

ポリアセンの開殻性と単分子伝導性の相関 についての理論的研究

(阪大院基礎工*, 筑大院数理**, 阪大院理***)

○竹林拓*, 北河康隆*, 重田育照**, 奥村光隆***, 中野雅由*

Theoretical study on correlations between a diradical character and a single-molecule conductivity of polyacenes

(Graduate school of engineering science, Osaka Univ*, Graduate School of pure and applied sciences, Tsukuba Univ**, Graduate school of science, Osaka Univ***)

○Taku Takebayashi*, Yasutaka Kitagawa*, Yasuteru Shigeta**, Mitsutaka Okumura***, Masayoshi Nakano*

【序】近年、トップダウン的なアプローチによるシリコン微細加工技術の加工限界が予測され、ボトムアップ的な手法による単分子の電気伝導性に注目が集まっている。これは、Ratnerらにより1974年に提唱された伝導体の役割を果たす単分子の理論の流れを受けた研究であり[1]、ナノスケールでのデバイス構築に主眼を置いている。実験技術の向上により単分子の電気伝導の測定が盛んに行われるようになってきているが、実験制御の困難さから理論研究によるアプローチが必要となっている。我々はこれまで、弾性散乱 Green 関数法を用いて、遷移金属含有人工 DNA 塩基対や金属錯体の電気伝導性の計算を行い、遷移金属のスピン状態を変化させることによる伝導性の影響を研究してきた[2,3]。一方、最近、励起エネルギーや遷移プロパティおよび光学応答量が一重項開殻性の指標であるジラジカル因子 (y) と強い相関を示すことが明らかにされた[4]。本研究では、一重項開殻性を示すことが予測されている一次元縮環炭化水素であるポリアセンをモデル系とし、その伝導性のジラジカル因子依存性や外部性電場依存性を検討した。

【理論計算】対象系として、両端にチオール基をもつポリアセンと金クラスター極板からなる系を考慮した(Fig.1)。ポリアセンは平面構造をもつモデルとし、RB3LYP/6-31G*で構造最適化した。金クラスターとの結合様式は金(1 1 1)表面の bridge site を考え、Au-S 間距離は 2.39Å、Au-Au 間距離は 2.88Å に固定した。電子状態計算は LC-UBLYP 法を用い、基底関数として 6-31G*(C,H), 6-31+G*(S), LANL2DZ(Au)を採用した。ポリアセンは六員環数が 3, 6, 9, 12 のものを対象とし、それぞれのジラジカル因子 y は最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数より求めた。また、伝導性を議論するための方法としては、Mujica や Luo らによる Site-overlap を用いた方法[5,6]を開

殻系に拡張した中西らによる方法[2]を採用し、伝導に寄与する準位として HOMO-9 から LUMO+9 までの準位を考慮した。以上の手法を用いることで、六員環数の変化つまり開殻性による伝導性の違い及びその原因を考察した。

【結果と考察】ポリアセン誘導体のジラジカル因子の鎖長依存性は六員環数を増やすにつれ、開殻性は上昇した(Fig. 2)。これはポリアセンが、鎖長を伸ばしていくのに伴い、短軸方向にスピン分極を起こし、HOMO-LUMO gap が減少することが原因と考えられる。また、各六員環数における I - V 特性を見ると、鎖長を伸ばすにつれ透過確率が減少し、それにより電流値は小さくなった。一般的に分子内の電子の透過確率 T は $T \propto \exp(-\beta R)$ に従う形で極板間距離 R に依存して減衰することが知られている[7]。これを対象系に対して適用し、 β の値を算出すると $\beta = 0.67$ となり、これは他の π 共役系と近い値をとった(Fig. 3)[8]。透過確率 T は分子の末端サイトと各サイトとの site-overlap を分子に、金属極板のフェルミエネルギーと各軌道エネルギーとの差を分母にとる式によって定義されている。ポリアセンのフェルミエネルギーと軌道エネルギーとの差は鎖長を伸ばしていくにつれ、小さくなっていくが、それ以上に鎖長を伸ばすことによる site-overlap の減衰が大きく影響しており、これが透過確率の鎖長増大による減衰に支配的に影響していることが分かった。これらの変化の原因の詳細や外部静電場依存性、開殻性との関係については当日報告する。

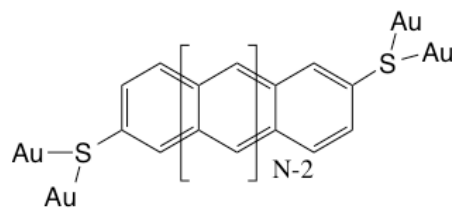


Fig. 1 対象系

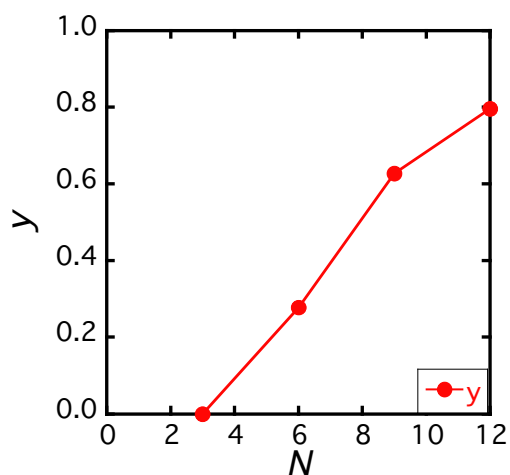


Fig. 2 y の鎖長依存性

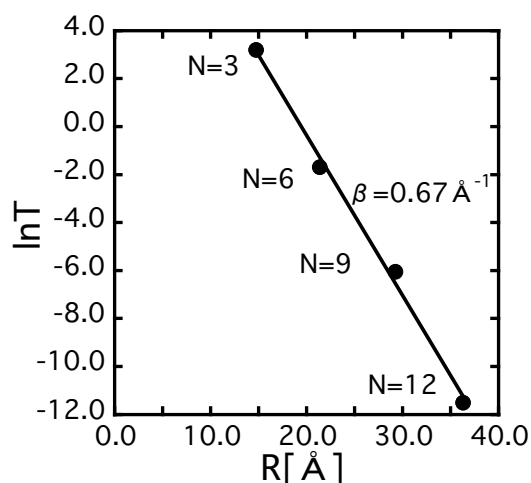


Fig. 3 透過確率 T の鎖長依存性

【文献】 [1] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974). [2] Y. Nakanishi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 366 (2011). [3] Y. Kitagawa et al., *Dalton. Trans.* **42**, 16200 (2013). [4] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [5] V. Mujica et al., *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994). [6] Y. Luo et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 10283 (2002). [7] B. A. Salomon et al., *Adv. Mater.* **15**, 22 (2003). [8] D. Walter et al., *Chem. Phys.* **299**, 139 (2004).