

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2005～2008

課題番号：17540301

研究課題名 (和文) 分子吸着系の非弾性電気伝導度と疑似選択則

研究課題名 (英文) Quasi-selection rule on inelastic current components through adsorbed molecules

研究代表者

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

研究成果の概要：分子振動励起による非弾性トンネル電流に関しては、 $C_2H_2/Cu(001)$ に対し、イメージング図を描くことができた。架橋系を含む一般的な弾性電流成分に対しては、S 行列理論を適用し、位相のずれを用いて電気伝導度を表すことができ、それを用いて種々の実験事実を説明した。また、チャンネルとはどういうものであるべきかを示した。超伝導系の表面近傍における対生成に対し、Laue 表示を用いた定式化を行い、表面・界面に局在状態ができる場合に局在状態状態間の対生成により、表面・界面近傍で超伝導転移温度が上昇し得ることを示した。

交付額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2005 年度 | 600,000   | 0       | 600,000   |
| 2006 年度 | 1,300,000 | 0       | 1,300,000 |
| 2007 年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 2008 年度 | 800,000   | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 3,400,000 | 450,000 | 3,850,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：物性理論、物性基礎論、表面・界面物性、トンネル現象、ナノコンタクト

## 1. 研究開始当初の背景

表面に吸着した分子振動が走査トンネル顕微鏡 (STM) の電流により励起され、吸着分子の配向変化、拡散、脱離を誘起することが知られている。これらの現象の詳細な解析は未完成の状態である。我々のグループはまず、局所的な振動と電子状態が結合したときの非平衡電流を各振動モードに対する非弾性成分に分解して得る理論を展開した。次にその結果を最も簡単な電子状態計算法の LCAO 法と組み合わせることにより、実験結果が判定量的に説明できることを世界に先駆

けて示した。この場合、対称性に関しては、何も利用せず、例えば  $C_2H_2/Cu(001)$  の C-H 伸縮振動に関しては、両方の C-H ボンドが独立に伸縮するものとして扱った。一方、スウェーデン・チャルマース大学の M. Persson 教授のグループが、遅れて詳細な電子状態を得るため、密度汎関数法 (LDA) による計算を実行し、我々の結論と定性的には同じであるが、対称性の詳細については、異なる結論が得られることを示した。彼らの対称性に関する議論が不十分であることは明らかである一方、電子状態としてはより詳しい結果が得

られていると思われ、この不一致がどこからくるのかを明らかにする必要がある。

## 2. 研究の目的

近年盛んに行われているナノ系の電気伝導の本質の全て明らかにすることが大きな目的であるが、その中でも非弾性電流成分を用いた原子・分子の人為的操作に向けた基礎的物理学を明らかにすることが主目的である。これは、最近作成・観察が可能になった原子列の伝導問題の本質を探る上でも有用であり、この場合、原子列とその周辺電極との接合条件、原子列の荷電状態、振動との結合と非弾性電気伝導度との相関を明らかにする必要がある。さらには、電子-正孔励起・プラズモン励起による非弾性散乱効果、も含めた統一的な理解を得ることを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1)広がった状態と局在化した状態の両方を同時に扱うために、電子状態には、主に強結合近似を用い、 $S$  行列により電気伝導度を記述する。これにより対称性の議論をしやすくする。

(2)(1)の結果とモデルを用いた電子状態計算結果を基に、電気伝導度を計算する。

(3)吸着分子振動励起および電子状態に対して、対称性を用いた分類を行い、イメージングを実行すると同時に異なる中間状態を経由する経路間の干渉効果を調べる。

(4)対象を超伝導体基板にも適用可能にするため、超伝導体の電子状態および Eliashberg 方程式に Laue 表示を適用する。

## 4. 研究成果

(1) $S$  行列による電気伝導度の理論構築

原子列とその周辺電極との接合条件、原子列の荷電状態を含めた弾性電流成分の解析のため、 $S$  行列理論については「位相のずれ」を用いた定式化に成功した。これにより、今まで曖昧であったチャンネルの概念を  $S$  行列を対角化するものとして明確に定義できた。ここで得られた表式に、強結合近似モデルに基づく電子状態を用いると、見通しの良い結果を得られた。振動励起による非弾性電流成分も含む拡張は、定式化は既にできているが、まだ論文を出版する段階には至っていない。この点についてはさらに研究を進める。

