

## 2P128

弾性散乱グリーン関数法による電気伝導計算の開殻系へ応用

(阪大院・理\*, 兵庫県立院・生理\*\*)

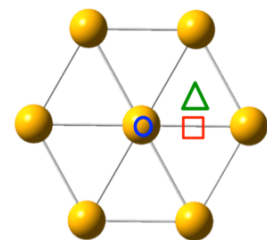
○中西 康之\*, 松井 亨\*\*, 北河 康隆\*, 重田 育照\*\*, 齋藤 徹\*, 片岡 祐介\*, 川上 貴資\*, 山口 兆\*, 奥村 光隆\*

【序】フォトリソグラフィーによる微細加工技術の限界によりシリコンベースの半導体デバイスにとってかわるものとして、単一の分子を用いてデバイスを実現しようという研究が盛んに行われている。1997年 Reed らは benzene dithiolate (BDT) 分子を用いた分子素子デバイス実現の先駆的な実験を報告した[1]。分子ワイヤーの電気伝導性を測定する方法としては break-junction 法がある。この方法は金ワイヤーの下から棒を押しあて金電極にナノスケールくらいの溝を作成する。その後、BDT 分子が溶解した溶液を流し込むことによって金電極間に分子を架橋させる。しかしこの方法では金電極にできた溝にばらつきが生じ、再現性にかける。そこで本研究では金電極間の距離と BDT 分子の電流値の相関についての議論を目的とする。

### 【モデル構造と計算の詳細】



図1. モデル構造



- : On-top
- : Bridge
- △ : Hollow

図2. 金電極と BDT 分子の結合構造

金電極として Au 7 を BDT 分子の両末端の S 原子に架橋させる (図1)。S 原子は Au 電極の Hollow サイト, Bridge サイト, On-top サイトにそれぞれ結合させ、その結合様式の違いと電流値を比較した (図2)。また、金と BDT 分子の S 原子の距離を 1.8Å ~ 5.0Å まで 0.2Å ずつ離れた時の電流値も計算した。

BDT 分子は B3LYP/6-31G\* で構造最適化を行った。

Au 原子はスピンを 1 つ持っているため、Au 7 は開殻系になる。そのため、全系の一点計算の手法には UB3LYP を使い、Au 原子の基底関数には LANL2DA を使い、BDT 分子には 6-31G\* を使用した。

【理論】本研究では開殻系に拡張した弾性散乱グリーン関数法を用いて電流値を算出する。電流値は次式により計算することができる。

$$i_{\sigma}^{LR} = \frac{1}{2} \sum_{\eta} \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{eV_D}^{\infty} dE |\mathcal{T}_{\sigma}(E)|_{\eta}^2 f_{\sigma}(E),$$

$$f_{\sigma}(E) = \left\{ \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{E_{F\sigma} + eV_D - E}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{E_{F\sigma} - E}{k_B T} \right) \right] \right\}$$

ここで、 $\sigma$  は spin index を表し、 $\mathcal{T}_{\sigma}(E)$  は透過確率を表す。

## 【結果・考察】

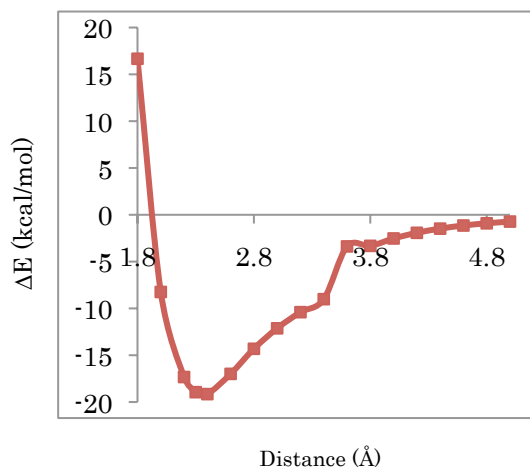


図 3. Hollow サイトでの PES

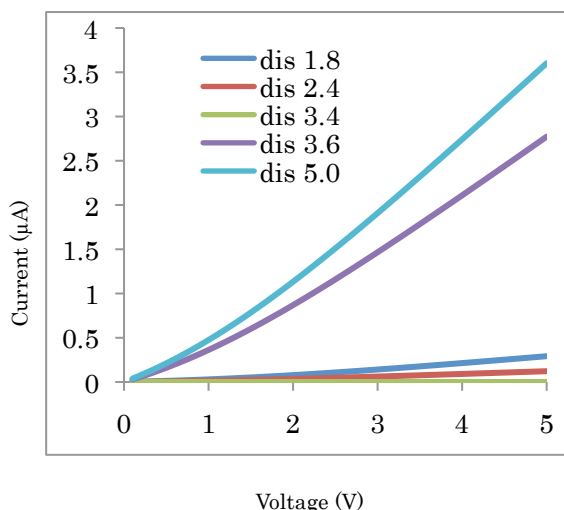


図 4. Hollow サイトでの電流値

図 3 に Hollow サイトで結合させたときの BDT 分子と金電極との距離との相関の Potential Energy Surface (PES)を示した. PES は次式により算出した.

$$\Delta E = E(\text{Whole molecule}) - E(\text{BDT}) - 2E(\text{Au7})$$

図 3 を見ると, 結合距離が 3.4Å と 3.6Å でエネルギーがおおよそ 6kcal/mol だけ上昇しているのが分かる. これは結合距離が 3.4Å 離れているときは, 中央に挟まれている BDT 分子がスピン分極した構造になっており, 3.6Å 離れているときは

BDT 分子が閉殻系になるためだと考えられる. つまり, 6kcal/mol のエネルギーの違いは BDT 分子のスピン分極と閉殻系でのエネルギー差に相当する.

図 4 に Hollow サイトに BDT 分子が電極に結合したときの伝導性と結合距離との相関図を示した. 図 4 を見ると分かるように, 距離が 1.8Å~3.4Å までは結合距離が長くなるにつれて電流値が小さくなっていることが分かる. 一方, 結合距離が 3.6Å と 5.0Å の時の電流値が非常に大きくなっている. 本来なら距離が長くなるにつれて電流値が小さくなるの

が理想であるが本結果はそうではない. これは, 電流値を計算する際に電極と分子の相互作用を見積もるのであるが, その際に分子系の LUMO の軌道エネルギーや金電極の HOMO の軌道エネルギーを用いて計算しているため, 結合距離が長いところではその計算方法が破綻しているからである. しかし, 結合距離が長いところでは分子と電極の相互作用は結合エネルギーを用いて計算することが可能である. そうすることで結合距離が長いところでは実質的に伝導性がゼロになる. これらに関する詳細ならびに他の結合サイトの結果は当日報告する.

## 【参考文献】

- [1] M. A. Reed et al. Science **278**, 252 (1997).