

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（2）

新日鐵住金先端研

○松崎洋市

Theoretical Study on Inelastic Electron Tunneling through Molecular Wire

○Yoichi Matsuzaki

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation,
Japan

【 Abstract 】 Contributions of inelastic channels to the electron tunneling in donor-bridge(wire)-acceptor systems, ZnP-COPV n -C $_{60}$, have been theoretically investigated. The golden-rule rate constants were evaluated on the basis of the quantum chemical calculations of vibronic couplings and Franck-Condon weighted density of states. We show that the rigid COPV bridge does not have any advantage over the flexible OPV bridge regarding the strength of vibronic coupling, and hence, the contribution of inelastic channels. We found that the inelastic/elastic ratio of rate constants amounts to 0.3-0.4 in these systems. This quantity dramatically increases along with decreasing solvent reorganization energy (λ_s) when the intramolecular vibrations of donor and acceptor are classical, while the quantum nature of high-frequency vibrations reduces the influence of λ_s .

【序】 DBA系（D:ドナー、B:ブリッジ、A:アクセプター）のトンネリング電子移動において、トンネル電子からブリッジ格子振動へのエネルギー移動が伴う場合を非弾性電子トンネリングと呼ぶ。格子振動の励起エネルギー分だけ終状態のポテンシャル面が底上げされるため、マーカスの逆転領域に位置する電子移動反応は非弾性効果により加速される。表面分光法への応用の他、嗅覚の『振動説』では、本効果を利用した振動数による匂い分子の識別が提案されている[1]。嗅覚受容体の分子構造は未だ不明であるが、明確な単一分子構造を持つDBA系として、ZnP（ドナー）とC $_{60}$ （アクセプター）を剛直なCOPV n （Fig. 1）で架橋した超分子が注目されている[2]。柔軟なOPV n （Fig. 1）の場合と比較して、逆転領域に位置する電荷再結合反応が著しく加速されており、その一因としてCOPV n に特異的な振電相互作用による非弾性効果が示唆されている[2]。これまで、DBA系の非弾性電子トンネリングに関する理論研究は、嗅覚の振動説[1]や電子移動経路の量子干渉[3]との関連で報告されているが、いずれも推定された物理パラメータに基づくものであった。本研究では、上記のZnP-COPV n -C $_{60}$ を題材に、量子化学計算を用いて電子移動反応における非弾性電子トンネリングの寄与を定量的に評価する。

【計算方法】 電子移動反応の速度定数について、黄金則の枠組みで、トンネル電子とブリッジ格子振動のカップリングを考慮する。

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

i, f は電子系の始状態D $^+$ BA $^-$ と終状態DBA、 κ ($= 0, 1, 2, \dots$)はブリッジ格子振動の終状態、 ρ はドナー、アクセプター、溶媒系のFranck-Condonの重み付き状態密度である。 $m(\text{DB}^+\text{A}^-)$ を中間状態とする超交換機構を適用し、電子移動積分をブリッジ上の振電相互作用について摂動展開すると、全速度定数は弾性項 $k_{\text{ET}}^{\text{ela}}$ と非弾性項 $k_{\text{ET}}^{\text{inela}}(n)$ (n は終状態 κ の量子数)の総和で与えられる[3]: $k_{\text{ET}} = k_{\text{ET}}^{\text{ela}} + k_{\text{ET}}^{\text{inela}}(1) + k_{\text{ET}}^{\text{inela}}(2) + \dots$ 。 ρ はドナ

一・アクセプター系の ρ_{DA} と溶媒系の ρ_s とのたたみ込み積分で表現される。

$$\rho(\Delta E) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{DA}(\varepsilon) \rho_s(\Delta E - \varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

