

π スタック系を用いた新規な分子ダイオードの提案(九大先導研¹, I²CNER²) 辻雄太¹, Aleksandar Staykov², 吉澤一成^{1,2}A Proposal of a Novel Molecular Diode Using a π -Stacked System(IMCE Kyushu Univ.¹, I²CNER²) Yuta Tsuji¹, Aleksandar Staykov², Kazunari Yoshizawa^{1,2}

【序】 π スタック系の電気伝導物性は DNA や有機伝導体などの系において幅広く調べられている。最近では単一分子レベルでの π スタック系の電気伝導計測が可能となっている[1,2]。単一分子レベルでの電気伝導物性を明らかにすることは、単一分子デバイスの実現のために非常に重要である。これまでに有機エレクトロニクス分野において、電荷移動錯体や多環芳香族炭化水素などの π スタック系の電気伝導物性が数多く調べられている。特に、電荷移動錯体における電気伝導物性に関しては、分子性金属や有機超伝導体などの興味深い物性が報告されている。本研究では、Aviram と Ratner により提案された分子ダイオード[3]の概念をもとに π スタック系を用いた新規な分子ダイオードを設計し、その電気伝導物性を第一原理計算により解析した。

【計算方法】図 1(a)に本研究で提案した分子ダイオードであるシクロファン型キノヒドロン分子の構造を示す。Aviram と Ratner により提案された分子ダイオードではドナーとアクセプターがそれぞれ σ 結合によって連結された構造を持っていたが、本研究で提案

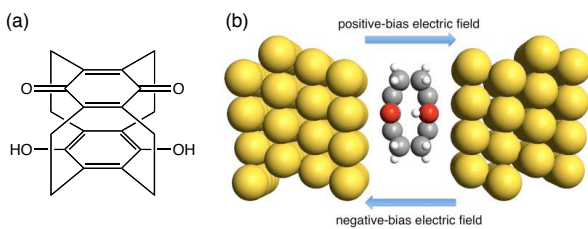


図 1. (a) シクロファン型キノヒドロン分子の構造および (b) 電極に挟まれた分子の構造.

する分子ダイオードはドナーであるヒドロキノンとアクセプターであるベンゾキノンがシクロファン構造を有し、 σ 結合および π スタック相互作用により結合した構造を持っている。この分子は Staab ら[4]によって既に合成されているが、その電気伝導物性については未だ調べられていない。図 1(b)にシクロファン型キノヒドロン分子が金電極間に挟まれた構造を示す。このような構造における電気伝導特性の計算では、非平衡グリーン関数法(NEGF 法)および密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理的アプローチ(NEGF-DFT 法)が一般的である。本研究では、NEGF-DFT 法によって半無限の 2 つの電極間に挟まれたナノスケール構造体の第一原理電気伝導計算が可能な ATK プログラムを用いて計算を行った。交換相関汎関数として GGA-PBE を採用し、基底関数には Double- ζ Polarized (DZP)を用いた。

【結果と考察】図 2 にキノヒドロン分子の π スタック方向の電流-電圧特性を示す。キノヒドロン分子の π スタック方向の伝導において整流特性が得られた[5]。Aviram と Ratner による分子ダイオードでは分子面内での電子移動における整流作用が提案されていたが、本研究により分子面に垂直な π スタック方向にも整流特性が発現するということが明らかとなった。整流比は 0.8 V において 2.4 であり、分子面内での電子移動を利用した分子ダイオードと同程度で

あった。図2において、正のバイアスは左側がドレイン電極で右側がソース電極である場合に相当する。従って、ドナーからアクセプターの方には電子移動が起こりやすいがその逆方向には起こりにくい。Aviram と Ratner による分子ダイオードでは電子移動の方向はアクセプターからドナーの方向に起こりやすいとされていた。それは Aviram と Ratner がホッピング機構による電子移動を仮定していたためであり、実際の単分子接合ではバリスティック伝導が支配的である。

図3には印加バイアスに対する、各 MPSH 固有値(有効ポテンシャル下にある分子のエネルギー準位)の変化を示す。破線は電極のバイス窓を表しており、電子輸送が起きるためには分子のエネルギー準位がこの中に含まれる必要がある。正バイアスでは LUMO 準位が含まれるが、負バイアスでは含まれていない。従って、図2に示した整流特性は主に LUMO 準位の正負のバイアスに対する応答の違いによると考えられる。

π スタック系の整流特性を単一分子レベルで示したのは本研究が初めてであり、今後の高機能な単一分子デバイスの設計において大変有用な知見を与える。当日は、更に系を多層シクロファンに拡張した場合の結果についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Schneebeli, S. T.; Kamenetska, M.; Cheng, Z.; Skouta, R.; Friesner, R. A.; Venkataraman, L.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2136.
- [2] Kiguchi, M.; Takahashi, T.; Takahashi, Y.; Yamauchi, Y.; Murase, T.; Fujita, M.; Tada, T.; Watanabe, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5708.
- [3] Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- [4] Staab, H. A.; Schwendemann, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 374.
- [5] Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2575.

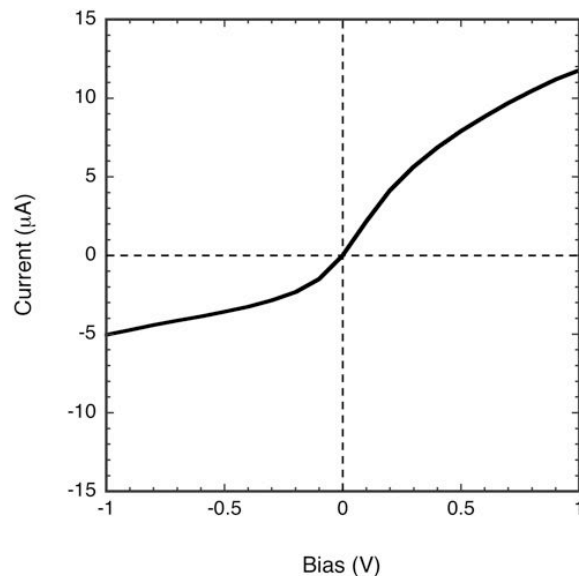


図2. キンヒドロン分子の π スタック方向の電流-電圧特性.

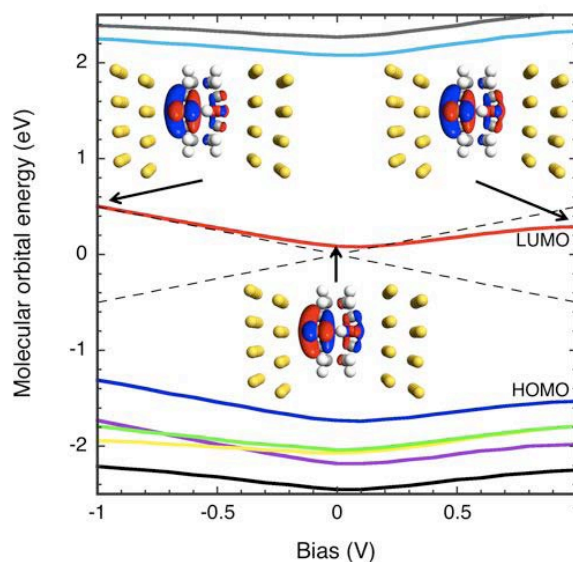


図3. 印加バイアスに対する、各 MPSH 固有値の変化および、0.0, 1.0, および-1.0 V における LUMO の分布.