

分子ワイヤを介した非弾性電子トンネリングに関する理論的研究

(新日鐵住金・先端研) ○松崎洋市

Theoretical study on the inelastic electron tunnelling mediated by molecular wire

(NSSMC) ○Yoichi Matsuzaki

【序】ドナー/ブリッジ/アクセプター系の長距離電子移動において、トンネル電子がブリッジの格子振動を引き起こし、それにより電子移動速度が変化する現象を非弾性電子トンネリングと呼ぶ。この現象は、非弾性電子トンネリング分光法として表面分光等に利用される他、生命現象における量子効果のひとつとして注目される嗅覚のテューリン理論の核心でもある[1]。また、明確な単一構造を持つ分子系としては、最近、ZnP-COPV1-C₆₀ (図1) 等においてマーカス逆転領域での電荷再結合反応の顕著な加速が観測されており、その一因として非弾性電子トンネリングの寄与が提案されている[2]。非弾性効果の確証が得られれば、常温駆動する単分子エレクトロニクス素子等への展開が期待される。本研究では、COPVの電子-格子結合を考慮した量子化学計算により、ZnP-COPV1-C₆₀のトンネリング電子移動における非弾性効果の寄与を定量的に評価するとともに、振動励起の選択則など、発現メカニズムの検討を行う。

【理論】黄金則によると、分子内電子移動反応の速度定数は(1)式で表わされる。

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\kappa} |\langle i;0|T|f;\kappa\rangle|^2 \rho_{\text{FC}}(i;0 \rightarrow f;\kappa) \quad (1)$$

T は電子移動演算子、 i, f は全電子系の始状態と終状態、 κ はブリッジの格子振動の終状態であり、ここでは簡単のため、始状態においてブリッジは零点振動状態とした。 ρ_{FC} はドナー・アクセプター部分系のFranck-Condonの重み付き状態密度である。(1)式において、 $\kappa=0$ の項は弾性トンネリング、 κ として振動量子が1つ以上励起された項は非弾性トンネリングに相当する。本研究では、ZnP-COPV1-C₆₀の電荷再結合反応を、以下の理論的枠組に則して解析する。

(i)ドナーとアクセプターの直接相互作用 (through space) は無視できるとし、超交換機構 (through bond) に則して、始状態 $i(\text{D}^+\text{B}\text{A}^-)$ → 中間状態 $p(\text{DB}^+\text{A}^-)$ → 終状態 $f(\text{DBA})$ の遷移と捉える ($\text{D}^+\text{B}^-\text{A}$ は高エネルギーのため中間状態から除外)。超交換機構の T は、 $T = \text{VGV}$ (G はブリッジのグリーン関数) である。

(ii)ブリッジのハミルトニアンにおいて電子-格子結合 $W = (\partial H / \partial Q)_i Q$ を摂動とみなし、対応するグリーン関数の展開： $G = G_0 + G_0 W G_0 + \dots$ を用いる。

以上のもとで、弾性トンネリングの電子移動積分には W の零次項が寄与し、

$$\langle i;0|T|f;0\rangle \cong \langle i;0|V G_0 V|f;0\rangle = \frac{V_{ip} V_{pf}}{E_{iun} - E_{p;0}} \equiv T^{ela} \quad (2)$$

非弾性トンネリングのうち $\kappa = 1_a$ (モード a の1量子励起) の電子移動積分には W の1次項が寄与する[3]。

$$\langle i;0|T|f;1_a\rangle \cong \langle i;0|VG_0WG_0V|f;1_a\rangle = T^{ela} \frac{\langle p|\partial H/\partial Q_a|p\rangle_i \langle 0|Q_a|1_a\rangle}{E_{tun} - E_{p;0} - \hbar\omega_a} \equiv T_1^{inela}(a) \quad (3)$$

さらに、2量子以上が励起する遷移は2次以上の項で記述される。(3)式より、中間状態が一つの場合には、励起される振動は全対称モードであることがわかる。

【計算方法と結果】 Q_a はブリッジに局在化したモードであるため、(3)式中の電子-格子結合は、 $\langle p|\partial H/\partial Q_a|p\rangle_i \cong \langle B^+|\partial H/\partial Q_a|B^+\rangle_B$ の様に COPV 単体に帰着する。そこでまず、簡単な計算によって $T_1^{inela}(a)/T^{ela}$ を求め、非弾性トンネリングに関わる振動モードを予測した。基底状態の構造最適化は CAM-B3LYP/6-31G(d)、電子-格子結合の計算は CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ で行った。トンネリングエネルギー E_{tun} は $E_{i;0}$ に等しいと仮定し、さらに、 $E_{i;0} - E_{p;0} \cong \varepsilon_{HO}^B - \varepsilon_{HO}^D$ と近似した (ε_{HO}^B 、 ε_{HO}^D はブリッジ及びドナーの HOMO エネルギー)。計算の結果 (図 2)、 T_1^{inela} への寄与は振動数 1705 cm^{-1} の全対称面内モードが最大であることがわかった。この振動モードは基底状態からイオン化状態への分子構造変化と良く一致している。ただし、(1)式から明らかな様に、重要なモードを特定するためには ρ_{FC} も考慮する必要がある、また、非弾性効果による反応速度の増大はこの因子によるところが大きい。そこで次は、 ρ_{FC} を古典近似及び量子力学的に評価するとともに、透熱基底による V_{ip} や V_{pf} の計算から反応速度定数を求め、実験との直接的な比較を行う。それらの検討結果は当日報告する予定である。

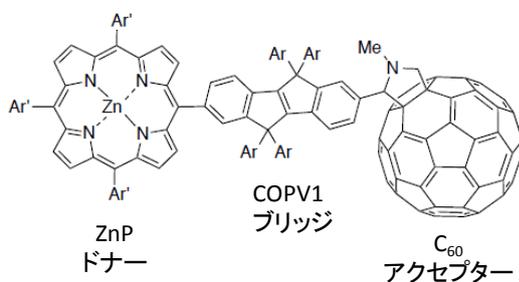


図 1 ZnP-COPV1-C₆₀ の分子構造

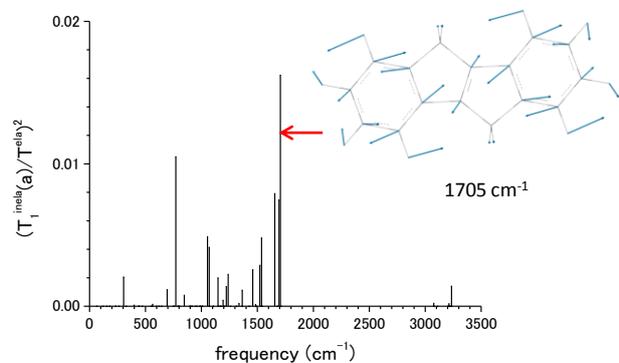


図 2 各基準振動の非弾性トンネリング積分

【参考文献】

- [1] J. C. Brookes, F. Hartoutsiou, A. P. Horsfield, A. M. Stoneham, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 038101 (2007).
- [2] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, *Nature. Chem.* **6**, 899 (2014).
- [3] S. S. Skourtis, D. H. Waldeck, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15511 (2004).