

論文内容の要旨

論文題目 Electron Transmission through Molecular Bridges: Prediction of Quantum Loop Current (分子架橋の電子透過：量子ループ電流の予測)

氏名 中西 祥介

1982年の走査トンネル顕微鏡の発明以来、原子レベルでの物性の解明が進められるとともに、顕微鏡探針を用いた原子操作が行われるようになった。近年、有機合成技術の進展と相まって、ナノメートルサイズの構造から電子素子などの機能を引き出そうとするナノテクノロジーが非常に大きな注目を集めている。なかでも分子素子はその構造の多様性から期待を集めているものであり、金属電極間に分子を挟んで作られる分子架橋の電子透過を研究することは重要である。これまで、ソースドレイン電極間の電流に関して多くの研究報告があるが、内部電流分布に関する報告はされてこなかった。本学位論文では、分子架橋の内部電流に着目し、ソースドレイン電流 I_{sd} によって分子内部に誘起される量子ループ電流を予測した。この量子ループ電流は、 I_{sd} よりも遙かに大きな値をとることがあり、その発生条件および性質を複数のモデル系を用いて研究した。

分子架橋の模型にタイトバインディング模型を用い、問題に応じて伝達行列法と Green 関数法を併用して数値的・解析的な計算を行った。計算の対象とした分子は、1) 結合したベンゼン環を持つ平面分子 (3種類)、2) フラーレン C_{60} 、3) 立方体分子、4) 「フラットバンド系」として知られる田崎模型から切り出した分子である。なお、電極に単純立方格子ま

たは一次元鎖を用いた。また、すべての計算においてゼロバイアスを仮定した。

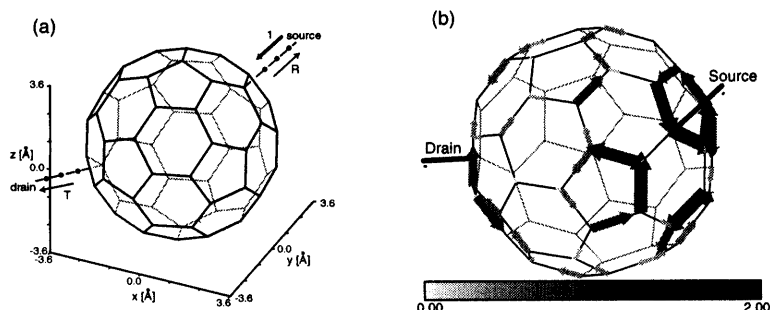


図 1: (a) C_{60} 分子架橋のモデルと (b) LUMO 近傍のエネルギー ($E = 0.134|t|$) における架橋の電流分布。このときのソース-ドレイン電流は $I_{sd} = 0.0663$ 。

本要旨では、フラーレン C_{60} と一次元電極からなる分子架橋 (図 1(a)) を例にとって、主要な結果を述べる。分子および電極での共鳴積分を t 、分子-電極間の共鳴積分を $t/2$ と取り、分子架橋の透過確率を計算した。この量は、Landauer 公式を通じてコンダクタンスと関係づけられる。図 2(a) に示すように得られた透過確率は入射電子のエネルギー E が分子準位に一致する所でピークを持つ。これは通常よく見られる共鳴透過であるが、分子-電極間を複数の比較的強い結合でむすぶと、透過確率のピーク同士が融合し、幅広いエネルギー領域にわたって高い透過確率を示すようになる。

次に内部電流に着目する。3 重縮重準位である非占有最低分子軌道 (LUMO) よりわずかに低いエネルギーの電子をソース電極から注入したときの電流分布が図 1(b) である。このとき、最大でソース-ドレイン電流の 24 倍に達するループ状の電流が分子全体にわたってみられ、以下これを「量子ループ電流」と呼ぶ。一般的に、これは分子の縮重準位近傍のエネルギーを持つ電子が注入されたときに現れる。この量子ループ電流の持つ性質を見るために、分子内の電流の作る磁気モーメント M を計算した (図 2(b))。電子のエネルギーが準位の近傍にあるときにループ電流を反映した大きな M が現れる。また、注入する電子のエネルギーを準位の直下から直上へと変化させると、準位に一致したところで、ループ電流と共に磁気モーメントの向きが急激に反転する。

