

4E14

単分子伝導に対するスピン分極とアンカー部位の効果に関する理論研究
(*阪大院基礎工, †筑波大院数理, ‡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 of the effects of spin-polarization and anchor position
on single-molecular conductivity

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, †Graduate School of
Pure and Applied Science, University of Tsukuba, ‡Graduate School of Engineering
Science, Osaka University)○Taku Takebayashi*, Yasutaka Kitagawa*,
Yasuteru Shigeta†, Mitsutaka Okumura‡, Masayoshi Nakano*

[序] シリコンデバイスのナノ微細加工に限界が示唆されて以来、将来のナノエレクトロニクスを担う候補として単分子伝導が非常に注目されている。また、測定技術の向上により単分子伝導度の測定が可能となり、その成果が多数報告されつつある。一方で、そのメカニズムには未だ不明な点が多く、詳細な解明のための理論研究が必要となっている。我々のグループではこれまで、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理論研究を行い、特に遷移金属のスピン状態の変化による伝導性の影響を研究してきた[1,2]。他方、我々は分子の一重項開殻性を基にした新奇光機能物質の研究も行っており、従来の閉殻系を遥かに凌駕する非線形光学物性を示すことを明らかにしてきた[3]。そこで本研究では、一重項開殻性が単分子の電気伝導性に与える効果、すなわち、開殻性に起因するスピン分極が単分子電気伝導特性へどのように影響を与えるかに着目した。さらに、スピン分極と電極（アンカー）位置、そして伝導性との関係も検証した。

[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電極からなる二つの系(Trans-type, Cis-type)を考慮した(Fig. 1)。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 RB3LYP/6-31G*で構造最適化した。金電極との結合は金(111)表面との bridge site を仮定し、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。開殻性の指標であるジラジカル因子 y は最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数より求めた。伝導性は上記 DFT 計算により得られた Kohn-Sham 軌道ならびに軌道エネルギーを用い求めたが、その際、Mujica や Luo らによる Site-overlap を用いた方法[4,5]を、開殻系に拡張した中西らによる方法[2]を採用した。

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。さらに、これらのモデルに約 1.0×10^9 V/m 程度の外部電場 (F) を与えることにより、

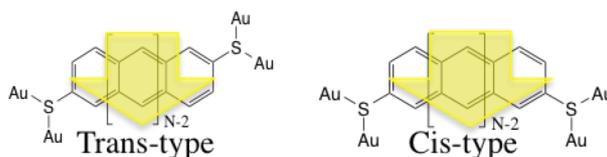


Fig. 1 モデル系(矢印は外場印可方向)

外場に対するスピン分極の影響を考察した。

[結果と考察] ポリアセン単体のジラジカル因子 (γ) は六員環数 (N) を増やすにつれ上昇した(Fig. 2)。これは、ポリアセンの鎖長が伸びるにつれ HOMO-LUMO gap が減少し、短軸方向にスピン分極を起こすことが原因であると推測される(Fig. 3)。

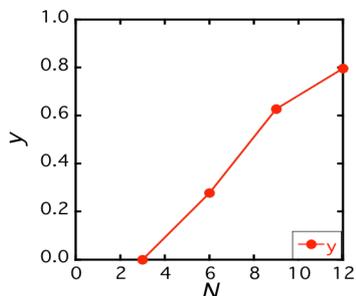


Fig. 2 ジラジカル因子 γ

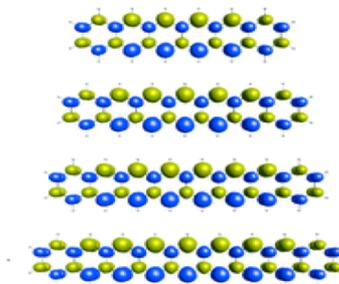


Fig. 3 スピン分極

次に、各ポリアセンに電極をつけて伝導性を計算した。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[6]。これを対象系に対して適用すると、*trans-type* では $\beta=0.68$ となり、*cis-type* では $\beta=0.20$ となった。また、*trans/cis-type* における外部電場による伝導性の変化を調べたところ、*trans-type* では $\beta=0.48$ に、*cis-type* では $\beta=0.18$ となり、*trans-type* は *cis-type* に比べて外場に対する応答が大きいことが明らかになった。これらを分子軌道の観点から考察すると、*trans-type* ではポリアセンのスピン分極により、左右両末端サイトに局在していた電子分布が、外場により非局在化する傾向にあるのに対し、*cis-type* ではもともと非局在した電子分布を持つため、外場による影響が小さいためと考えられる(Fig. 4)。これらの結果は、ポリアセンの単分子電気伝導の外場制御の可能性を示唆するものと考えられる。

Table 1 減衰定数 $\beta/\text{\AA}^{-1}$

	$F = 0.0$ a.u.	$F = 0.002$ a.u.
<i>trans-type</i>	0.68	0.48
<i>cis-type</i>	0.20	0.18

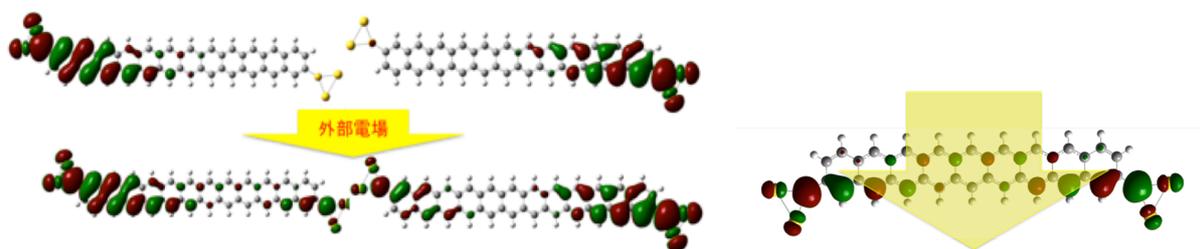


Fig. 4 *Trans-type* (左) および *Cis-type* (右) の伝導に寄与する分子軌道

References: [1] Y. Nakanishi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 366 (2011). [2] Y. Kitagawa et al., *Dalton. Trans.* **42**, 16200 (2013). [3] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [4] V. Mujica et al., *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994). [5] Y. Luo et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 10283 (2002). [6] B. A. Salomonnet et al., *Adv. Mater.* **15**, 22 (2003).