

令和元年8月30日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17855

研究課題名(和文)分子スピバルブと非弾性トンネル電子分光の第一原理計算

研究課題名(英文)First-principles study of spin-valve and inelastic electron tunneling spectroscopy

研究代表者

大戸 達彦(Ohto, Tatsuhiko)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：90717761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Ni-C60-Ni接合において、C60が両電極に等しく結合している場合と片側のC60-Ni電極間距離を十分離れた時の磁気抵抗比を第一原理伝導計算手法を用いて評価した。一般に、分子軌道と左右電極へのカップリングが等しければ正の磁気抵抗が得られると言われている(共鳴反転モデル)。-0.7eVのピークは共鳴反転モデルの通り正負反転するが、0eV付近のピークは負に転じることはない。この違いは、共鳴反転モデルに含まれていない要素、すなわち当該エネルギーに位置する分子軌道のスピン分極の様子の相違に起因するものであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハードディスクのデータ読み取りなどに用いられる磁気抵抗素子は無機物で作製されているが、分子軌道のスピン分裂に伴うスピンフィルター効果を用いれば、有機物でより性能の高い磁気抵抗素子を作製できる可能性がある。しかしこれまで有機物では、電極の磁化が反平行の時により伝導度が高まる、負の磁気抵抗が見られることがあった。本研究では、分子軌道の観点からその原因を明らかにすることができたため、理論計算からの分子磁気抵抗素子の設計につながることを期待できる。

研究成果の概要(英文)：We performed first-principles transport calculations for two types of Ni-C60-Ni junctions: the C60 molecule equally couples to the left and right electrodes, or strongly couples to the left electrode. According to the resonant inversion model, the positive and negative magnetoresistance can be obtained for the former and the latter, respectively. We observed the similar inversion for the transport channel at -0.7 eV, while there was no inversion for that at 0 eV. This difference can be attributed to the degree of the spin polarization of molecular orbitals at each transport channels.

研究分野：物理化学

キーワード：第一原理伝導計算 スピバルブ 単一分子接合 IETS

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

スピンを利用した演算や記録を行うスピントロニクスは、省電力かつ高速な次世代の情報処理技術として注目されている。その中核をなすスピンバルブ素子は、中間層としての絶縁体または伝導体を強磁性電極で挟んだ構造をしており、両電極の磁化の方向に応じて電気抵抗が変化する磁気抵抗効果を利用する。中間層として1つの分子を利用する分子接合では、図1のようにスピン分裂した分子軌道を伝導経路とし、かつ弱いスピン軌道相互作用のため、無機よりも優れたスピン輸送性能を持つスピンバルブ素子が実現すると期待されている。さらに分子は機能を設計できる最小単位であるため、伝導度や伝導経路のスピン偏極率を自在に操作することができるとされるが、実用化レベル（数百%）の磁気抵抗比はまだ得られていない。

近年単一分子測定技術は向上し、実際に単分子接合の磁気抵抗比が測定されるようになってきている。しかし、Ni-ベンゼンジチオール-Ni 接合という単純な系で、電極の磁化が反平行のときの方が伝導度が大きくなるという負の磁気抵抗比が観測されており、これは用いる電極のスピン分極率から磁気抵抗比が決まる単純なモデル（Julliere モデル）では説明することができない。負の磁気抵抗比は分子が片方の電極に強く吸着するとされるNi ナノギャップ電極中の C60 でも観測されており、これについては分子と左右の電極との結合が非対称のとき磁気抵抗比が負になるモデル（共鳴反転モデル）が一見当てはまる。しかし同じ C60 で非対称な接合であるにも関わらず、電極が変わると正の磁気抵抗比が得られるなど、巨大磁気抵抗効果以前に分子接合構造と磁気抵抗効果の関連を簡単には予測できない状況が続いている。

このような不一致が起こる主因は、Julliere モデルや共鳴反転モデルには伝導経路のスピン偏極が含まれておらず、伝導経路として単なるバリアか単一の準位を想定しているためと考えられる。絶縁体や単純な伝導体では見ることのできない伝導経路のスピン偏極は分子接合の最大の利点であるが、同時に単純なモデルによる解釈を阻む要因にもなっている。界面での電荷移動に伴う、金属電極のフェルミ準位(EF)に対する分子軌道準位のアライメントの機構はそれだけでも大きな論争になっているが、アップ・ダウンスピン状態で電荷移動量が異なることによる分子軌道準位のスピン分極は最近ようやく実測されるようになったばかりで、その機構についてはほとんどわかっていないと言ってよい。伝導度だけでなく、一つ一つの分子軌道の分裂の様子を丹念に調べ、スピン分極の機構を解明していく必要がある。

