンネル過渡電流

低次元ナノ構造体における電子波束の時間発展計算コードを開発した。複数の電極に接合した量子井戸に着目し、バイアス電圧および外部電磁場によって誘起される過渡電流の動的過程を調べた。その結果、量子井戸のポテンシャル障壁を透過するトンネル電流の大きさは、バイアス電圧の大きさよりも、量子井戸内のエネルギー準位構造を鋭敏に反映することが示された。

#### (11) マクスウェル-シュレーディンガー方程式の混合数値解析

光・電場等の外部電磁場に対する応答を調べるために、マクスウェル方程式とシュレーディンガー方程式の連立方程式に基づく混合数値解析コードを作成した。電磁場および電子波動関数を、座標空間グリッド上の関数として表現し、それらを FDTD 法に基づいて微小時間間隔で積分することにより、電子の波動関数の変化による電磁場の再定義を可能にした。これにより、電磁場と電子系の協奏的な物理現象を扱うことが可能となった

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 25 件)

① T. Sako, H. Ishida, "Field induced transient current in one-dimensional nanostructure", Physica E, 査読有, Vol. 101, 2018, p. 256-264

DOI: 10.1016/j.physe.2018.04.011

② Ikutaro Hamada、Yuji Hamamoto、Yoshitada Morikawa、"Image potential states from the van der Waals density functional"、The Journal of Chemical Physics、査読有、Vol. 147、2017、044708 [5 pages]

DOI: 10.1063/1.4995441

③ Sasfan Arman Wella、Hiroyuki Sawada、Nana Kawaguchi、Fahdzi Muttaqien、Kouji Inagaki、Ikutaro Hamada、Yoshitada Morikawa、Yuji Hamamoto、"Hybrid image potential states in molecular overlayers on graphene"、Physical Review Materials、査読有、Vol. 1、2017、061001(R) [5 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.061001

④ H. Ishida、A. Liebsch、D. Wortmann、"Topological invariants of band insulators derived from the local-orbital based embedding potential"、Physical Review B、査読有、Vol. 96、2017、125413 [13 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.125413

⑤ 濱本雄治、稲垣耕司、木崎栄年、森川良忠、濱田幾太郎、"密度汎関数理論を用いた触媒反応の研究—van der Waals 密度汎関数を中心に—"、固体物理、査読有、Vol. 52、2017、53-61 (627-635)

⑥ T. Takeuchi、S. Ohnuki、T. Sako、"A simple formula to predict the influence of the near-field in the optical control of confined electron systems"、Journal of Physics B、査読有、Vol. 50、2017、045002 [13 pages]

DOI: 10.1088/1361-6455/aa55f4

⑦ H. Ishida、"Decay length of surface-state wave functions on Bi(111)"、Journal of Physics: Condensed Matter、査読有、Vol. 29、2017、015002 [7 pages]

DOI: 10.1088/0953-8984/29/1/015002

⑧ R. Arafune、T. Nakazawa、N. Takagi、Maki Kawai、H. Ishida、"Comment on Rashba spin-orbit coupling in image potential states"、Physical Review Letters、査読有、Vol. 117、2016、239701

DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.239701

⑨ T. Nakazawa、N. Takagi、Maki Kawai、H. Ishida、R. Arafune、"Rashba splitting in an image potential state investigated by circular dichroism two-photon photoemission spectroscopy"、Physical Review B、査読有、Vol. 94、2016、115412 [9 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.115412

⑩ J. Bouaziz、S. Lounis、S. Blügel、H. Ishida、"Microscopic theory of the residual surface resistivity of Rashba electrons"、Physical Review B、査読有、Vol. 94、2016、045433 [11 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.045433

⑪ Yuji Hamamoto、Ikutaro Hamada、Kouji Inagaki、Yoshitada Morikawa、"Self-consistent van der Waals density functional study of benzene adsorption on Si(100)"、Physical Review B、査読有、Vol. 93、2016、245440 [9 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245440

⑫ H. Ishida、D. Wortmann、"Relationship between embedding-potential eigenvalues and topological invariants of time-reversal invariant band insulators"、Physical Review B、査読有、Vol. 93、2016、115415 [13 pages]

⑬ T. Takeuchi、S. Ohnuki、T. Sako、"A quantum switching system manipulated by a light pulse pair Maxwell-Schrödinger hybrid algorithm"、The Radio Science Bulletin、査読有、Vol. 356、2016、13-19  
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.115415

⑭ H. Ishida、Y. Hamamoto、Y. Morikawa、E. Minamitani、R. Arafune、N. Takagi、"Electronic structure of the  $4 \times 4$  silicene monolayer on semi-infinite Ag(111)"、New Journal of Physics、査読有、Vol. 17、2015、015013 [8 pages]