まず、量子ループ電流の発生条件について考察する。サイト j から i へ

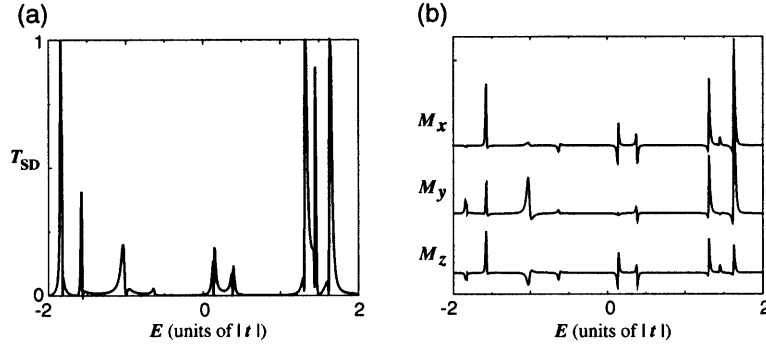


図 2: C₆₀ 分子架橋の (a) 透過確率と (b) 電流分布によって生じる磁気モーメント M (任意単位)。

の電流 I_{ij} は、以下の式で与えられる：

$$I_{ij} = \frac{4e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} H_{ij}^{\mu\nu} |a_{\mu}| |a_{\nu}| \sin(\theta_{\nu} - \theta_{\mu}). \quad (1)$$

ここで、 a_{ν} は分子部分での波動関数 ψ を実数に選んだ分子軌道 $\{\phi_{\nu}\}$ で展開したときの展開係数で、その偏角が θ_{ν} である。また $H_{ij}^{\mu\nu}$ は、分子軌道とサイトを基底にとって表示した Hamiltonian である。係数の絶対値 $|a_{\nu}|$ は、 ν が共鳴準位であるときにのみ大きな値を持つ。式中で零でない寄与を与える項は $\nu \neq \mu$ を満たすので、もし共鳴する分子準位に縮退がないと、軌道 ν, μ の少なくとも一方が非共鳴準位になって小さな電流しか得られない。しかし、共鳴準位が縮退していれば ν, μ を共に共鳴準位に選ぶことができるので大きな電流が流れうる。電極との接合部がボトルネックとして働くため、この大電流は分子内部でのみ存在し、必然的に分子内で閉じた電流になる。

量子ループ電流の反転は、縮重準位 μ, ν に対応する展開係数 a_{μ}, a_{ν} 間の位相差 $\delta\theta = \theta_{\mu} - \theta_{\nu}$ を解析することで説明できる。展開係数 a_{ν} は、準位 ν 近傍でエネルギー依存性を持つ。一次元電極と結合している場合、位相差 $\delta\theta$ は、自己エネルギー U_{ν} (分子軌道 ν から電極に入り再び同じ分子軌道に戻る素過程に対応する) に、準位と電子のエネルギー差 $E - E_{\nu}$ を足しあわせた複素平面上のベクトル間の位相差で表される。各分子軌道と電極との実効的な結合強度の違いに応じて、 U_{ν} はその大きさが異なるため、縮重準位をまたいで電子のエネルギーを変化させると、位相差 $\delta\theta$ の符号が変化し、それに伴って量子ループ電流の向きが反転する。

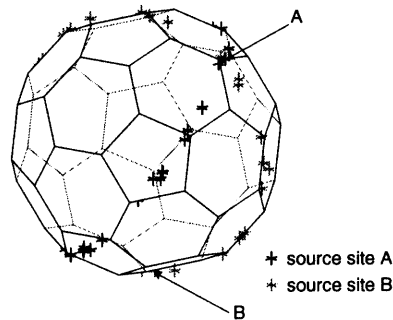


図 3: C_{60} 分子架橋の磁気モーメント。各々の十字は、ソースサイトを A または B に固定し、ドレインサイトをその他任意に取った時のそれぞれに対応する。入射電子のエネルギーは、3重縮退した LUMO 近傍の $E = 0.134|t|$ 。磁気モーメントはその大きさを規格化して表示した。

3重に縮退した分子準位がある場合、量子ループ電流は興味深い性質を示す。すなわち、ソース電極を取り付けるサイトを固定し、ドレインサイトを任意に取った場合、図3に示すように磁気モーメントはある平面上に固定される。この現象もまた、波動関数を分子軌道で展開したときの展開係数 a_ν の振る舞いを調べることで理解される。磁気モーメント M は、量子ループ電流の各チャンネル(3つの分子軌道から2つを選び出す組み合わせ)に対応した3つの基底ベクトル m の線形結合で書ける。本論文では、該当分子軌道間を適当に取り直すことで、3つある基底ベクトル m の1つの係数をゼロに取ることが常に可能であることを示した。これは、「3つの量子ループ電流チャンネルのうち1つは、ソースサイトから流入する電流に寄与できない」ことに対応しており、3重縮退がある分子では一般的な現象である。実際、他の具体例として立方体分子でも見ることができる。

本論文では数種類の分子に対して数値計算を行うとともに解析的な計算を行い、一般に縮重分子軌道が作る「量子ループ電流」が存在することを予言した。さらに、量子ループ電流の示すさまざまな性質を数値計算によって見だし、解析計算によってその振る舞いを説明した。このような量子現象を分子素子へ応用するためには、さらなる研究が必要であり、特に理論面で有限バイアス、電子間相互作用を取り扱う計算を行う必要がある。