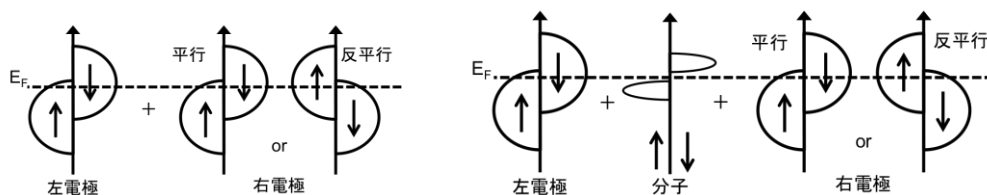


図1 (左)基本的なスピンバルブ素子と (右) 分子スピンバルブ素子の模式図。

2. 研究の目的

本研究では、強磁性電極-分子-強磁性電極接合（分子接合）において巨大磁気抵抗効果を発現させるための設計指針を理論計算を用いて明らかにする。これまでの磁気抵抗効果の予測モデルでは電極の磁化率が主要なパラメータであり、分子接合における伝導チャンネルのスピン偏極が十分に取込まれていない。実験と対応した分子接合構造に対し、分子軌道のスピン分極を考慮して磁気抵抗比を計算するモデルを構築するため、スピン依存電気伝導に加えて分子軌道ごとのスピン分極率と非弾性トンネル電子分光シグナルの計算が可能な第一原理伝導計算プログラムを開発し、磁気抵抗効果を最大にする分子接合構造を提案する。

3. 研究の方法

第一原理・非平衡グリーン関数法のプログラムを拡張しながら、強磁性電極/分子/強磁性電極接合に対して以下の2点を研究する。

(i)分子スピンバルブの第一原理計算：各分子軌道のスピン分極率、電極とのカップリング定数を第一原理計算するプログラムを開発し、それらの値をパラメータとして用いたモデルで磁気抵抗比の実験結果を説明する。スピン軌道相互作用を取り込んだ計算を行う(H28-30)。

(ii)非弾性トンネル電子分光(IETS)シグナル計算手法の開発と応用：電子-格子相互作用の電圧依存性を取り込んで IETS シグナルを第一原理計算するプログラムを開発し、接合構造を特徴づける IETS シグナルを計算・予測する(H29-30)。

4. 研究成果

図2は、Ni-C60-Ni接合において、C60が両電極に等しく結合している場合と片側のC60-電極間距離を十分離れた時の磁気抵抗比を示している。 -0.7eV のピークは共鳴反転モデルの通り正負反転するが、 0eV 付近のピークは負に転じることはない。この違いは、共鳴反転モデルに含まれていない要素、すなわち当該エネルギーに位置する分子軌道のスピン分極の様子の相違に起因するものと考えられる。

図3に、単純な一準位モデル(Julliere、共鳴反転モデルを申請者が統合したもの)によって計算した磁気抵抗比を左右の電極とのカップリング定数(γ_L , γ_R)の比と共に示す。分子が左右電極に等しく結合している場合は磁気抵抗は正の最大値を取り、結合が非対称になると負になる。正負反転の起こるカップリング定数比はおよそ4であり、これまで言われていたように $\gamma_L \gg \gamma_R$ とまで行かずとも正負が反転することがわかる。また図を見ると、磁気抵抗の正の最大値よりも負の最大値の方が2倍近く大きく、磁気抵抗を増大させるためには $\gamma_L \gg \gamma_R$ を実現すればよいと考えられるが、実際の分子接合ではその状況で電気伝導度が極小となってしまうため、適度な非対称度合いに留める必要があると考えられる。射影分子軌道法をスピン依存伝導計算が可能なSMEAGOLに実装することで、分子軌道のスピン分極率と左右の電極とのカップリングを第一原理パラメータとして抜き出すことが可能となる。計算したパラメータは、一準位モデルによる予測とおおよそ一致しており、正負反転を起こす分子軌道については、モデルによる記述が適切であることが明らかになった。この成果は、現在論文として投稿準備中である。

また、IETSを計算するプログラムをSMEAGOLに実装完了し、Ni-C60-Ni接合などに今後適用していく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件、すべて査読有り)

1. Chemical dopants on edge of holey graphene accelerate electrochemical hydrogen evolution reaction

Akichika Kumatani, Chiho Miura, Hiroataka Kuramochi, Tatsuhiko Ohto, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Hiroki Ida, Yasufumi Takahashi, Kailong Hu, Samuel Jeong, Jun-ichi Fujita, Tomokazu Matsue, Yoshikazu Ito
Adv. Sci. in press.

