

6.11 第一原理シミュレーションによるナノスケール構造の機能予測

(1) 研究の背景と目的

近年のデバイスの微細化にともない、原子・分子を用いた配線構築が脚光を浴びている。このようなナノデバイスにおいては、電子の通路である配線が電子の平均自由行程よりもはるかに小さな構造をしているために、電子の伝導は弾道的になりオームの法則は適用されない。このような特異な電気伝導は、ナノデバイスの新しい動作原理として利用できるものと期待されている。しかし、ナノデバイスのどの部分が電気伝導を支配しているかなどナノスケールでの電子輸送現象の全貌を実験で捉えることは容易でなく、正確な輸送現象解明のためには、実験と連携した理論計算による解析が必要である。ナノ構造体のバリスティック伝導現象についての実験的証拠は、走査型トンネル顕微鏡やブレイクジャンクション、リソグラフィといった技術を用いて電極間にナノスケールの間隙を作成し、その間に挟まれた原子鎖や分子を流れる電流を測定することによって得られている。金属原子鎖系では、電極同志の接触点を引き伸ばしていくと電極間に数原子からなる原子鎖が形成される。この原子鎖を流れる電流は量子効果を受け、コンダクタンスが $G_0 (= 2e^2/h : e$ は電気素量、 h はプランク定数) の整数倍に量子化されることが金の原子鎖について最初に報告された。その後、多くの金属でこのようなコンダクタンスの量子化が確認された。また、分子系に関しても、ベンゼンチオールや DNA 分子、自己組織化単分子膜 1 層のコンダクタンスの測定結果なども報告されている。分子系については、結果にはまだ検討の余地があると思われるが、新たな機能を持つ材料の可能性として興味深い。

そこで、本研究では独自に開発した第一原理に基づくナノ構造体の電子輸送特性計算プログラムを用いて、フラレン 1 次元鎖の電気伝導特性の解析を行った。

(2) 計算方法

我々の用いた第一原理分子動力学シミュレーションプログラムは、実空間差分法と呼ばれる計算手法に基づいている。この計算手法は、固体表面の電子状態計算によく用いられている平面波展開法と異なり、基底関数を全く用いないため任意の境界条件の設定が可能である。特に、従来の平面波展開法では、表面のように深さ方向に半無限に結晶が続くようなモデルを扱うことが困難であるため、薄膜が周期的に続くスラブ構造で近似せざるを得なかったが、本計算手法ではこのような問題はない。したがって、半無限の表面深部からの続く波動関数が重要な役割を担う物理現象、たとえば電極間に挟まれた分子の電子輸送特性などを正確に計算することができる。

本研究で用いた計算条件は次の通りである。実空間差分法におけるグリッドの幅を 0.4~0.5 a.u. とし、ポテンシャルが急峻に変化する原子の近傍のみ Timesaving Double-grid 法を用いて 0.13~0.17 a.u. とした。原子核からのクーロンポテンシャルは、ノルム保存型擬ポテンシャルを用い、電子間相互作用は、密度汎関数理論における局所密度近似を用いた。電極間に挟まれた分子の波動関数は、Overbridging boundary-matching 法を用いて求め、コンダクタンスはランダウアーの公式を用いて計算した。

(3) C₂₀ 分子 1 次元分子鎖の電気伝導解析

図 6.11.1 に、計算に用いたモデルを示す。C₂₀ 分子は金の jellium 電極で挟まれており、電極表面とは単結合[図 6.11.1(a), (c)]、または二重結合[図 6.11.1(b), (d)]で結ばれている。各モデルは、電極に挟まれていない孤立状態での C₂₀ 分子を構造最適化した後、端の原子と jellium 表面の距離が 0.91 a.u. になるように電極で挟み、再び構造最適化したものを用いている。

