

1C03

フロンティア軌道に基づいた分子伝導性の定性的な理解

(九大先導研¹, I²CNER²) ○辻 雄太¹, Aleksandar Staykov², 吉澤 一成^{1,2}

【緒言】 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。現在までに金電極間に架橋された *para*-ベンゼンジチオール (BDT) の分子デバイスが幅広く研究されている。本研究では *para*-BDT と *meta*-BDT の伝導挙動の違いを分子軌道論の観点から議論した。分子ワイヤーにおいて電極とのカップリングを担う硫黄アンカーの接続位置のコンダクタンスに対する影響が見積もられた。

【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[1, 2]。この規則は分子内での電子の透過確率を記述する 0 次グリーン関数の表式から導出されたものである。0 次グリーン関数をフロンティア軌道における両端の硫黄アンカー上の軌道係数 $C_{L,HOMO(LUMO)}$ ($C_{R,HOMO(LUMO)}$) と軌道エネルギー $\epsilon_{HOMO(LUMO)}$ を用いて展開すると以下ようになる。

$$\frac{C_{L,HOMO}C_{R,HOMO}^*}{E_F - \epsilon_{HOMO} \pm i\eta} + \frac{C_{L,LUMO}C_{R,LUMO}^*}{E_F - \epsilon_{LUMO} \pm i\eta} \quad (1)$$

ここでフェルミエネルギー E_F は HOMO と LUMO の中間にあると仮定されており，分母の符号が第 1 項と第 2 項で異なっていることに注意しなければならない。式(1)の 2 項が強め合い，効果的な電子輸送が起きるためには以下の 2 つの条件を満足する必要がある。(1) アンカー上の分子軌道係数の積の符号が HOMO と LUMO で異なっていなければならない，(2) HOMO と LUMO におけるアンカー上の分子軌道の振幅が大きくなければならない。この規則を BDT の Hückel 分子軌道に適用した。Hückel 法レベルの非平衡グリーン関数法 (NEGF-HMO 法) により電子の透過確率を計算し，フロンティア軌道の位相と振幅に基づいた定性的な予測と比較した。さらに，密度汎関数法 (DFT) による高精度で定量的な計算の結果と比較し，Hückel 法レベルの定性的な伝導性予測の有効性を確認した。

【結果及び考察】 図 1 に *para*-BDT と *meta*-BDT のフロンティア軌道を示す。*para*-BDT は規則を満たしているため，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

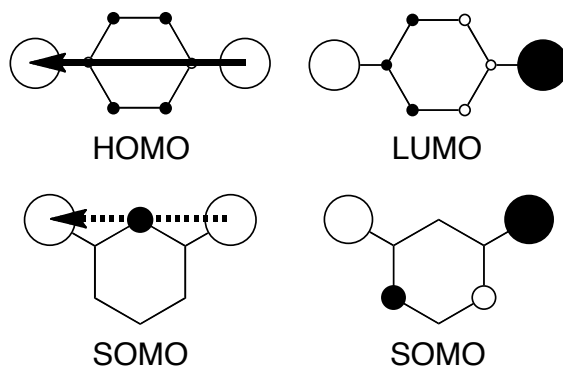


図 1. *para*-BDT および *meta*-BDT のフロンティア軌道.

SOMO が存在するため、規則をそのまま適用することはできない。そこで、0次グリーン関数を以下のように SOMO で展開し、縮退系に対する規則を改めて導出する。

$$\frac{C_{L,SOMO1}C_{R,SOMO1}^*}{E_F - \epsilon_{SOMO1} \pm i\eta} + \frac{C_{L,SOMO2}C_{R,SOMO2}^*}{E_F - \epsilon_{SOMO2} \pm i\eta} \quad (2)$$