<https://doi.org/10.1002/advs.201900119>

2. Boosting Electrochemical Water Splitting via Ternary NiMoCo Hybrid Nanowire Arrays

Kailong Hu, Mingxing Wu, Satoshi Hinokuma, Tatsuhiko Ohto, Mitsuru Wakisaka, Jun-ichi Fujita, and Yoshikazu Ito
J. Mater. Chem. A 7, 2156 (2019).

<https://doi.org/10.1039/c8ta11250a>

3. Structure and Dynamics of Water at the Water-Air Interface Using First Principles Molecular Dynamics Simulations within Generalized Gradient Approximation

Tatsuhiko Ohto, Mayank Dodia, Sho Imoto, and Yuki Nagata
J. Chem. Theory Comput. 15, 595 (2019).

<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00567>

4. Orientational Distribution of Free O-H Groups of Interfacial Water Is Exponential

Shumei Sun, Fujie Tang, Sho Imoto, Daniel R. Moberg, Tatsuhiko Ohto, Francesco Paesani, Mischa Bonn, Ellen H. G. Backus, and Yuki Nagata
Phys. Rev. Lett. 121, 246101 (2018).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.246101>

5. Single-molecule rectifiers based on voltage-dependent deformation of molecular orbitals in carbazole oligomers

Ryo Yamada, Ken Albrecht, Tatsuhiko Ohto, Keigo Minode, Kimihisa Yamamoto, and

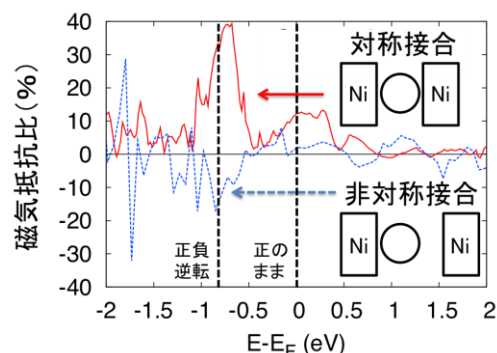


図2 Ni-C60-Ni接合の磁気抵抗比。

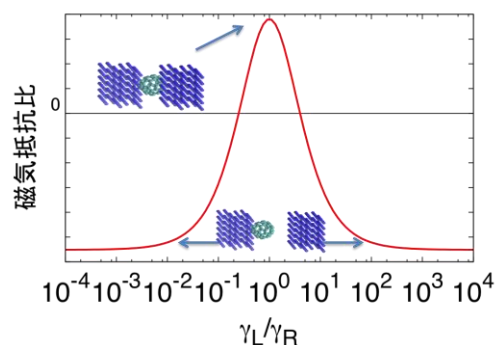


図3 左右電極とのカップリング定数比に対する磁気抵抗比。

Hirokazu Tada
Nanoscale 10, 19818 (2018).
<https://doi.org/10.1039/c8nr06049e>

6. Large Hydrogen Bond Mismatch between TMAO and Urea Promotes Their Hydrophobic Association
Wen Jun Xie, Seoncheol Cha, Tatsuhiko Ohto, Wataru Mizukami, Yuezhi Mao, Manfred Wagner, Mischa Bonn, Johannes Hunger, and Yuki Nagata
Chem 4, 2615 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.020>

7. Graphene Layer Encapsulation of Non-Noble Metal Nanoparticles as Acid-Stable Hydrogen Evolution Catalysts
Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Linghan Chen, Jiuhui Han, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Jun-ichi Fujita, and Yoshikazu Ito
ACS Energy Letters 3, 1539 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00739>

8. Structure and Dynamics of Water at Water-Graphene and Water-Hexagonal Boron Nitride Sheet Interfaces Revealed by Ab Initio Sum-Frequency Generation Spectroscopy
Tatsuhiko Ohto, Hirokazu Tada, and Yuki Nagata
Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 12979 (2018).
<https://doi.org/10.1039/c8cp01351a>

9. Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in an acidic electrolyte
Yoshikazu Ito, Tatsuhiko Ohto, Daisuke Hojo, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Linghan Chen, Kailong Hu, Masahiko Izumi, Jun-ichi Fujita, and Tadafumi Adschiri
ACS Catal. 8, 3579 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04091>

10. Aggregation-Induced Emission Enhancement from Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor Luminogens Based on the Triarylamine Functionality
Tsukasa Usuki, Masaki Shimada, Yoshinori Yamanoi, Tatsuhiko Ohto, Hirokazu Tada, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Hiroshi Nishihara
ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 12164 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acsaami.7b14802>

11. Definition of Free O-H Groups of Water at the Air-Water Interface
Fujie Tang, Tatsuhiko Ohto, Taisuke Hasegawa, Wen Jun Xie, Limei Xu, Mischa Bonn, Yuki Nagata
J. Chem. Theory Comput. 14, 357 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00566>

12. Magnetic Field Effect on Pentacene-Doped Sexithiophene Diodes
Song-Toan Pham, Marine Fayolle, Tatsuhiko Ohto, Hirokazu Tada
Appl. Phys. Lett. 111, 203303 (2017).
<https://doi.org/10.1063/1.5006547>

13. Analysis of Single Molecule Conductance of Heterogeneous Porphyrin Arrays by Partial Transmission Probabilities
Takashi Tamaki, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, and Takuji Ogawa
Chem. Select. 2, 7484 (2017).
<https://doi.org/10.1002/slct.201701015>

14. Highly Luminescent 2D-type Slab Crystals Based on a Molecular Charge-Transfer Complex as Promising Organic Light-Emitting Transistor Materials
Sang Kyu Park, Jin Hong Kim, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Andrew Jones, Dong Ryeol Whang, Illhun Cho, Sangyoon Oh, Jeffrey Hong, Ji Eon Kwon, Jong H. Kim, Yoann Olivier, Roland Fischer, Roland Resel, Johannes Gierschner, Hirokazu Tada, Soo Young Park
Adv. Mater. 29, 1701346 (2017).
<https://doi.org/10.1002/adma.201701346>

15. Multi-functional Octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized Luminescence, and Organic Electroluminescence
Masaki Shimada, Yoshinori Yamanoi, Tatsuhiko Ohto, Song-Toan Pham, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Kenichiro Omoto, Shohei Tashiro, Mitsuhiko Shionoya, Mineyuki Hattori, Keiko Jimura, Shigenobu Hayashi, Hikaru Koike, Munekata Iwamura, Koichi Nozaki, Hiroshi Nishihara
J. Am. Chem. Soc. 139, 11214 (2017).
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b05671>

16. Electrochemical TERS Elucidates Potential-Induced Molecular Reorientation of Adenine/Au(111)
 Natalia Martín Sabanés, Tatsuhiko Ohto, Denis Andrienko, Yuki Nagata, and Katrin F. Domke
 Angew. Chem. Int. Ed. 56, 9796 (2017).
<https://doi.org/10.1002/anie.201704460>
17. Chemisorbed and Physisorbed Water at the TiO₂/Water Interface
 Saman Hosseinpour, Fujie Tang, Fenglong Wang, Ruth Livingstone, Simon Schlegel, Tatsuhiko Ohto, Mischa Bonn, Yuki Nagata, and Ellen H. G. Backus
 J. Phys. Chem. Lett. 8, 2195 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00564>
18. Trimethylamin-N-oxide: Hydration structure, surface activity, and biological function viewed by vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulations
Tatsuhiko Ohto, Johannes Hunger, Ellen H. G. Backus, Wataru Mizukami, Mischa Bonn, and Yuki Nagata
 Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 6909 (2017).
<https://doi.org/10.1039/C6CP07284D>
19. π - π stacking of imidazolium cations enhances molecular layering of room temperature ionic liquid at their interfaces
 Fujie Tang, Tatsuhiko Ohto, Taisuke Hasegawa, Mischa Bonn, and Yuki Nagata
 Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 2850 (2017).
<https://doi.org/10.1039/c6cp07034e>
20. Enhancement of Carrier Mobility through Deformation Potential in Metal-Containing Insulated Molecular Wires
Tatsuhiko Ohto, Hiroshi Masai, Jun Terao, Wakana Matsuda, Shu Seki, Yasushi Tsuji, and Hirokazu Tada
 J. Phys. Chem. C 120, 26637 (2016).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08557>
21. Unveiling the amphiphilic nature of TMAO by vibrational sum frequency generation spectroscopy
Tatsuhiko Ohto, Ellen H. G. Backus, Wataru Mizukami, Johannes Hunger, Mischa Bonn, and Yuki Nagata
 J. Phys. Chem. C 120, 17435 (2016).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04852>

