

単分子電気伝導における分子内振電相互作用

(京大院・工*, 京大福井セ**, JST-CREST***) ○志津 功将*, 佐藤 徹**, 田中 一義***

【序】単分子をマクロな電極の間に挟んだ電極-単分子-電極接合系は分子デバイスのプロトタイプとして理論、実験の両面から研究されてきた。電子と分子振動との相互作用（振電相互作用）による非弾性散乱は伝導電子のエネルギーの損失、すなわちジュール熱を発生させる。したがって、非弾性散乱過程を理論的に解析することは、単分子デバイスを構成する分子種の選択にあたって重要な意味を持つ。単分子電気伝導における非弾性散乱の影響は非弾性電子トンネルスペクトル ($(d^2I/dV^2) / (dI/dV)$ vs V プロット) のピークとして現れる。非弾性電子トンネルスペクトルのピーク位置はキャリアと結合する振動モードの振動数に、ピークの強さは振電相互作用の強さに対応する。実際に、Kushmerick らによって分子ワイヤーとしての利用が期待されるオリゴフェニレンエチニレン (OPE)、オリゴフェニレンビニレン (OPV) の非弾性電子トンネルスペクトルが測定されている[1]。本研究では、非平衡 Green 関数法[2]を用いて OPE ならびに OPV を金電極に挟んだ架橋分子ワイヤー系の非弾性電子トンネルスペクトルを計算し、実験結果と比較した。またそのピークの強弱が振電相互作用密度解析[3-5]に基づいて理解できることを示した。

【方法】OPE および OPV の両末端の水素原子をチオレート (-S-Au) で置き換えた分子について、それぞれ C_{2h} , C_i 対称性を仮定し、GAMESS プログラムを使用して構造最適化・振動解析を行った。これらの分子のカチオン状態における振電相互作用定数を計算した。Hellmann-Feynman の定理を成立させるため、炭素ならびに水素原子の基底関数系として 6-31G 基底系にその中心座標微分を加えたものを、イオウ原子には 6-31++G 基底系にその中心座標微分を加えたものを用いた。金原子には LANL2DZ 基底系を用いた。さらに振電相互作用定数の大きさの大小を理解するために振電相互作用密度[3-5]を計算した。振電相互作用密度は分子内における振電相互作用の局所的な描像を明らかにし、その空間積分は振電相互作用定数に一致する。

電極を金原子の半無限次元鎖とし、その表面グリーン関数を tight-binding モデルに基づいて計算した。得られた振電相互作用定数を、電子輸送を記述できる非平衡 Green 関数法[2]に組み込むことで、OPE と OPV が金電極に挟まれた架橋分子ワイヤー系の非弾性電子トンネルスペクトルを計算した。

【結果と考察】OPE ならびに OPV カチオンの振電相互作用定数 (Vibronic coupling constant, VCC) の計算結果を Fig. 1 に示す。カチオン状態での VCC を計算したのは、OPE および OPV におけるホール輸送を考えているためである。OPE カチオンでは $C\equiv C$ 三重結合の伸縮振動モードが最大の VCC を持つことがわかった。また環伸縮振動および面内変角振動モードが比較的大きな VCC を、面外変角振動ならびに $C-H$ 伸縮振動モードは小さな VCC を持つことがわかった (Fig. 1(a))。一方 OPV カチオンでは環伸縮振動モードと $C=C$ 二重結合の伸縮振動モードが大きな VCC を持ち、環呼吸振動モードの VCC も比較的大きな値であることがわかった (Fig. 1(b))。最大の VCC を持つ振動モードを Fig. 2 に示す。Fig. 1 の VCC の大きさの大小は振電相互作用密度解析 [3-5]に基づいて理解することができる。

OPE および OPV が金電極に挟まれた系の非弾性電子トンネルスペクトルの計算結果を Fig. 3

に示す。OPE では面内変角振動、環伸縮振動および C≡C 三重結合の伸縮振動モードが強いピークを示すことがわかった (Fig. 3(a))。一方 OPV では環伸縮振動、C=C 二重結合の伸縮振動、環呼吸振動モードが強いピークを示すことがわかった (Fig. 3(b))。この計算結果は Kushmerick らの得た実験結果[1]とよく一致している。

