

論文の内容の要旨

論文題目 STMを用いた単分子コンダクタンス測定に対する
エネルギー安定性の影響の研究

氏名 谷林 慧

1 背景

最も身近なナノスケール構造物である分子にデバイスやワイヤーの役割を担わせる分子エレクトロニクスは、その実現が大いに囑望されている。故に、BDT (Benzene-DiThiolate, S-C₆H₄-S) 等の構造の単純な分子と対向する2つのAu電極から成る単分子架橋系をデバイスやワイヤーのプロトタイプとして使用した研究が、内外で盛んに行われている。

しかしながら、これまでに報告されている電気伝導特性の実験例の中で、信頼出来るものはわずかである。その最大の理由は、「測定値が間違いなく単分子架橋のものであるという証拠を提示することが、極めて困難であること」である。この点を克服した実験例として、Xiao らによるSTMブレイクジャンクション法を用いた実験が知られている [1]。これは、分子溶液中で基盤に圧着されたSTMプローブを引き離す過程でのコンダクタンス変化を1000回程度繰り返し測定し積算して得られるヒストグラムの第1ピーク値から、単分子架橋のコンダクタンスを得る実験手法である。彼らはBDT溶液に対してこの手法を適用することによって、単位BDT架橋のコンダクタンスとして0.011G₀ (G₀=2e²/h)を得た。この数値は、以前のReedらの実験値とは異なり[2]、最近の理論計算とオーダー的に良く合っている [3]。さらに、「コンダクタンス・ヒストグラム中の第nピーク値をnで規格化した(G/n)と測定バイアスVから求めたI=(G/n)Vカーブが、nに全く依存しない」という結果を得ている。これは、第nピーク値が、電極間に並列に存在するn本の単位BDT架橋によって与えられていることを示す強力な証拠であるといえる。

しかしながら、単分子架橋系のコンダ

クタンスを十分理解できたとはまだいえない。特に大きな問題は、理論計算でSTMプローブを引き離していった際にコンダクタンスが一旦大きく増大した後に減少し、架橋切断時にゼロになると予想されているのに対し、実験ではこのような振る舞いが見られていない点である。

そこで本研究では、STMプローブ引き離し時の架橋構造について実験的にも理論的にもまだ十分には検討されていないことに着目し、この点を第一原理計算を用いて明らかにすることにより上記の問題を解明することを目指した。

2 計算方法

電子状態の計算には、密度汎関数法(DFT)を用いた。採用した交換・相関エネルギー汎関数は、B3PW91である。

コンダクタンスの計算には、グリーン関数法を用いた。また、電極の表面グリーン関数の計算には、Tadaらの考案したGaussian broadening法を使用した[4]。この手法は、分子-表面の境界付近に存在する原子のみを含む小さなクラスターモデルから表面グリーン関数を効率良く求めることを可能にする手法である。

基底関数には、LanL2DZ、およびCEP-31Gの2種類を使用した。前者を安定構造や全エネルギーの計算に、後者をコンダクタンスの計算に、それぞれ使用した。

3 クラスターモデルの選択

単位BDT架橋を構成する2つのAu電極は、FCC結晶構造を持つ。また、BDTは、それらの(111)表面(Au(111)表面)に吸着する。これを表す必要十分なクラスターモデルを選択するために、表面の大きさと層数の異なる計10種類のクラスタ

一モデルを用意し、これらの第 1 層表面上に定義された 5 種類の吸着サイト (on-top, bridge, hollow, fcc, hcp) 上に吸着した S-C₆H₄-SH の安定構造および吸着エネルギーを比較した。さらに、Nara らがより大規模な 4 層スラブモデルを用いて求めた計算結果[5]とも比較した。その結果、1) 2 層以上の層構造の確保が必要であること、2) 表面の大きさは比較的小さくても実用的に十分であること、の 2 点が明らかになった。

そこで、以下の第 4 章および第 5 章の計算では、2 電極系である単位 BDT 架橋を組み立てた際の計算コストを抑えるために、表面最外層の Au 原子 8 個と第 2 層の Au 原子 5 個を含む 2 層構造モデル Au₈/Au₅を採用した。

4 単位 BDT 架橋の安定構造とコンダクタンス

STM ブレークジャンクション実験で得られるコンダクタンス曲線 (STM プロブ引離しに伴うコンダクタンス変化) 上の各点の示す測定値は、1 つの架橋構造に対するコンダクタンスではなく、複数の架橋構造に対するコンダクタンスが各々の実現確率によって重み付け平均された期待値であると考えるのが妥当である。なぜならば、室温の測定では、複数の架橋構造間の構造遷移の速度が STM プロブの移動速度に比べてはるかに大きいため、架橋構造ゆらぎからの影響は平均化された形で測定値に反映される可能性が高いからである。しかしながら、単位 BDT 架橋のコンダクタンスについて、このような構造揺らぎを考慮した期待値の計算例はまだ存在しない。