DOI: 10.1088/1367-2630/17/1/015013

⑮ T. Takeuchi、S. Ohnuki、T. Sako、"Maxwell-Schrödinger hybrid simulation for optically controlling quantum states: A scheme of designing control pulse"、Physical Review A、査読有、Vol. 91、2015、033401 [13 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevA.91.033401

⑯ H. Ishida、"Rashba spin splitting of Shockley surface states on semi-infinite crystals"、Physical Review B、査読有、Vol. 90、2014、235422 [15 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.235422

⑰ H. Ishida、A. Liebsch、"Buried topological edge state associated with interface between topological band insulator and Mott insulator"、Physical Review B、査読有、Vol. 90、2014、205134 [11 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.205134

⑱ T. Takeuchi、S. Ohnuki、T. Sako、"Hybrid simulation of Maxwell-Schrödinger equations for multi-physics problems characterized by anharmonic electrostatic potential"、Progress in Electromagnetics Research、査読有、Vol. 148、2014、73-82  
DOI: 10.2528/PIER14063001

⑲ T. Sako、J. Paldus、G. H. F. Diercksen、"Angular correlation in He and He-like atomic ions: A manifestation of the genuine and conjugate Fermi holes"、Physical Review A、査読有、Vol. 89、2014、062501 [9 pages]

DOI: 10.1103/PhysRevA.89.062501

⑳ T. Takeuchi、S. Ohnuki、T. Sako、

"Comparison between Maxwell-Schrödinger and Maxwell-Newton hybrid simulations for multiwell electrostatic potential", IEEE Journal of Quantum Electronics, 査読有、Vol. 50、2014、334-339

DOI: 10.1109/JQE.2014.2310196

㉑ R. Itakura, M. Fushitani, A. Hishikawa, T. Sako, "Photoelectron-photoion correlation in ultrafast multichannel photoionization of Ar", Journal of Physics B, 査読有、Vol. 47、2014、195602 [9 pages] DOI: 10.1088/0953-4075/47/19/195602

㉒ T. Sako, P.-A. Hervieux, "Energy-level structure of a confined electron-positron pair in nanostructure", International Journal of Physical, Nuclear Science and Engineering, 査読有、Vol. 8、2014、453-456

㉓ S. Ohnuki, T. Takeuchi, T. Sako, Y. Ashizawa, K. Nakagawa, M. Tanaka, "Coupled analysis of Maxwell-Schrödinger equations by using the length gauge: Harmonic model of a nanoplate subjected to a 2D electromagnetic field", International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields, 査読有、Vol. 26、2013、533-544

DOI: 10.1002/jnm.1896

㉔ 佐甲徳栄, "ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源", 日本物理学会誌, 査読有、Vol. 68、2013、358-365

㉕ J. Paldus, T. Sako, X. Li, G.H.F. Dierksen, "Symmetry-breaking in the independent particle model: nature of the singular behavior of Hartree-Fock potentials", Journal of Mathematical Chemistry, 査読有、Vol. 51、2013、427-450 DOI: 10.1007/s10910-012-0093-8

[学会発表] (計27件)

① 石田浩, "表面ラシユバ分裂、シヨクレー状態、トポロジカル表面状態の理論", 日本物理学会第73回年次大会、東京理科大学、2018

② 濱本雄治、澤田寛之、S. A. Wella、稲垣耕司、濱田幾太郎、森川良忠, "van der Waals 密度汎関数法による鉛フタロシアニン-グラフェン界面の鏡像状態の理論的研究", 日本物理学会第73回年次大会、東京理科大学、2018

③ 濱本雄治、S. A. Wella、澤田寛之、川口奈々、F. Muttaqien、稲垣耕司、濱田幾太郎、森川良忠, "ナフタレンを担持したグラフェンの鏡像状態の理論的研究", 日本物理学会秋季大会、岩手大学、2017

④ Y. Hamamoto, S. A. Wella, H. Sawada, N. Kawaguchi, F. Muttaqien, I. Hamada, K. Inagaki, Y. Morikawa, "Interlayer states induced by image potential states in naphthalene on graphene", 33rd European Conference on Surface Science (ECOSS33)、

Szeged, Hungary、2017

⑤ 濱本雄治、S. A. Wella、澤田寛之、川口奈々、F. Muttaqien、濱田幾太郎、稲垣耕司、森川良忠, "van der Waals 密度汎関数法による有機-固体界面の鏡像状態の研究", 計算物質科学の今と未来、東京大学物性研究所(招待講演)、2017

⑥ T. Sako, "The coupled Maxwell-Schrödinger approach to photonics applications", EMN Meeting on Photonics 2017, Budapest, Hungary (招待講演)、2017

⑦ T. Sako, "Radiation reaction in the coupled Maxwell-Schrödinger simulation", EMN Summer Meeting 2017, Havana, Cuba (招待講演)、2017

