

平成 22 年 5 月 14 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17069013

研究課題名（和文）ナノリンク分子の理論

研究課題名（英文）Theory of nano-link molecules

研究代表者

塚田 捷 (TSUKADA MASARU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：90011650

研究成果の概要（和文）：

第一原理密度汎関数法を用いた非平衡グリーン関数法による架橋分子電気伝導の理論アプローチを開発、各種有機分子を含む興味深い架橋系の基本的な伝導特性を解明した。分子の振動励起を伴う非弾性電子移動を解明し、非弾性トンネル分光の基礎を構築した。電子と分子振動の相互作用を扱う理論を開発し、分子架橋系における発熱や熱伝導の問題を調べた。さらに、コヒーレント電流から拡散散逸的な電流領域への移行のメカニズムを解明した。

研究成果の概要（英文）：

Theoretical approaches of molecular transport were developed based on the non-equilibrium green's function method using the first-principles density functional method, and applied various important organic molecular bridges forming nano-links with electrodes. By these studies, fundamental mechanism and properties of the electron transport of molecules were elucidated. Important features of inelastic electron tunneling involving the excitation of molecular vibration have been clarified and bases of inelastic tunneling spectroscopy have been established. The method treating the interaction between the electron motion and molecular vibration was developed, and with it the issues of heat generation and thermal conduction were researched. The mechanism of the transition from the coherent transport to the dissipative transport has been also clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	32,600,000	0	32,600,000
2006 年度	35,000,000	0	35,000,000
2007 年度	36,400,000	0	36,400,000
2008 年度	35,000,000	0	35,000,000
2009 年度	35,000,000	0	35,000,000
総計	174,000,000	0	174,000,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学 B

キーワード：ナノ表面物性・ナノプローブ

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイス素子の限界を超えた新機能と微細構造を実現するための、単分子デバイスが世界的にも最も注目される研究領域となりつつあった。特に、外部電極との接続条件とそれに由来する伝導物性の解明が、緊急の課題として注目されていた。本研究は、そのための基礎理論と数値計算・シミュレーションを用いる解析法を強固に構築し、この分野の研究開発のための基礎を構成しようとして企画されたものである。

2. 研究の目的

第一原理電気伝導計算を用いて電極間に架橋されたナノリンク分子の電気伝導特性を解析し、領域内で行われているナノリンク分子の電気伝導測定実験に対して理論的な指針を与える。電極間に挟まれた分子系の電子状態・電気伝導計算を行なうとともに、ナノリンク分子の新しい伝導理論計算法の開発と応用展開を図る。特に分子と電極との結合が伝導に及ぼす効果に着目した研究を実施する。ナノリンク分子の電気伝導に対し、電子相関効果および振動励起による非弾性効果がどのように寄与するのかを調べ、同時に静電容量との関係を調べる。またSTMを含めナノリンク分子を介した電子輸送における非弾性散乱効果を調べる。さらに電極間に挟まれた有機分子の架橋系および極薄膜の量子輸送現象を、分子振動とキャリアの相互作用によるポーラロン効果に注目して解析する。吸着分子層の安定構造、電子状態についても理論的な研究をすすめる。第一原理電子状態計算手法を駆使して有機分子と金属電極との界面の構造・電子状態やダイナミクスを調べる。また現実系での電子輸送を予言し実験グループに興味

あるナノリンク分子の設計指針を提言する。

3. 研究の方法

第一原理分子動力学法、密度汎関数を用いる非平衡グリーン関数法、密度汎関数法に基づく強束縛計算法、ダイアグラム展開による摂動法、強相関系に対するトランスコリレートッド法、時間発展波束拡散法など、様々な理論計算法を駆使して、電極間を架橋する有機分子の接続構造・電子状態・電子輸送特性などを数値計算し、また理論的に解析する。

4. 研究成果

電極間を架橋する分子による伝導には、非散逸的なコヒーレント伝導（バリスティック伝導）と散逸的な伝導があり、その移り変わり領域では、非弾性トンネル現象が観察される。完全なコヒーレント伝導は現実的には特殊な条件下でしか起こらないが、理想的に散逸のない状況下での性質を理論的に解明することが理論の出発点になる。本理論班では、第一原理 DFT 法（密度汎関数法）を用いる非平衡グリーン関数法(NEGF 法)による理論解析アプローチが、塚田・小林・広瀬・浅井・中村・渡辺らによって発展させられ、各種有機分子、フラーレン、カーボンナノチューブ(CNT)などの種々の興味深い架橋系へと応用された。これと相補的な、特にトンネル領域で精度の高い計算を可能とする第一原理リカージョン伝達行列法 (RTM 法) も小林・広瀬・塚田グループで併用されてきた。非平衡グリーン関数法では原子振動と電子との相互作用を摂動的に取り入れ、発熱などの解析を行うことが可能であるが、その方向への展開は浅井や中村により精力的に行われた。