そこで本章では、各々の架橋構造の実現確率が対応する形成エネルギーのボルツマン因子に比例すると考えて、コンダクタンスの期待値を計算した。このためにまず、図 1 に示す単位 BDT 架橋の 8 種類の構造に対する形成エネルギー $E_{\text{form}} = E(\text{Au}_8/\text{Au}_5 + \text{BDT} + \text{Au}_8/\text{Au}_5) - \{E(\text{Au}_8/\text{Au}_5) + E(\text{BDT}) + E(\text{Au}_8/\text{Au}_5)\}$ を求めた。いずれも、Au₈/Au₅ とその第 1 層表面上に設定された

4 種類の吸着サイトのいずれかに吸着した S-C₆H₄-SH から成る 1 電極系の最適化構造を基に、C₆ 環の中心点に対する反転操作を施すことによって組み立てたものである。tilted と perpendicular の違いは、前者では S-C₆H₄-SH の傾きを最適化しているのに対して、後者では表面に対して垂直に拘束している点である。

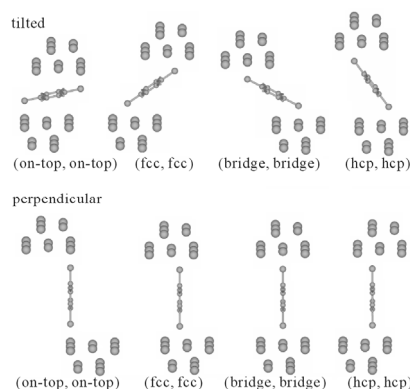


図 1 単位 BDT 架橋の構造。

次に、 $E_{\text{form}} < 0$ を満たす構造に対してコンダクタンスを計算した。最後に、具体的な電極間距離として $l = 11.00 \text{ \AA}$ を与えたときの単位 BDT 架橋のコンダクタンス期待値を計算した。これは、コンダクタンス曲線 (以下ではトレースカーブと呼ぶ) 上の具体的な 1 点を計算で求めたことに相当する。 $l = 11.00 \text{ \AA}$ を選んだ理由は $E_{\text{form}} < 0$ を満たす perpendicular 構造である (bridge, bridge)、(fcc, fcc)、および (hcp, hcp) の 3 者では、 l を最適化した値がいずれも $11.00 \pm 0.11 \text{ \AA}$ の範囲に収まっていたためである。

図 1 の各構造の形成エネルギーとコンダクタンスの計算結果の比較から、まず安定な構造とコンダクタンスの大きな構造が一致していないことがわかった。次に期待値計算の結果、 $0.029 G_0$ が得られた。これは、 $l = 11.00 \text{ \AA}$ における (fcc, fcc) のコンダクタンスの計算値 $0.028 G_0$ にほぼ一致する。その理由は、 $l = 11.00 \text{ \AA}$ における形成エネルギーより得られる (bridge, bridge)、(fcc, fcc)、および (hcp, hcp) のボルツマン因子の比が、1: 4300: 120 であり、(fcc, fcc) の因子が残り 2 つを圧倒し

ているからである。このことは、 $l=11.00\text{\AA}$ では、コンダクタンス・トレースカーブ上の測定値が、事実上(fcc,fcc)のみによって与えられることを示唆しているといえる。そこで、この $l=11.00\text{\AA}$ における (fcc,fcc)を、第5章でコンダクタンス・トレースカーブを計算する際の初期構造に採用した。

5 コンダクタンス・トレースカーブに対するエネルギー安定性の影響

既に述べたように、BDT 架橋のコンダクタンスの振る舞いについては、実験と計算との間に未解決の大きな食い違いが見られる。Xiao らの実験で報告されている BDT 架橋のコンダクタンス・トレースカーブは、 $0.011G_0$ 付近にプラトーを示している[1]。それに対して、Xue らの理論計算で報告されているコンダクタンス・トレースカーブは、単位 BDT 架橋の電極間距離の増大に伴いシャープなピークを示している[6]。彼らは、最適化された電極間距離 $\Delta l=0$ では Xiao らの実験値 $0.011G_0$ に近い $0.07G_0$ を報告しているが、ピークに対応する $\Delta l=1.5\text{\AA}$ では $0.40G_0$ という極めて大きな数値を報告している。また、Ke らの理論計算も同様のカーブを報告している[7]。

Xue らや Ke らの理論計算[6,7]の最大の問題点は、各 Δl で形成される BDT 架橋の過渡構造について十分な検討を行っていない点である。すなわち、他により安定な構造があるか否かについてほとんど考慮していない。そこで、本研究では、各 Δl の過渡構造を与えるプロセスとして図2に示す3種類を設定し、コンダクタンス期待値を求めた。