⑧ Yuji Hamamoto, Ikutaro Hamada, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, "Benzene adsorption on Si(100) revisited: van der Waals density functional study", Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-, 京都、2017

⑨ Hiroyuki Sawada, Sasfan Arman Wella, Yuji Hamamoto, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, "Image potential states of lead phthalocyanine on graphene from first principles", Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-, 京都、2017

⑩ Sasfan Arman Wella, Nana Kawaguchi, Hiroyuki Sawada, Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Kouji Inagaki, Ikutaro Hamada, Yoshitada Morikawa, "Naphthalene Adsorption on Graphene: van der Waals Density Functional Study", 32nd European Conference on Surface Science (ECOSS-32)、Grenoble, France、2016

⑪ T. Sako, "Time dependent transient current dynamics in one-dimensional nanostructures fabricated with multi-terminals", EMN Croatia Meeting 2016 (招待講演)、Dubrovnik, Croatia、2016

⑫ Sasfan Arman Wella, Nana Kawaguchi, Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Kouji Inagaki, Ikutaro Hamada, Yoshida Morikawa, "Study of Naphthalene Adsorption on Graphene: van der Waals Density Functional Theory", 日本物理学会第71回年次大会、東北学院大学、2016

⑬ H. Ishida, "Spin-orbit interactions at solid surfaces studied by the embedded Green's function technique", Computational Chemistry Symposium in ICCMSE2016 (招待講演)、Athens, Greece、2016

⑭ T. Sako, "Theoretical framework for light-matter interaction in finite quantum systems", Computational Chemistry Symposium in ICCMSE2016 (招待講演)、Athens, Greece、2016

⑮ D. Wortmann, H. Ishida, "Topological

invariants in the embedding-potential”, DPG-Frühjahrstagung 2016, 2016

⑩ H. Ishida, T. Sako, “Transient tunneling current from quasi-1D quantum wells: Singlet vs triplet excited states”, 表面界面スペクトロスコーピー2015、埼玉県比企郡 嵐山町、2015

⑪ T. Sako, “Electron correlation and dynamics in laser induced transient current in quasioe-dimensional nanostructure”, 2015 EMN Phuket Meeting (招待講演)、Phuket, Thailand, 2015

⑫ T. Sako, “Structure of genuine and conjugate Fermi holes in two-electron systems and its applications for correlation problems”, Fock Meeting 2015 (国際学会)、ウラジオストク、ロシア、2015

⑬ 濱本雄治、濱田幾太郎、稲垣耕司、森川良忠、”van der Waals 密度汎関数法による Si(100)面上 benzene 吸着構造の数値的研究”、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015

⑭ Yuji Hamamoto, Fahdzi Muttaqien, Ikutaro Hamada, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, “Self-consistent van der Waals functionals study of molecular adsorption puzzles on metal and semiconductor surfaces”, International Workshop on Molecular Architectonics 2015、知床、2015

⑮ Yuji Hamamoto, Ikutaro Hamada, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, “Self-consistent van der Waals density functionals applied to benzene on Si(100)”, Psi-k 2015 Conference, San Sebastian, Spain, 2015

⑯ T. Sako, H. Ishida, “Field induced transient current in a quasi-one-dimensional nanostructure”, International Workshop on Molecular Architectonics 2015、知床、2015

⑰ T. Sako, “Conjugate Fermi hole and its manifestation in natural and artificial atoms”, Computational Chemistry Symposium in ICCMSE 2015 (招待講演)、Athens, Greece, 2015

⑱ H. Ishida, A. Liebsch, “Novel topological insulator phase induced by proximity effects at the interface between a topological band insulator and a Mott insulator: A layer DMFT approach”, New Trends in Topological Insulators 2014, Berlin, Germany, 2014

⑲ 佐甲徳栄、石田浩、”擬1次元人工原子鎖における光誘起過渡電流”、日本化学会第95年会、千葉、2014

⑳ T. Sako, “Origin of the First Hund Rule in Artificial Atoms”, Energy Materials and Nanotechnology Meeting 2013 (招待講演)、Chengdu, China, 2013

㉑ T. Sako, “Angular correlation in two-electron artificial atoms”, EMN Spring

Meeting 2014 (招待講演)、Las Vegas, USA, 2013

[その他]

ホームページ等

日本大学文理学部石田研究室

<http://zwo.phys.chs.nihon-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石田 浩 (ISHIDA, Hiroshi)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：60184537

### (2) 研究分担者

佐甲 徳栄 (SAKO, Tokuei)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：60361565

濱本 雄治 (HAMAMOTO, Yuji)

大阪大学・工学系研究科・助教

研究者番号：30584734

### (3) 連携研究者

森川 良忠 (MORIKAWA, Yoshitada)

大阪大学・工学系研究科・教授

研究者番号：80358184