コヒーレント電子移動では、バイアス窓の中に分子の共鳴準位が取り込まれる場合

には共鳴トンネル過程が支配的で、縮退した共鳴準位系では分子内ループ電流などの量子現象が生起することが理論的に予測される。塚田らの研究によれば、分子内の強いループ電流は、フェナレニル分子を始めさまざまな大きさの三角形グラフェンで現れ、量子デバイスへの展開などへの発展が期待される。一方、分子の共鳴準位がバイアス窓の中に存在しないときには、共鳴準位の裾によってトンネル電流が流れるが、そのコンダクタンス値は量子化単位に比べて小さい。この場合のコンダクタンスはバイアス窓の端に共鳴準位が差しかかるときに急激に増加し、電流電圧特性のファウラー・ノルトハイムプロットにおける鋭い遷移バイアス電圧 V_{trans} として観察される。 V_{trans} の値は、電極フェルミ準位から測った架橋系の HOMO（最高占有軌道）/LUMO（最低非占有軌道）準位の位置に関して直接的な情報を与え、分子デバイスの設計上有用な指針となる。

一方、完全なコヒーレント伝導はありえず、現実の系では何らかの散逸過程が惹起されてその増大とともに散逸的な伝導過程へと移行する。塚田はこの問題に取り組み、デコヒーレンス機構を解明するとともに、電磁場環境や振動—電子相互作用によるゼロバイアス異常効果を明らかにした。

コンダクタンスの値が 1 量子単位 (G_0) 程度になるチャンネル型伝導の場合と、これより小さいトンネル型伝導の場合では、分子の振動励起を伴う非弾性電子移動が微分コンダクタンススペクトルに、ディップまたはピークという異なる構造を与えることが、上羽、浅井などにより解明された。これらの研究は、非断熱トンネル分光法 (IETS 法) の基礎と理論解析法を確立したもので、本理論班の際立った成果の一つである。電子と分子振動の相互作用を扱うための理論的な手法の開発も

積極的になされ、分子架橋系における発熱や熱伝導の問題に適用された (浅井、中村)。通常の分子より大きいカーボンナノチューブの伝導では、コヒーレント (バリスティック) 電流から、通常の拡散散逸的な電流領域へとサイズの増大とともに移り変わる。このような異なる領域にまたがる電子輸送の計算手法である「時間発展波束拡散法」が、広瀬・小林らによって開発された。一方、分子の近藤効果が最近、実験的に観察されるなど、分子内自由電子とトンネル電子との相互作用が注目されているが、渡辺によって研究された。また液中でのナノリンク系、特にトンネル特性については渡辺、赤木、塚田などが取り組んでいる。

ナノリンク分子の伝導特性を解析する原点は、ナノリンク部分の安定構造と電子状態であることは言うまでもない。本理論班では、森川、赤木、常行、相沢らが、これらの問題に取り組んだ。特に、森川はペンタンセンなどの有機分子と金属表面との相互作用を精密に計算する方法を研究し、きわめて微弱な相互作用で吸着する分子系の吸着距離や仕事関数変化などを再現した。赤木はシリコン基板への有機分子への吸着機構を、第一原理法で詳細に調べるとともに、吸着分子に強い電場が印加されるとき電子状態変化や分子内電場を明らかにしている。常行は、強い相関のあるナノリンク系を解析するためのトランスコリレーテッド法の開発とともに、DNA のような巨大分子の電子状態やエネルギースペクトルを効率よく計算するための、FMO-LCMO 法の開発を精力的に行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 109 件)