〔学会発表〕（計 18 件）

・招待講演

1. Tatsuhiko Ohto:
 “Ab initio molecular dynamics study of hydration structure of trimethylamine N-oxide and urea”,
 International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science, Konan University, Hyogo, Japan, March (2019)
2. Tatsuhiko Ohto:
 “Electronic transport calculation based on density functional theory and its application to a single-molecule rectifier due to voltage-dependent deformation of molecular orbitals”,
 International Symposium on Emerging Materials 2019, Hanoi, Vietnam, February (2019)
3. Tatsuhiko Ohto:
 “First-Principles Study on Rectification Mechanisms of Molecular Diodes”,
 International Workshop on Molecular Architectonics 2018, Nambu Hall, Osaka, Japan, March (2018)
4. Tatsuhiko Ohto:
 “Ab initio theory for computing sum frequency generation spectra at aqueous interfaces”,
 4th International Conference on Physical and Theoretical Chemistry, Dublin, Ireland, September (2017)

・国際学会発表

1. Tatsuhiko Ohto, Ken Albrecht, Ryo Yamada, Keigo Minode, Kimihisa Yamamoto, Hirokazu Tada: (口頭)
 “Single-molecule rectifiers based on voltage-dependent deformation of molecular

orbitals in carbazole oligomers”,

APS March Meeting 2019, Boston Convention Center, MA, USA, March (2019)

2. Tatsuhiko Ohto: (ポスター)

“Trimethylamine-N-oxide: its hydration structure and surface activity, viewed by vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulations”,

IIRC5: Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: From a single molecule to catalytic reaction, Ito Hall in the Ito international Research Center, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, November (2017)

3. Tatsuhiko Ohto, Keigo Minode, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, Murni Handayani, Hirofumi Tanaka, Shinichi Katayose, Ryo Yamada, Takuji Ogawa, and Hirokazu Tada: (口頭)

“Theoretical Study on the Rectification Mechanisms of Molecular pn Diodes”,

International Workshop on Computational Nanotechnology, Windermere, UK, June (2017)

4. T. Ohto, T. Fujie, S. Hosseinpour, F. Wang, R. A. Livingstone, S. J. Schlegel, E. H. G. Backus, M. Bonn, Y. Nagata: (ポスター)

“Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Sum Frequency Generation Spectra at the TiO₂/Water interface”,

2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy Conversions, Kanagawa, Japan, May (2017)

5. Tatsuhiko Ohto, Yuji Okamoto, Saori Tone, Yutaka Ie, Yasushi Honda, Shoji Tanaka, See Kei Lee, Ryo Yamada, Yoshio Aso, Hirokazu Tada: (口頭)

“Theoretical study on the length dependent transport in insulated planar oligothiophenes”,

Asia Nano 2016, Sapporo, Japan, October (2016)

6. Tatsuhiko Ohto: (口頭)

“First-Principles calculations for electronic transport in molecular junctions”,

EU-Japan workshop 2016, Juelich, Germany, September (2016)

・国内学会発表

1. 大戸 達彦、沼井 優一、井上 拓也、美濃出 圭悟、徳本 潤平、山田 亮、家 裕隆、安蘇 芳雄、多田 博一: (口頭)

「教師なし機械学習と第一原理計算を用いた単一分子接合の架橋構造解析」

第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、愛知、9 月 (2018)

2. Tatsuhiko Ohto: (口頭)

「Trimethylamine-N-oxide: its hydration structure and surface activity, viewed by vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulations」

日本化学会第 98 春季年会、日本大学工学部船橋キャンパス、千葉、3 月 (2018)

3. 大戸 達彦、美濃出圭悟、アルブレヒト建、山元公寿、 Murni Handayani , 田中 啓文、片寄慎一、玉木 孝、寺尾 潤、山田 亮、小川琢治、多田博一: (口頭)

「分子ダイオードの第一原理伝導計算」

第 8 回分子アーキテクニクス研究会、愛媛大学南加記念ホール、愛媛、12 月 (2017)

他 5 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

なし

[その他]

ホームページ等

<http://molelectronics.jp/members/51/>

6. 研究組織

研究分担者、研究協力者なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。