各分子鎖のコンダクタンスを表 6.11.1 に示す。孤立状態で C₂₀ 分子はバンドギャップを持っているにもかかわらず、電極に挟むとある程度のコンダクタンスを持つ。これは電極から分子に電子が流れ込み、分子が半導体的になるためである。分子の部分で増えた電子の量は、単結合のモノマーで 3.15%、二重結合のモノマー場合で 2.30%、単結合のダイマーで 0.68%、二重結合のダイマーで 0.68% であり、モノマーの方が多くの電子が流れ込んでいる。

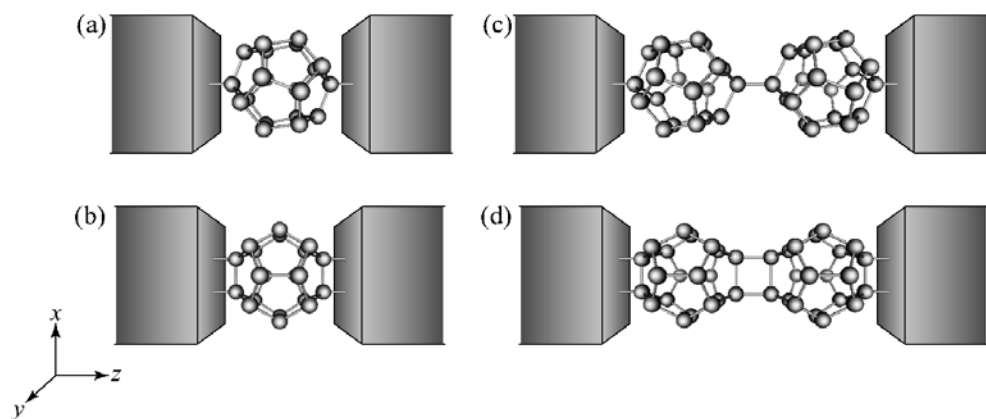


図 6.11.1 計算モデル。(a) 単結合モノマー。(b) 二重結合モノマー。(c) 単結合ダイマー。(d) 二重結合モノマー。

まず、モノマーとダイマーのコンダクタンスを比べてみると、ダイマーの方が極端に小さい。仮にオームの法則が成り立つとすれば、分子と電極の接触抵抗を無視したとしてもダイマーのコンダクタンスはモノマーの場合の半分程度になるはずである。このようにダイマーのコンダクタンスが小さくなる理由は、分子内のある部分で多くの電子が散乱されるためである。図 6.11.2 に電気伝

表 6.11.1. 各モデルのコンダクタンス

	コンダクタンス (G_0)
(a) 単結合モノマー	0.83
(b) 二重結合モノマー	1.57
(c) 単結合ダイマー	0.17
(d) 二重結合モノマー	0.18