1. M. Araidai and M. Tsukada,
“Theoretical Calculations of
Electron Transport in Molecular
Junction: Infection Behavior in
Fowler-Nordheim Plot and Its
Origin,” Phys. Rev. B, in press (2010)
査読有
2. H. Ishii, S. Roche, N. Kobayashi, and
K. Hirose, “Inelastic Transport in
Vibrating Carbon Nanotubes:
Scattering Times and
Temperature-Dependent Decoherence
Effects,” Phys. Rev. Lett, 104 (2010)
116801(1-4) 査読有
3. N. Okabayashi, M. Paulsson, H. Ueba,
Y. Konda, and T. Komeda, “Inelastic
Tunneling Spectroscopy of Alkanethiol
Molecules: High-Resolution
Spectroscopy and Theoretical
Simulations,” Phys. Rev. Lett, 104
(2010) 077801 査読有
4. K. Toyoda, I. Hamada, S. Yanagisawa, and
Y. Morikawa, “Origin of Surface-Band
Dispersion at the Pentacene/Cu
Interface,” Appl. Phys. Express, 3
(2010) 025701-1-3 査読有
5. K. Toyoda, I. Hamada, K. H. Lee,
S. Yanagisawa, and Y. Morikawa,
“Density Functional Theoretical
Study of Pentacene/Noble Metal
Interfaces with van der Waals
Corrections: Vacuum Level Shifts and
Electronic Structures,” J. Chem. Phys,
132 (2010) 134703 査読有
6. M. Tsukada, K. Mitsutake, “Theory
of Dissipative Electron Transfer
of a Molecule at the Interface,”
J. Phys. Soc. Jpn, 78 (2009) 08470
1-1-11 査読有
7. H. Kusaka and N. Kobashi,
“First-principles Calculation of
Electron Transport in Si Atom Wire,”
J. Vac. Sci. and Technol. B, 27 (2009)
810-812 査読有
8. S. G. Tikhodeev and H. Ueba, “How
Vibrationally Assisted Tunneling with
STM Affects the Motions and Reactions
of Single Adsorbates,” Phys. Rev. Lett,
102 (2009) 246101 査読有
9. M. Furuhashi, A. Omura, Y. Yamashita,
K. Mukai, J. Yoshinobu, K. Akagi and
S. Tsuneyuki, “Electron Transport
Properties and Dielectric Breakdown
of Alkyl Monolayers Chemisorbed on a
Highly Doped n-Type Si(111) Surface,”
Jpn. J. Appl. Phys, 48 (2009) 055003.
査読有
10. Y. Ando, K. Akagi, S. Tsuneyuki,
H. Tochiyama, “Atomic-layer-resolved
Bandgap Structure of an Ultrathin
Oxynitride-silicon Film Epitaxially
Grown on 6H-SiC(0001),” Phys. Rev. B,
79 (2009) 241301(R)-1-4 査読有
11. S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi,
K. Sodeyama, K. Terakura, H. Fukuyama,
“Molecular Orbital Calculation of
Biomolecules with Fragment Molecular
Orbitals,” Chem. Phys. Lett, 476 (2009)
104-108 査読有
12. 浅井美博、広瀬賢二、小林伸彦、石田浩、
「電気伝導シミュレーションの現状と
課題」、物理学会誌、64 (2009) 263 査
読有
13. H. Ishii, N. Kobayashi, and K. Hirose,
“Time-Dependent Wave-Packet
Diffusion Method for Quantum
Transport Calculation: From Diffusive
to Ballistic Regimes,” Appl. Phys.
Express, 1 (2008) 123002-1-3 査読有
14. M. Paulsson, T. Frederiksen, H. Ueba, N.
Lorente and M. Brandbyge, “Unified
Description of Inelastic Propensity
Rule for Electron Transport through
Nanoscale Junctions,” Phys. Rev. Lett,
100 (2008) 226604 査読有
15. 赤木和人、常行真司、吉信淳、「シ
リコン表面への環化付加反応(総説)」、
表面(広信社)、46 (2008) 348-365 査
読有
16. 赤木和人、小堀知輝、袖山慶太郎、常行
真司、「タンパク質の電子状態解析：
物性物理的アプローチ」、固体物理、43
(2008) 829-838 査読有
17. S. Yanagisawa, K. H. Lee, and Y. Morikawa,
“First-principles Theoretical Study
of Alq₃/Al Interfaces: Origin of the
Interfacial dipole,” J. Chem. Phys,
128 (2008) 244704-1-13 査読有
18. S. Tsuneyuki, “Transcorrelated
Method: Another Possible Way towards