ここで分母の符号は式(1)の場合とは異なり、第1項と第2項で同じであるため、効果的な電子輸送が起きるための条件は以下のように修正される。(1) アンカー上の分子軌道係数の積の符号が二重に縮退した SOMO で同じでなければならない、(2) 二重に縮退した SOMO におけるアンカー上の分子軌道の振幅が大きくなければならない[3,4]。この規則を *meta*-BDT の Hückel 分子軌道に適用すると条件(1)が満たされていないため、効果的な電子輸送は予測されない。図2に NEGF-HMO 法による電子の透過確率を示す。フェルミ準位 ($E=0$) 近傍で *meta* 体の透過確率は *para* 体のそれに比べて極めて小さく、フロンティア軌道の位相と振幅に基づいた電子輸送物性の定性的な予測とよく一致していることが分かる。図3に NEGF-DFT 法による電子の透過確率を示す。フェルミ準位近傍で *para* 体の透過確率は *meta* 体のそれに比べて5倍程度大きく、Hückel 法レベルの結果と定性的によく一致している。フロンティア軌道の位相と振幅から分子ワイヤーの電子輸送物性の予測ができることは分子デバイス設計において大変有用な知見を与える。

【参考文献】

- [1] Tada, T.; Yoshizawa, K. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 1035.
- [2] Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9406.
- [3] Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5955.
- [4] Taniguchi, M.; Tsutsui, M.; Mogi, R.; Sugawara, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, ASAP.

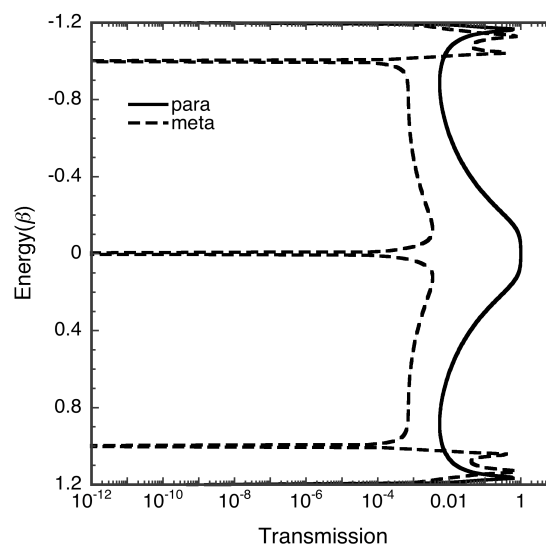


図2. *para*-BDT および *meta*-BDT に対する NEGF-HMO 法による電子の透過確率。

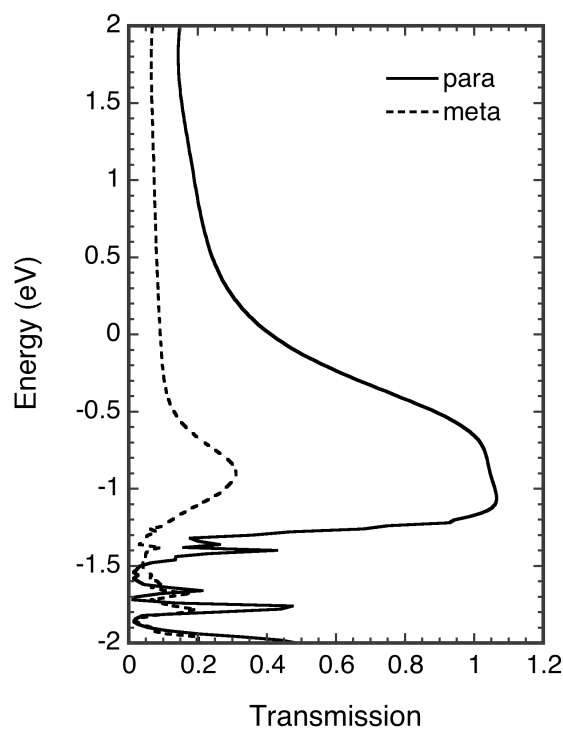


図3. *para*-BDT および *meta*-BDT に対する NEGF-DFT 法による電子の透過確率。