

単一分子の電子輸送におけるアンカー部位の影響  
(九大先導研) ○辻 雄太, Aleksandar Staykov, 吉澤 一成

【序】 Aviram と Ratner による単一分子デバイスの提案以降、分子エレクトロニクスの分野は急速に発展してきた。単一分子デバイスは近年限界が指摘されつつあるシリコンベースの半導体デバイスにとって代わる次世代のデバイスとして注目を集めており、その実現のために単一分子レベルでの電子輸送物性を明らかにすることは非常に重要な研究課題となっている [1]。

【方法】 近年、フロンティア軌道の位相と振幅から単一分子の電子輸送物性を定性的に予測する規則が提案されている [2,3]。効果的な電子輸送を実現するためには以下の二つの条件を満足する必要がある。(1) HOMO と LUMO の振幅が大きい原子を電極に接続しなければならない、(2) 電極に接続される 2 原子上の分子軌道係数の積の符号が HOMO と LUMO で異なっていないなければならない。この規則をベンゼンの Hückel 分子軌道に適用すると、1-4 (*para*) の接続は効果的な電子輸送が予測されるが、1-3

(*meta*) の接続では効果的な電子輸送は予測されない (図 1)。実際の単一分子の電気伝導度測定では分子に電極を直接接続することはできないため、電極と強く相互作用するアンカー部位を用いることで電極との接続箇所を規定する。よく用いられるアンカー部位はチオール (-SH) である。そこで、本研究では *para*-ベンゼンジチオール (BDT) と *meta*-BDT の Hückel 分子軌道に上の規則を適用することで、アンカー部位を含む系と含まない系での電子輸送物性の差異を調べた。

【結果及び考察】 図 2 に *para*-BDT と *meta*-BDT のフロンティア軌道のエネルギー準位図を示す。*para*-BDT は上の規則を満たしているため、アンカー部位を含まない系と同様に効果的な電子輸送が予測される。一方、*meta*-BDT では二重に縮退した非結合性分子軌道 (NBMO) が存在するため、上の規則を厳密に適用することはできない。しかし、分子内での電子の透過確率を記述する 0 次グリーン関数に基づく、電極に接続される 2 原子上の分子軌道係数の積の符号が二重に縮退した NBMO で異なっている場合、それぞれの NBMO がコンダクタンスへの寄与を打ち消し合うため、効果的な電子輸送は予測されない。したがって、*meta*-BDT に関しても、アンカー部位を含まない系と同様の結果となる。図 3 に Caroli らのモデルに基づいた Hückel 法レベルの非平衡グリーン関数法による電子の透過確率を示す。アンカー部位

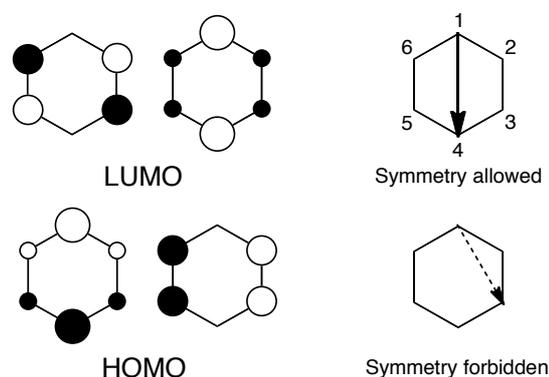


図 1. ベンゼンのフロンティア軌道および、対称許容と対称禁制な伝導経路。

を含む系と含まない系での電子輸送物性は定性的に等しく、単一分子の電子輸送におけるアンカー部位の影響はあまり大きくないと考えられる。そのため、フロンティア軌道の位相と振幅から単一分子の電子輸送物性を予測する場合、アンカー部位を含まない系のフロンティア軌道に基づいて予測を行っても問題ないということが明らかとなった。