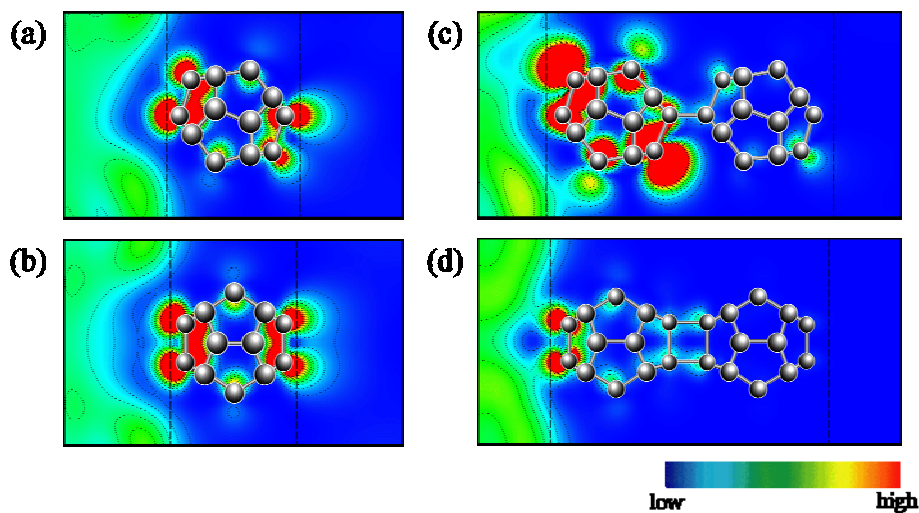


図 6.11.2 伝導に関わる電子の電子密度分布。フェルミエネルギーでの左の電極から入射した電子の分布を示している。

導に関わる電子の電子密度分布を示す。入射電子の多くは、電極と分子の結合部分で散乱されているが、特に注目すべき点は、ダイマーの場合、結合部分でも電子が散乱されているところである。このことか

ら、ダイマーよりもモノマーの方がコンダクタンスが大きいことが理解できる。

次に結合手の数で比較してみると、モノマーは二重結合鎖の方が単結合鎖よりもコンダクタンスが大きい。これは、二重結合鎖の方が電子の伝わる通路が多いためと考えられる。一方、ダイマーになると状況は一転し、単結合鎖の場合でも二重結合鎖の場合でもコンダクタンスの方はそれほど変わらない。この理由は、無限長の分子鎖の電子状態から説明できる。無限長の単結合鎖は、二重結合鎖よりもバンドギャップの幅が小さいため、 C_{20} の結合部分での電子の散乱が少ないものと考えられる。

最後に、電子が分子のどの部分を通して流れているかを調べた結果、いずれのモデルにおいても、電子は C_{20} の籠の中を流れるのではなく、籠に沿って流れていた。また、籠の外側の原子の周りに炭素原子の p 軌道が関与してできたループ電流が発生しており、この電流により磁場が誘導される可能性もある。

このように、ナノスケールの分子デバイスでは、通常のアームの法則では説明できない現象が数多く存在する。実験では、 C_{20} フラーレンは合成が確認された程度で、未だその電気伝導特性が調べられた例は報告されていないが、 C_{60} ぐらいの大きさになると実験でも電気伝導特性を調べるための研究が盛んに行われている。なお、本研究の詳細は、参考文献[6.11-1]に記している。

(4) C_{60} 分子 1 次元分子鎖の電気伝導解析

図 6.11.3 に、計算に用いたモデルを示す。 C_{60} 分子は金の jellium 電極で挟まれており、電極表面とは二重結合で結ばれている。モデルは、電極に挟まれていない孤立状態での C_{60} 分子を構造最適化した後、端の原子と jellium 表面の距離が 0.91 a.u.になるように電極で挟み、再び構造最適化した。

まず C_{60} コンダクタンスは、モノマーの場合 $1.13G_0$ 、ダイマーの場合 $0.11G_0$ であった。モノマーとダイマーのコンダクタンスを比べてみると、ダイマーの方が極端に小さい。仮にアームの法則が成り立つとすれば、分子と電極の接触抵抗を無視したとしてもダイマーのコンダクタンスはモノマーの場合の半分程度になるはずである。このようにダイマーのコンダクタンスが小さくなる理由は、分子内のある部分で多くの電子が散乱されるためである。図 6.11.4 に電気伝導に関わる電子の電子密度分布を示す。入射電子の多くは、電極と分子の結合部分で散乱されている。特に注目すべき点は、分子内での散乱はほとんどないにもかかわらず、ダイマーの場合、結合部分でも電子が散乱されているところである。このことから、ダイマーよりもモノマーの方がコンダクタンスが大きいことが理解できる。しかし、この結果はフルラーレン分子鎖が導電性ワイヤーとして利用できる可能性を否定するものである。