(2)理論の応用

前述の表式を検討の結果、原子・分子架橋系に対して、かなりのことが言えることが分かった。

(i)位相のずれが  $\pi$  の整数倍となるようなチャンネルは電気伝導に寄与しない。

(ii)チャンネル数が少ない場合は、電気伝導度の最大値を簡単に押さえることができる。

(iii)フリーデル総和則を適用すると、架橋系に対して、電気伝導度の量子化現象が出やすくなる。

(iv)原子架橋の場合

図1のように電極とその最近原子のみに電子の移動を許す場合、この端の原子軌道が  $s$  軌道のように縮退がなければ、コンダクタンスは1以下であるという結果を得た。特に、単一金属で原子列ができた場合で左右対称であれば(図2)、フリーデル総和則も考慮に入れると、電極に挟まれた原子数が奇数ならば、丁度1となり、偶数ならば1より小さい。したがって、鎖中の原子数により偶奇の振動が現れる。実験では、直接観察と電気伝導の同時測定はないが、この傾向が見られている。



図1. 分子架橋系の模式図



図2. 単一原子架橋系の場合

(3)吸着分子の振動励起のイメージング

$C_2H_2/Cu(001)$  のCH伸縮モードを対称性に分け、対称モードと反対称モードに対してイメージングを行った。やはり、図3に示すように、対称モードの方が励起確率が大きい事が分かった。この詳細については、さらにモデルに基づく詳細な検討が必要で、現在も進行中であり、近い将来、総合的な観点から論文を書く予定である。

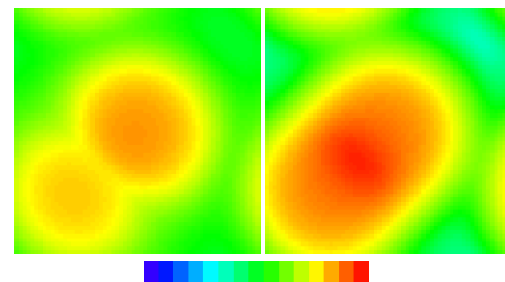


図3. 励起確率のイメージング。左：反対称

モード、右:対称モード。色が赤い方が励起確率が大きい。

(3)超伝導体の表面・界面近傍

超伝導体が対象となる場合もあるため、

(i)Eliashberg 方程式の Laue 表示を求めた。これを用いると、表面あるいは層状の欠陥または不純物層がある場合に、超伝導転移温度の上昇が起こりうることを示した。

(ii) (i)の結果をもちいて、Ce 化合物  $CeIrIn_5$  における格子欠陥層付近での d 波超伝導転移温度の上昇と電子相関効果の関係を調べた。 $Ce$  化合物  $CeIrIn_5$  は重い電子系と呼ばれる電子相関効果の強い物質である。その d 波超伝導発現機構は、電子相関に起因している。この物質では、電気抵抗による超伝導転移温度が、バルク超伝導転移温度 0.4[K] よりも高い 1.2[K] を示す。電気抵抗は界面近くの状態に敏感であることから、格子欠陥等の層状境界面の存在が影響している可能性がある。二次元性の特徴が強い  $CeIrIn_5$  において層状格子欠陥を持つモデルを考えると、格子欠陥でのサイトポテンシャルの効果により格子欠陥界面に電子が局在し、これにより電子密度の増大 (図 4) と反強磁性スピン揺らぎの増大 (図 5) が起こることが分かった。

