

芳香族炭化水素への酸素吸着と電気伝導への影響

(阪大院理) 木下啓二、川上貴資、吉村翔平、北河康隆、山中秀介、奥村光隆

Electronic conductivity of aromatic hydrocarbons can be affected
by adsorbing triplet oxygen molecule.(Graduate School of Science, Osaka University) Keiji Kinoshita, Takashi Kawakami,
Shohei Yoshimura, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】半導体デバイスは微細化によりその集積度を向上させることで性能向上やコストダウンなどを実現してきた。現在では 20nm ほどの線幅を持つデバイスも登場している。しかし、これ以上の微細化ではこれまで想定されていなかった問題が顕著に表れる。トンネル効果によるリーク電流や界面散乱による電気抵抗の急激な増加などである。こうした問題から新材料によるデバイスの実現が期待されており、分子デバイスが候補の一つである。

分子デバイス材料として多環芳香族炭化水素が注目されており、電気伝導性、光吸収などの特性において非局在化した π 電子が重要な役割を担う。分子をデバイスに応用するにはこうした特性を制御することが重要であるが化学修飾による制御も盛んに研究されている。分子デバイスを実現する上で、こうした機構を解明することは非常に重要である。本研究は zethrene 分子に着目し電気伝導特性を理論的に解析することを目的とした。また、我々のこれまでの研究で、zethrene 分子が酸素分子を化学吸着する可能性を示している[1,2]。これにより電気伝導性がどう影響されるかを調べた。

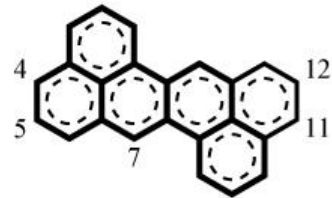


Fig.1. zethrene 分子と置換および吸着位置。HOMO は 4,11 位に大きな成分を持つ。

【モデル】 zethrene 分子の水素（4,11 位および 5,12 位）を thiol 置換し、電極に接続したモデルを用いて電気伝導度を計算した。thiol 置換は 4,11 位および 5,12 位置換の 2 通りを考えた。電極には Au_7 クラスタを用い、水素を外した thiol の S 原子を hollow サイトへ接続した。

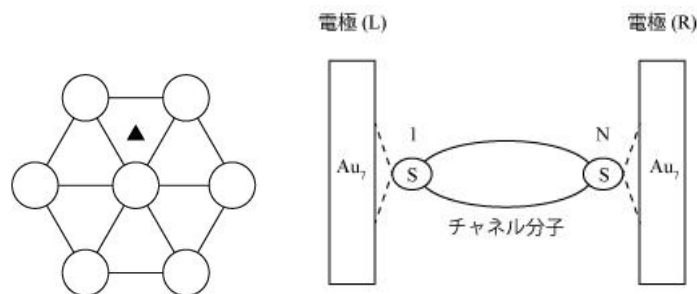


Fig.2.左は平面状の構造を持つ Au_7 クラスタと接続サイト (▲) を示した。Thiol 置換した zethrene を右のように電極に接続することで、分子デバイスのモデルとした。

【計算】まず、UB3LYP/6-31G**を用いて zethrene dithiol の構造最適化を行った。次に S-H の H を外して金電極に取り付けた。S-H 間距離は 4,11-および 5,12-zethrene dithiol でそれぞれ 2.7Å、2.4Å であった。開殻系に拡張した Green 関数法[3]を用いてこのモデルの電気伝導度を計算した。次に 7 位に基底状態の三重項酸素分子を吸着 (Fig.3) させ、電気伝導度の変化を求めた。酸素が吸着した状態では酸素上、および zethrene 上にスピン分極が起こるためこの手法を用いることが不可欠である。これらと比較することで酸素分子の吸着が zethrene 分子の電気伝導に与える影響を調べた。

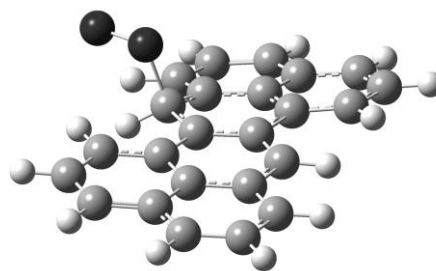


Fig.3. zethrene の 7 位に酸素分子が吸着した状態。吸熱的に吸着し superoxo 状の構造になる。反応熱は 4,11-zethrene で 12.51kcal/mol、5,12-zethrene で 13.28kcal/mol である。7 位の炭素原子が sp^3 混成になるため平面状だった zethrene 分子は折れ曲がる形になる。

【結果・考察】単分子の電気伝導には結合の強さを表すパラメータ γ 値が大きく寄与する。用いた 4 つのモデルの γ 値および 1V における電流値を Table1 に示す。4,11-zethrene dithiol では左右の電極双方との相互作用において α 軌道の γ 値が大きな値を持っており、電流値も大きな値を示している。一方 β 軌道は右側の電極との相互作用が弱く、電流は著しく低下している。5,12-位を置換したモデルでは α 、 β ともに右側の電極との相互作用が弱く、 $\sim 10^{-5}$ 程度の電流しか流れない。これは HOMO が 4,11 位に大きな成分を持つためだと考えられる。酸素を 7 位に吸着させた場合は 4,11-zethrene dithiol においては大幅な γ 値、電流値の現象が見られた。一方、5,12-zethrene dithiol では若干上昇した。その他、軌道の重なり等の詳細な解析については当日報告する。以上の結果から 4,11-zethrene dithiol は酸素の吸着に対する電流値の変化の幅が大きく、on-off の切り替えスイッチとして応用できると期待できる。

Table 1 α および β 軌道の γ 値と I_{ζ} における電流値。

	4,11-		5,12-		4,11- (with O ₂)		5,12- (with O ₂)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
$\gamma_{LI,\sigma}$ /eV	0.051	0.024	0.027	0.030	0.006	0.001	0.254	0.083
$\gamma_{NR,\sigma}$ /eV	0.044	0.009	0.005	0.005	0.168	0.072	0.031	0.013
I /nV	2.6×10^{-2}	3.2×10^{-4}	2.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}	1.5×10^{-4}	7.8×10^{-7}	1.8×10^{-3}	5.7×10^{-5}

参考文献

- [1] Keiji Kinoshita, Toru Saito, Akira Ito, Takashi Kawakami, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura, Polyhedron, 30 (2011) 3249.
- [2] K. Kinoshita, T. Kawakami, S. Yoshimura, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, Mol. Phys., submitted.
- [3] Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 84 (2011) 366.