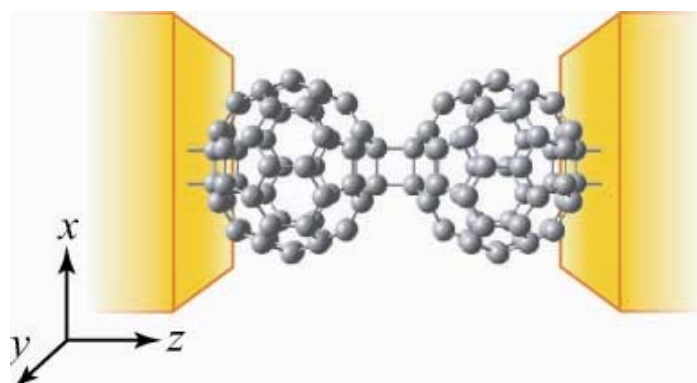


図 6.11.3 計算モデル

そこで、分子の結合部分での散乱を抑えるべくフラレンに金属原子(リチウム)を内包させたところ図 6.11.4(C)に示すように結合部分での散乱が抑えられコンダクタンスが $0.88 G_0$ に回復した。これは、リチウム原子のクーロンポテンシャルにより、非占有である分子同士をつなぐ準位がフェルミ準位近傍まで下がったため、この準位を使って電子が流れるようになったためである。以上の結果より、フラレンのみでは導電性分子ワイヤーとして機能しないが、金属原子を内包させることにより導電性分子ワイヤーとして機能させることが可能であることが分かった。なお、本研究の詳細は、参考文献[6.11-2]に記している。

参考文献

[6.11-1] Megumi Otani, Tomoya Ono and Kikuji Hirose, Phys. Rev. B 69, 121408 (2004).

[6.11-2] Tomoya Ono and Kikuji Hirose, Phys. Rev. Lett. 98, 026804 (2007).

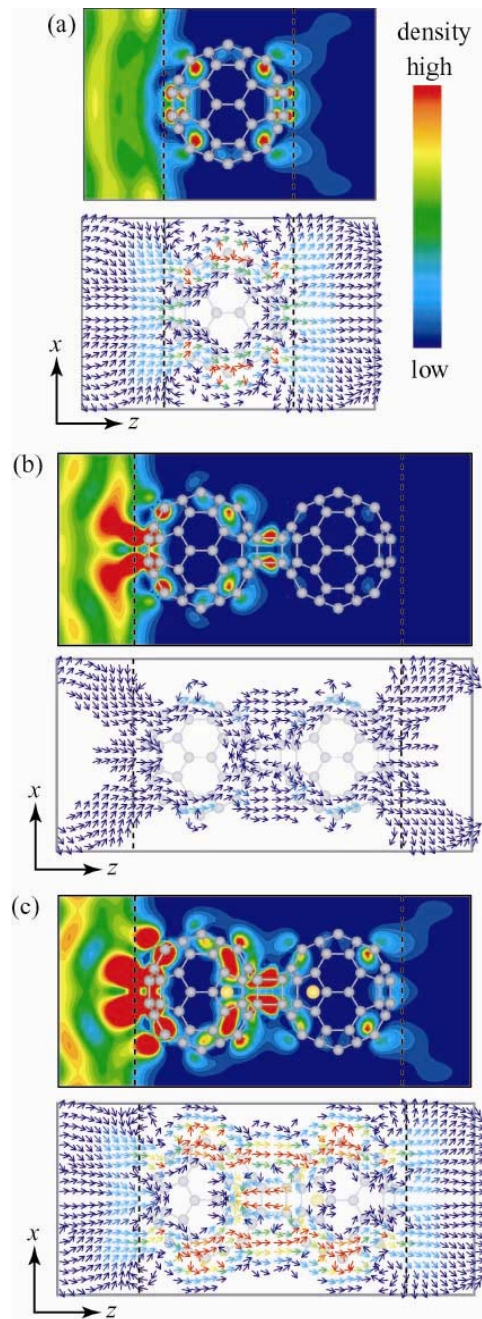


図 6.11.4 伝導に関わる電子の電子密度分布。フェルミエネルギーでの左の電極から入射した電子の分布を示している。
(a) C₆₀ モノマー、(b) C₆₀ ダイマー、(c) Li@C₆₀ ダイマー