- Electronic Structure Calculation of Solids,” Prog. Theo. Phys. Suppl, 176 (2008) 134-142 査読有
19. T. Tokushima, K. Sodeyama, Y. Harada, Y. Takata, M. Nagasono, Y. Kitajima, Y. Tamenori, H. Ohashi, S. Tsuneyuki, A. Hiraya, and S. Shin, “Sigma-bonding Contribution of a Strong Pi-acceptor Molecule: Surface Chemical Bond of SO₂ on Ni(100),” Phys. Rev. B, 78 (2008) 085405 査読有
 20. K. Hirose and N. Kobayashi, “Effects of Atomic-scale Contacts on Transport Properties through Single Molecules - Ab Initio Study -,” Surf. Sci, 601 (2007) 4113-4116 査読有
 21. K. Hirose and N. Kobayashi, “Ab Initio RTM/NEGF Study on Electron Transport through Single Molecules,” Physica E, 40 (2007) 237-240 査読有
 22. H. Ueba and B. N. J. Persson, “Action Spectroscopy for Single-molecule Motion induced by Vibrational Excitation with a Scanning Tunneling Microscope,” Phys. Rev. B, 75 (2007) 041403(R) 査読有
 23. H. Ueba, “Adsorbate Motions induced by Vibrational Mode Coupling,” Surf. Sci, 601 (2007) 5212-5219 査読有
 24. Y. Otsuka, N. Shima and K. Makoshi, “Phase-shift Analysis of Electric Conductance through Nanostructure Bridges,” Surf. Sci, 601 (2007) 4063-4065 査読有
 25. H. Kaneyasu, Y. Hasegawa, T. Nobukuni and K. Makoshi, “Enhancement of Superconducting Transition Temperature near Surface of Bulk System,” Physica C, 460 (2007) 1381-1383 査読有
 26. K. Oguchi, M. Nagao, H. Umeyama, T. Katayama, Y. Yamashita, K. Mukai, J. Yoshinobu, K. Akagi and S. Tsuneyuki, “Regioselective Cycloaddition Reaction of Alkene Molecules with the Asymmetric Dimer on Si(100)c(4x2),” J. Am. Chem. Soc, 129 (2007) 1242-1245 査読有
 27. A. Nagoya and Y. Morikawa, “Adsorption State of Methylthiolate on the Au(111) Surface,” J. Phys. Condensed Matter, 19 (2007) 365245-1-7 査読有
 28. K. H. Lee, J. J. Yu, and Y. Morikawa, “Comparison of Localized Basis and Plane-wave Basis for Density-functional calculations of Organic Molecules on Metals,” Phys. Rev. B, 75 (2007) 045402-1-5 査読有
 29. K. Mitsutake and M. Tsukada, “Theoretical Study of Electron-vibration Coupling on Carrier Transfer in Molecular Bridges,” e-J. Surf. Sci. Nanotechnol, 4 (2006) 311-318 査読有
 30. Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada and H. Fukuyama, “Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of the Electronic Local Density of States of Graphite Surfaces near Monoatomic Step Edges,” Phys. Rev. B, 73 (2006) 0854211-0854218 査読有
 31. Y. Otsuka, N. Shima and K. Makoshi, “Study of Electric Conductance of Atomic or Molecular Wire in terms of the Phase Shift,” J. Physique IV, 132 (2006) 7-10 査読有
 32. R. Sakuma and S. Tsuneyuki, “Electronic Structure Calculations of Solids with a Similarity-Transformed Hamiltonian,” J. Phys. Soc. Jpn, 75 (2006) 103705 査読有
 33. M. Tsukada, K. Tagami, K. Hirose and N. Kobayashi, “Theory of Quantum Conductance of Atomic and Molecular Bridges,” J. Phys. Soc. Jpn, 74 (2005) 1079-1092 査読有
 34. K. Makoshi, N. Shima and Y. Otsuka, “Theoretical Study of Electric Conductance through Nanostructures in terms of the Phase-Shift,” Physica E, 29 (2005) 656-659 査読有
- [学会発表] (計 154 件)
1. M. Tsukada, “Coherent and Non-coherent Features of Electron Transport through Nano-structures,” International Symposium on Frontier in Computational Science of Nanoscale

〔図書〕(計17件)

1. 塚田捷・田上勝規・光武邦寛、株式会社シーエムシー出版、「分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望」2009、240-256 ページ

6. 研究組織
 - (1) 研究代表者
塚田 捷 (TSUKADA MASARU)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授
研究者番号：90011650

 - (2) 研究分担者
小林 伸彦 (KOBAYASHI NOBUHIKO)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：10311341

 - (3) 研究分担者
森川 良忠 (MORIKAWA YOSHITADA)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：80358184

 - (4) 研究分担者
常行 真司 (TSUNEYUKI SHINJI)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：90197749

 - (5) 研究分担者
馬越 健次 (MAKOSHI KENJI)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究者番号：10116098

 - (6) 研究分担者
上羽 弘 (UEBA HIROMU)
富山大学・工学部・教授
研究者番号：70019214

 - (7) 研究分担者
赤木 和人 (AKAGI KAZUTO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授
研究者番号：50313119

 - (8) 研究分担者
相澤 秀昭 (AIZAWA HIDEAKI)
北海道大学・創成科学研究機構・准教授