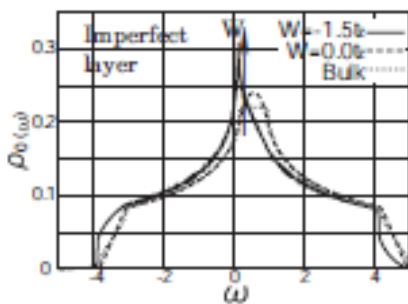
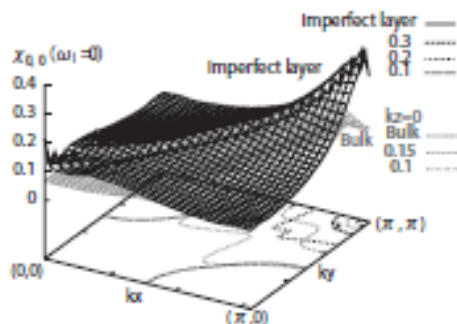


図 4. 層局在状態出現によるフェルミエネルギーにおける状態密度の増大。



+ 図 5. 欠陥層における反強磁性スピン揺らぎの増大。

このことにより、電子相関に起因する d 波超伝導の転移温度が格子欠陥境界面で著しく上昇することが理解できる。実際、電子相関による超伝導有効相互作用を含む超伝導方程式を解くと、層状格子欠陥において転移温度は上昇する。この結果から、 $CeIrIn_5$  において層状格子欠陥が存在する可能性を提案した。

(4)擬 1 次元系の磁場中輸送現象

擬 1 次元系の磁場中輸送現象に関しても、研究を進め、分子性導体の特異な機能を明らかにした。

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 17 件)

① Kenji Makoshi, Nobuyuki Shima and Yasuhiro Otsuka, Theoretical Study of Electric Conductance through Nanostructures in terms of the Phase-Shift, *Physica E*, 29, 656-659, (2005)、査読有

② Yasuhiro Otsuka, Nobuyuki Shima and Kenji Makoshi, Study of electric conductance of atomic or molecular wire in terms of the phase shift, *J. Physique IV*, 132, 7-10, (2006)、査読有

③ Yasuhiro Otsuka, Nobuyuki Shima and Kenji Makoshi, Phase-shift analysis of electric conductance through nanostructure bridges, *Surf. Sci.*, 601, 4063-4065, (2007)、査読有

④ Hirono Kaneyasu, Yasumasa Hasegawa, Tetsu Nobukuni and Kenji Makoshi, Enhancement of superconducting transition near surface of bulk system, *Physica C: Superconductivity and its applications*, 460, 1381-1383, (2007)、査読有

⑤ Yasumasa Hasegawa, Hirono Kaneyasu and Keita Kishigi, Magic Angle Effects of the One-Dimensional Axis Conductivity in Quasi-One Dimensional Conductors, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 0437081-04370814 (2006)、査読有

[学会発表] (計 19 件)

① Yasuhiro Otsuka, Nobuyuki Shima and Kenji Makoshi, Study of electric conductance of atomic or molecular wire in terms of the phase shift, 24th European Conference on Surface Science (Paris 2006)

② 大塚泰弘, 島信幸, 馬越健次、金属原子鎖におけるコンダクタンスの鎖長依存性、日本物理学会 2007 年春季大会 (鹿児島大学、

2007)

③小谷祐介, 島信幸, 馬越健次、架橋系の電気伝導度とフリーデルの総和則、日本物理学第64回年次大会(立教大学、2009)

⑤兼安洋乃, 岸木敬太(熊本大学), 長谷川泰正、一次元有機導体における磁場中輸送現象、日本物理学会2005秋季大会、(同志社大学、2005)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者

島 信幸 (SHIMA NOBUTUKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：90167445

兼安 洋乃 (KANEYASU HIRONO)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：803364040

### (3) 連携研究者