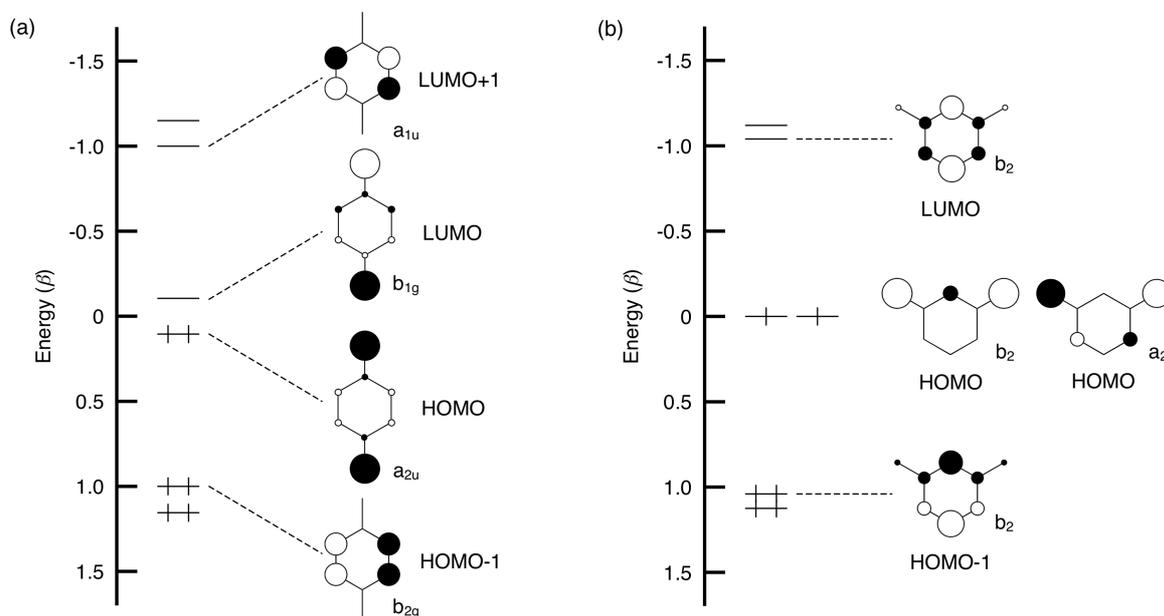


図 2. (a) *para*-BDT および (b) *meta*-BDT のフロンティア軌道のエネルギー準位図。

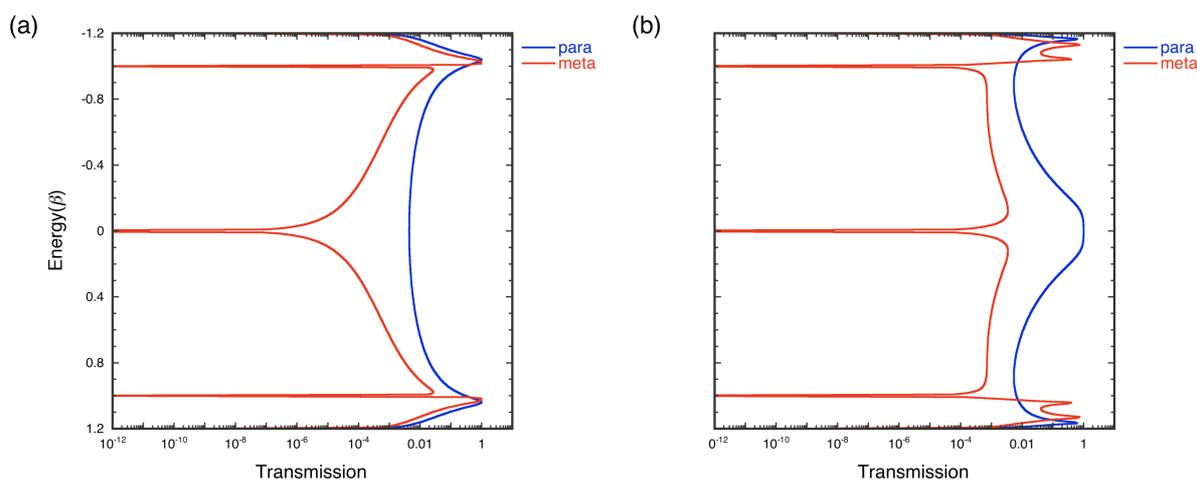


図 3. (a) アンカー部位を含まない系および (b) アンカー部位を含む系に対する Hückel 法レベルの非平衡グリーン関数法による電子の透過確率。

#### 【参考文献】

- [1] Chen, F.; Tao, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 429.
- [2] Tada, T.; Yoshizawa, K. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 1035.
- [3] Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9406.