ρ_{DA} は量子論的に核波束の時間相関関数から、 ρ_s は古典近似（マーカス理論）により溶媒の再配向エネルギー λ_s を用いて計算した。 λ_s は連続誘電体モデルにより、ベンゾニトリルの誘電率とD-A間距離等[2]から算出した0.60 eV($n=1$)及び0.65 eV($n=2$)を用いた。振電相互作用 $\langle m|\partial H/\partial Q_a|m\rangle_i$ はブリッジ単体について、 ρ_{DA} はZnP及びC₆₀単体に対し、CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで計算した。速度定数は温度300 Kで算出した。

【計算結果】非弾性チャンネルの寄与をTable 1に示す。COPV1とOPV1とで差はほとんど無く、文献[2]で示唆されたCOPVの特異性はみられなかった。これは、振電相互作用の大きさに大差ないためである（分子構造の剛直化は必ずしも振電相互作用の増大には繋がらない）[5]。反応速度が増大する原因として、別の可能性[6]を検討する必要があると思われる。

一方、本系では非弾性チャンネルの寄与は弾性チャンネルの約25~40%に達し、無視できない大きさであることがわかった。この結果の普遍性に関し、計算パラメータの中で不定性の高い λ_s の影響を検討した。Fig. 2に示す通り、 λ_s の減少とともに非弾性チャンネルの比率は増大する傾向にあり、ドナー・アクセプターの分子内振動が古典的な場合（ $\hbar\omega_a \ll k_B T$ ）には極めて顕著で、量子効果を考慮すると λ_s の影響は大幅に減少することがわかった。 $k_{ET}^{inela}(1)/k_{ET}^{ela}$ は $\rho(\Delta E_{fi} + \hbar\omega_a)/\rho(\Delta E_{fi})$ 、即ち ρ の勾配に比例するが、ドナー・アクセプターの高振動数モードが励起されることにより ρ_{DA} の勾配が小さくなり、その特徴が(2)式を通じて ρ にも反映されるためである。嗅覚の振動説に関しても、（その分子構造が明らかになれば）受容体中のドナーやアクセプターの高振動数モードを考慮した検証が必要と思われる。

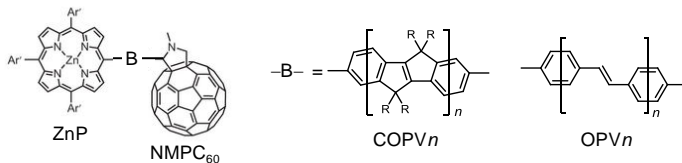


Figure 1. Molecular structures of DBA systems.

Table 1. Calculated inelastic/elastic ratio of rate constants for the charge recombination reactions in the DBA systems.

ブリッジ	$k_{ET}^{inela}(1)/k_{ET}^{ela}$	$k_{ET}^{inela}(2)/k_{ET}^{ela}$
COPV1 (R=H)	0.22	0.03
COPV1 (R=Ph)	0.26	0.06
OPV1	0.25	0.05
COPV2 (R=H)	0.30	0.11

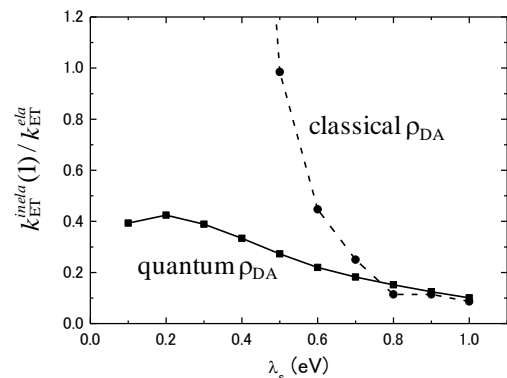


Figure 2. Dependence of the inelastic contribution on λ_s .

【参考文献】

- [1] A. M. Stoneham, L. Turin, J. C. Brookes, A. P. Horsfield, “Quantum Effects in Biology”, (Cambridge University Press, 2014), pp. 264-276.
- [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).
- [4] 松崎, 第10回分子科学討論会, 3P111 (2016).
- [5] 松崎, 第20回理論化学討論会, P07 (2017).
- [6] J. R. Miller, *Nature. Chem.* **6**, 854 (2014).