

4P091

量子輸送現象におけるシアニドおよびイソシアニドの アンカーとしての影響

(九大先導研) 古賀 惇也, 辻 雄太, 吉澤 一成

Orbital Control of Single-Molecule Conductance Perturbed by π -accepting Anchor Groups: Cyanide and Isocyanide

(IMCE Kyushu Univ.) Junya Koga, Yuta Tsuji, and Kazunari Yoshizawa

【序】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いる[1]。単一分子デバイスにおいて非常に重要な要素としてアンカー部位がある。アンカー部位は、単一分子を電極と接合させる役割を担い、この部位が電子輸送物性に与える影響は大きい。代表的なアンカー部位として、金と強く相互作用するチオール基 (-SH) が広く採用されてきた。しかし、吸着構造の変動性に関する問題などが指摘され、他の官能基を用いた研究が近年のトレンドとなっている[2]。本研究では、強力な電子吸引基であるシアニド (-CN) およびイソシアニド (-NC) をアンカー部位として用いた場合の単一分子の電気伝導度特性をヒュッケル法および密度汎関数法レベルの非平衡グリーン関数法を用いて理論的に検討し、これらのアンカー部位が電子輸送物性に与える影響を分子軌道の観点から明らかにすることを目的としている。

【計算方法】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[3]。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) 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 で異なっていなければならない。アンカー部位としてチオール基を用いた場合においても同様の予測が有効であることが報告されている[4]。

本研究では、図1に示した4つの分子に対し解析を行った。まず、これらの分子のヒュッケル分子軌道に上の規則を適用し、それぞれの電子輸送について定性的予測を行った。続いて、ヒュッケル法と非平衡 Green 関数法を組み合わせた NEGF-HMO 法を用いた電気伝導の計算を行い、定性的予測との比較を行った。定量的な解析として、密度汎関数理論と非平衡 Green 関数法を組み合わせた NEGF-DFT 法を用いた計算を行い、定性的予測との比較を行った。

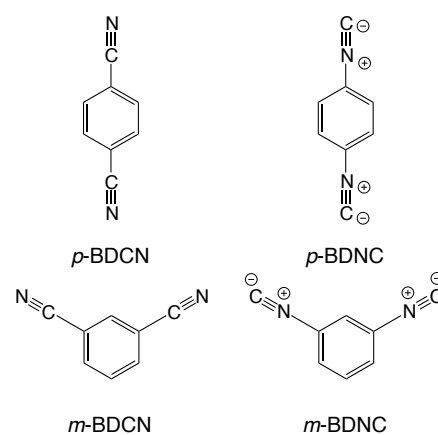


図 1. 計算モデル

【結果と考察】

図2にBDCNのパラ体とメタ体のヒュッケル法で計算したフロンティア軌道を示す。上述の規則をこれらの軌道に適用するとパラ体ではHOMOとLUMOのコンダクタンスへの寄与は互いに強め合うもので、メタ体では打ち消し合うものであることが分かる。従って、パラ体はメタ体に比べ高いコンダクタンスを持つと予測できた。これは、BDNCの場合でも同様であった。

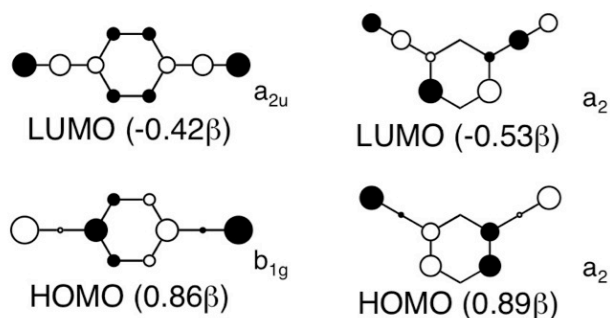


図 2. BDCN のフロンティア分子軌道

図3にBDCNのパラ体とメタ体に対し、NEGF-HMO法およびNEGF-DFT法で計算した電子の透過確率を示す。図3(a)では、フェルミエネルギーの位置 ($E = 0$) で、メタ体の透過確率が0へと落ち込んでいることが分かる。また、図3(b)においても、フェルミエネルギー近傍にて透過確率はパラ体の方がメタ体に比べ、大きい値を示した。同様の結果が、BDNCの場合においても得られた。これらの結果はヒュッケル分子軌道を用いた定性的予測とよく一致する。フロンティア軌道の位相と振幅を用いた定性的なコンダクタンスの予測が、シアニドおよびイソシアニドをアンカー部位として用いた場合においても有効であることが明らかとなった[5]。

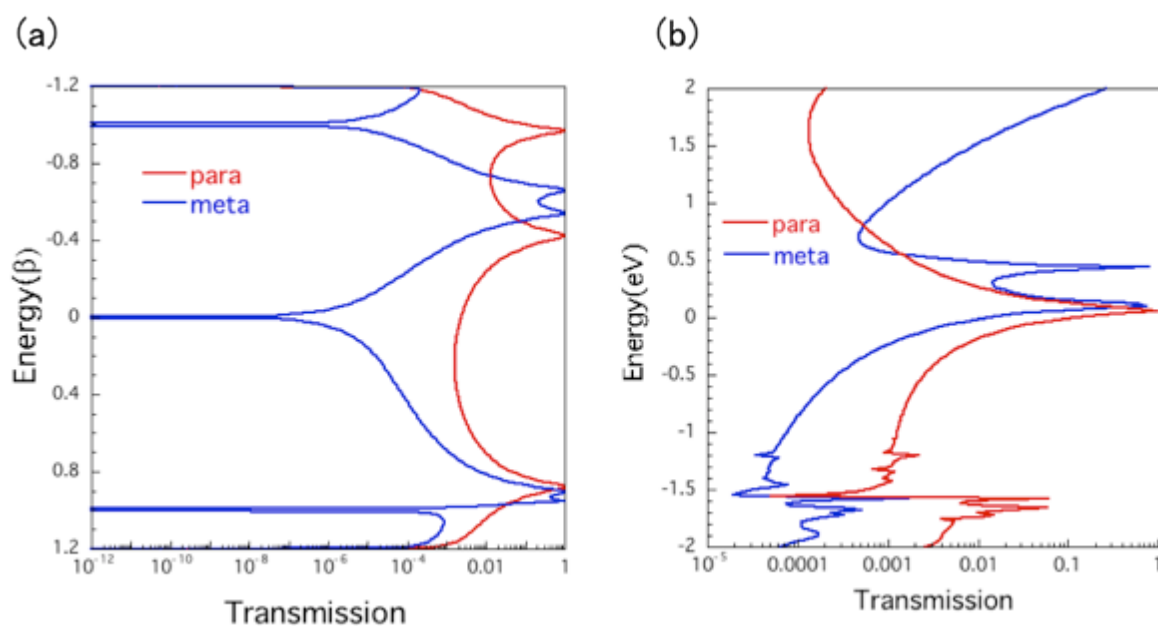


図 3. (a) NEGF-HMO 法および (b) NEGF-DFT 法により求めた電子の透過確率

- [1] Chen, F.; Tao, N. *J. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 429.
- [2] Li, Z.; Borguet, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 63.
- [3] Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9406.
- [4] Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5955.
- [5] Koga, J.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C*, under revision.