プロセス a では、2つの S-Au(111)表面間の間隙が等しく引き伸ばされる。これは、Ke らの採用したプロセスに等しい[7]。プロセス b では、1つの間隙のみが引き伸ばされる。これは、Xue らの採用したプロセスに等しい[6]。また、 $\Delta l=0$ におけるプロセス a、およびプロセス b の構造は、いずれも、第4章で述べた $l=11.00\text{\AA}$ における (fcc,fcc) に等しい。プロセス c で

は、プロセス b と同様に Au(111)表面と間隙の間隙のみが引き伸ばされる。しかしながら、BDT の傾きは、 Au_8/Au_5 と $\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-S}$ から成る 1 電極系の示す BDT の傾きに固定されている。これは、本研究で新たに追加されたプロセスである。追加の理由は、 $\Delta l=\infty$ の極限では、BDT は宙に浮いているよりもどちらか片方の電極に吸着して 1 電極系を成した方が安定であることが容易に予想できるからである。

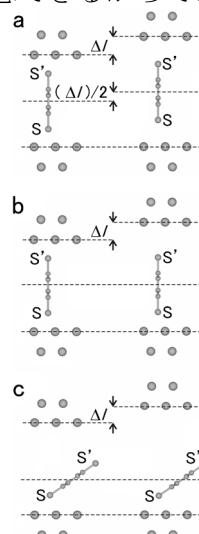


図2 BDT ジャンクションの過渡構造を与えるプロセス a、b、および c。

本研究で計算された得られたコンダクタンス・トレースカーブを、図3下図の実線に示す。これは、図3上図に示すプロセス a、b、および c の形成エネルギーと、図3下図に示すコンダクタンスから計算された期待値の Δl 依存性である。プロセス a および b のコンダクタンスは、それぞれ Ke らおよび Xue らの報告からの引用である[6,7]。挿入図は縦軸を実スケールに改めたものであり、Xiao らの実験で得られたコンダクタンス・トレースカーブと定性的に良く一致しているといえる。

このコンダクタンス・トレースカーブを、プロセス a、b、および c のコンダクタンスと比較すると、Xue らや Ke らの理論計算[6,7]で見られたコンダクタンス・トレースカーブのシャープなピークが Xiao らの実験[1]では見られない理由が、

コンダクタンス期待値を支配するプロセスが $0.4 < \Delta l < 0.8 \text{ \AA}$ で a から c に遷移した
ことであるといえる。

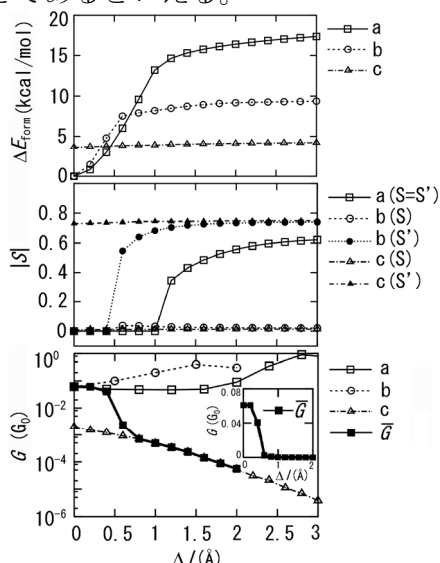


図3 形成エネルギー、マリケンスピン密度、およびコンダクタンスの Δl 依存性。

6 総括

本研究では、単分子架橋系のSTMプローブ引き離しに伴う構造変化をエネルギー安定性の面から考察し、さらに各プローブ-電極間距離における構造揺らぎを考慮したコンダクタンス期待値の計算をはじめて行った。その結果、これまでプローブ-電極間距離変化に伴うコンダクタンス変化の振る舞いについて実験と理論計算とで大きな不一致が見られていたのに対し、Xiaoらの実験と定性的に良く一致するコンダクタンス・トレースカーブを得ることができた。このことは、STMブレークジャンクション実験で得られるコンダクタンス・トレースカーブの理解には、架橋構造のエネルギー安定性に対する考察が不可欠であることを示唆している。よって、今後様々な単分子架橋系に対する研究を進める上で、本研究のアプローチは大変有用であると期待される。

- [1]X. Xiao et al.: Nano Lett. **4** (2003) 267.
 [2]M. A. Reed et al.: Science **278** (1997) 252.
 [3] J. Nara et al.: J. Chem. Phys. **121** (2004) 6485.
 [4]T. Tada et al.: J. Chem. Phys. **121** (2004)

8050.
 [5]J. Nara et al.: J. Chem. Phys. **120** (2004) 6705.
 [6]Y. Xue and M. A. Ratner: Phys. Rev. B **68** (2003) 1221.
 [7] S. Ke et al.: J. Chem. Phys. **122** (2005) 074704.