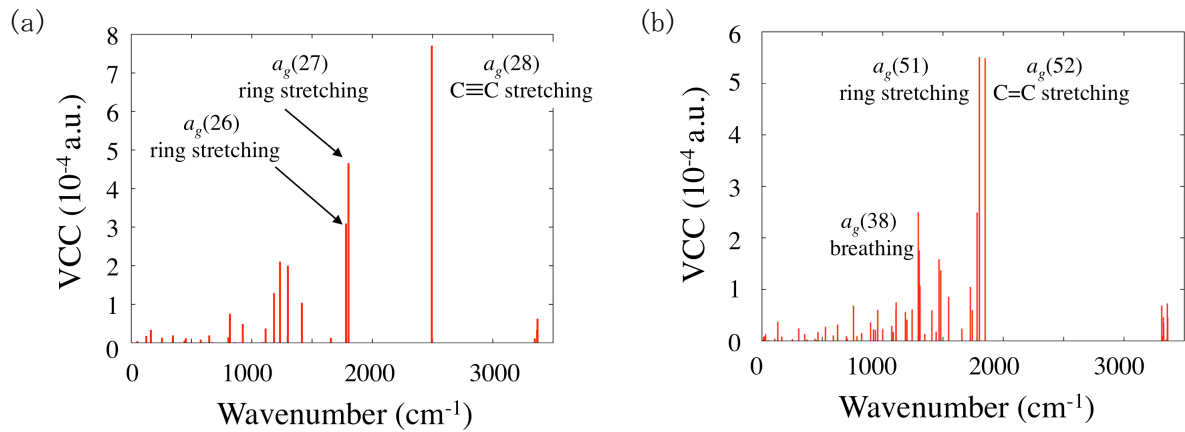


Fig. 1. (a)OPE および(b)OPV カチオンの振電相互作用定数

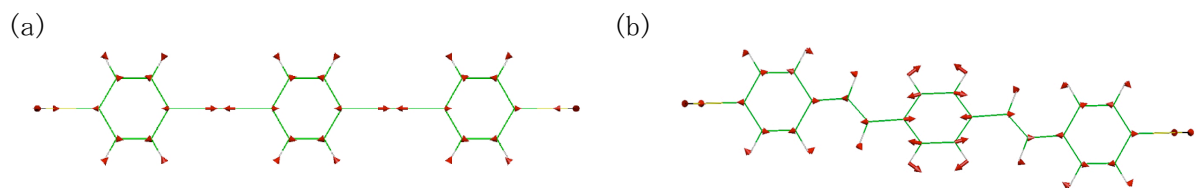


Fig. 2. 最大の VCC を持つ振動モード: (a)OPE の $a_g(28)$ モードおよび (b)OPV の $a_g(51)$ モード

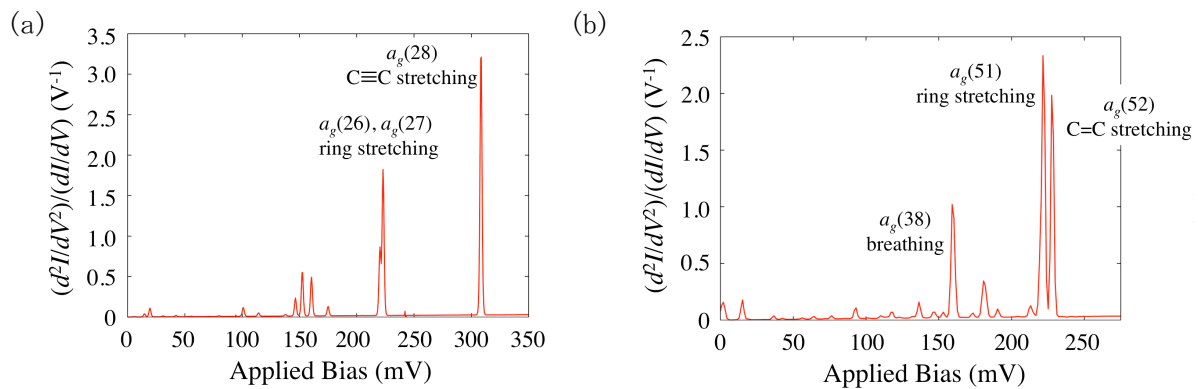


Fig. 3. (a)OPE および (b)OPV の非弾性電子トンネルスペクトルの計算結果

【参考文献】

- [1] J. G. Kushmerick *et al.*, *Nano. Lett.* **2004**, 4, 639
- [2] S. Datta, *Quantum Transport-Atom to Transister*, Cambridge University Press (2005)
- [3] T. Sato *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 024314 (2006).
- [4] K. Tokunaga *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 154303 (2006).
- [5] T. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008).