

量子輸送現象における軌道理論

(九大先導研) 吉澤一成

【序】 単一分子からなる分子ワイヤーのコンダクタンスに関する研究が注目を集めている。結晶と単一分子の間にあるナノスケール領域においては、その量子輸送が分子の電子状態と密接に関わっているため従来の電気伝導理論ではそのコンダクタンスを記述することができない。そこで、一次元系のコンダクタンスを与える Landauer の理論がナノスケール領域における電気伝導理論として用いられ、ナノサイズ分子特有の伝導現象を示す分子ワイヤーの I - V 特性などが再現されている。この発表では、量子化学の重要な概念である軌道理論から分子ワイヤーのコンダクタンスについて議論する。

【計算方法】 Landauer のコンダクタンスを与える仮想的な回路を図 1 に示す。中心にある分子がコンダクタンスを計算すべき試料であり、その分子は導線 1 と 2 を通じて電極 1 と 2 につながれている。電極 1 と 2 の化学ポテンシャルを μ_1 と μ_2 とした場合 (但し $\mu_1 > \mu_2$)、両電極間の電位差 V は $(\mu_1 - \mu_2)/e$ で与えられ、電子は電極 1 から電極 2 へと流れることになる。このとき、電子が分子を透過するときの確率を T とする。分子として π 共役系分子を考え、導線を金の一次元鎖とした。この分子ワイヤーにおける Landauer のコンダクタンスは以下の式で与えられる。

$$g_{rs} = \frac{2e^2}{h} T_{rs}(E_F) \quad (1)$$

ここで、添字 r と s は導線が接触している分子上の炭素原子を表している。Caroli らによると、 T_{rs} は以下のように与えられる。

$$T_{rs}(E) = \frac{(2\pi\beta_T^2)^2}{2} G_{sr}^A(E) G_{rs}^R(E) \rho_\alpha(E) \rho_\alpha(E) \quad (2)$$

β_T は分子上の炭素原子と導線との間の共鳴積分、 $G^{R/A}$ は系の遅延 (先進) グリーン関数、 r は分子と接触している金原子の局所状態密度である。

【結果と考察】 図 2 はナフタレンに二つの導線を配置した場合の透過確率を示す。コンダクタンスはフェルミエネルギー E_F における透過確率の定数倍で与えられるので、 E_F 上の透過確率が重要な値となる。ここでは E_F を HOMO と LUMO の中間、すなわちエネルギーがゼロの位置にとった。さまざまな接続パターンにおいて E_F 上の透過確率の大きさを比べると、接続の仕方により分子ワイヤーのコンダクタンスが大きく変動することが分かる。(2) 式において接続パターンに依存している項は遅延 (先

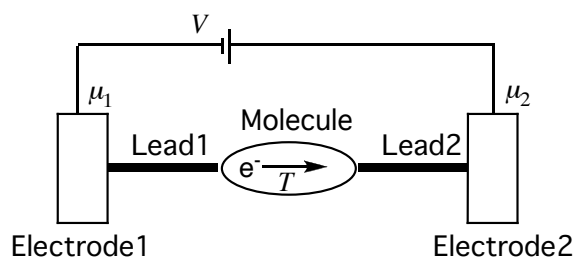


Fig. 1. Landauer's model for molecular wire.

進) グリーン関数 $G^{R/A}$ のみである。このグリーン関数は導線と接触していない状態における分子のグリーン関数 $G^{(0)R/A}$ の一次の関数とみなすことができる。よって、接続パターンとコンダクタンスとの関係を考える上で $G^{(0)R/A}$ の性質が重要となる。原子上の MO 係数を C_{rk} とすると、 $G^{(0)R/A}$ は以下のように与えられる。

E_F に対しエネルギー的に近接しているのは HOMO と LUMO なので、(3) 式中の k に関する和において HOMO と LUMO に関する項が最も重要である。この二つの項の分子に注目すると、導線と接触させた原子の HOMO と LUMO における MO 係数が大きい場合、 $G^{(0)}$ が大きくなり効果的な量子輸送が期待できる。この二つの項の分母に注目すると、 E_F は HOMO と LUMO の間に存在するので、この二つの項の分母の符号は互いに異なっており、よってこの二つの項を足し合わせてグリーン関数が大きくなるためには、 $C_{rHOMO} \times C_{sHOMO}$ の符号と $C_{rLUMO} \times C_{sLUMO}$ の符号とが異なっていなければならないことが分かる。

$$G_{rs}^{(0)R/A}(E_F) = \sum_k \frac{C_{rk} C_{sk}^*}{E_F - \varepsilon_k \pm i\eta} \quad (3)$$

これらを密度汎関数法による定量的な計算結果と比較し、定性的な軌道の議論が普遍的に成り立つことを明らかにした。

【参考文献】

- [1] T. Tada, K. Yoshizawa, *ChemPhysChem* **3**, 1035 (2002).
- [2] T. Tada, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B* **107**, 8789 (2003).
- [3] 多田朋史, 近藤正一, 吉澤一成, *固体物理*, **39**, 41 (2004).
- [4] T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, S. Hamayama, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14182 (2004).
- [5] 吉澤一成, *応用物理*, **74**, 1039 (2005).
- [6] K. Yoshizawa, T. Tada, A. Staykov, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9406 (2008).

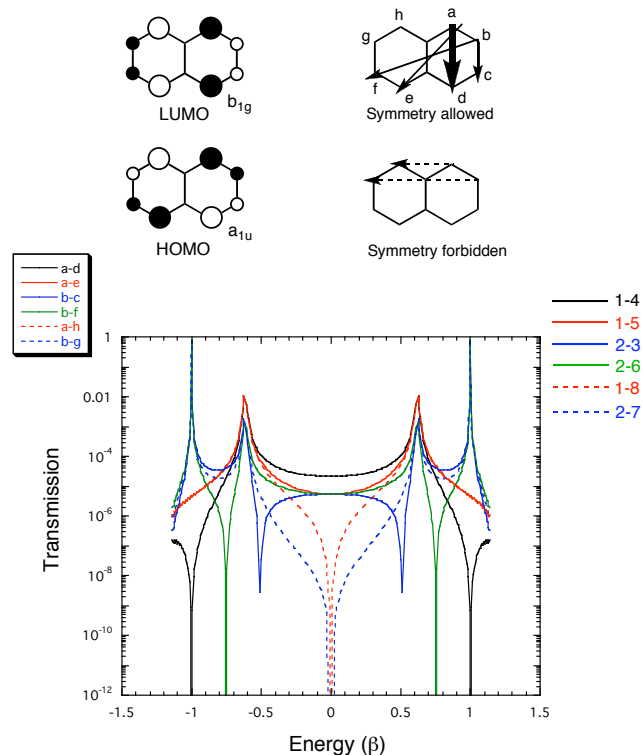


Fig. 2. The frontier orbitals of naphthalene and symmetry-allowed and forbidden routes for electron transmission. Computed transmission spectra for various routes of a metal-naphthalene-metal junction at the Hückel level of theory.