

## 弾性散乱Green関数法を用いた金属-金属結合を有する パドルホイール型錯体の単分子電気伝導性に関する理論研究

阪大院基礎工

○多田隼人, 江良伊織, 寺本玲奈, 青木笙悟, 北河康隆, 中野雅由

### Theoretical Study on Single-Molecular Electron Conductivity of Paddlewheel-Type Complexes with Metal–Metal Bonds Using the Elastic Scattering Green’s Function Method

○Hayato Tada, Iori Era, Rena Teramoto, Shogo Aoki, Yasutaka Kitagawa,  
Masayoshi Nakano

*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan*

**【Abstract】** Recently, a single-molecular electron conductivity has been studied actively by theoretical approaches as well as by experimental ones toward a realization of molecular electronic devices. We focused on paddlewheel-type acetate-bridged binuclear complexes because these complexes have many derivatives, and have two possible spin states called ferromagnetic and antiferromagnetic states. In this study, we evaluated electron conductivities of these complexes using the elastic scattering Green’s function approach with the broken-symmetry (BS) density functional theory (DFT) method. In order to clarify the relationship between spin polarization, metal-ligand energy difference and electron conductivity, we compared the conductivity of the Cr complex with that of the Mo complex. We also focused on the effect of changing their spin states to evaluate the possibility of a molecular switch by the external magnetic field.

**【序】** Aviram と Ratner が 1974 年に分子ダイオードの概念を初めて提唱して以降、分子デバイスの実現に向けた研究が進められている[1]。この分子デバイスは分子一つに電圧をかけて電流を流すため、単一分子の電流-電圧特性を調べることは必要不可欠である。近年では、実験技術の向上によって電極間に接合された単分子の電気伝導性の直接測定や、理論計算を用いた単分子電気伝導の予測も可能となってきた[2,3]。一般的なデバイスは、ワイヤーやスイッチ、ダイオードなどの素子によって構成されている。この中でも特に我々は、回路内の配線の役割を果たすワイヤーに加え、回路の on/off を切り替えることのできるスイッチ機能に注目した。これらの分子ワイヤーの候補として、Extended Metal Atom Chains (EMACs) と呼ばれる一連の金属錯体がある。これは、一次元に配列した金属イオンを架橋配位子が保持する構造を持っており、最小の導線として注目されている。この EMACs に関する研究として、伝導性の金属種依存性、鎖長依存性、スピン状態依存性など様々なものが実験と理論の双方から行われているが、現在のところ具体的な分子の設計指針は得られていない[4,5,6]。

そこで、本研究ではモデル錯体としてパドルホイール型二核錯体を採用し(Fig. 1)、金属イオン種(M)を変化させたときの電気伝導性と電子状態との関係性を明らかにすることを試みた。また、M のスピン状態を変化させ

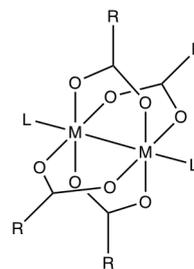


Fig. 1. Model structure of paddlewheel-type dinuclear complex

たときの伝導性の変化についても調べた。

**【計算方法】** 計算対象とした分子は Fig.1 の基本骨格において R に methyl 基、L に pyrazine 基、M に Cr(II)あるいは Mo(II)を導入した 2 種類の錯体とした。電極として金(111)面のブリッジサイトを仮定し、接合部分のみを考慮した金二量体モデルを採用した。錯体の構造は X 線構造解析結晶を利用し、水素原子のみ構造最適化した。電子状態計算にはスピン非制限型密度汎関数法を用い、汎関数として B3LYP を、また基底関数として Mo, Au には LANL2DZ、それ以外には 6-31G\*を用いた。反強磁性(AFM)状態と強磁性(FM)状態の 2 種類のスピン状態で計算を行い、得られた分子軌道と軌道エネルギーから弾性散乱 Green 関数法により電気伝導性の計算を行った[7]。

**【結果と考察】** 基底スピン状態である AFM 状態の 2 種類の錯体の伝導性計算の結果から電流-電圧特性を求めると Fig. 2 のようになり、Mo 錯体の 1V における電流値は Cr 錯体のものよりも約 60 倍以上大きいことが分かった。自然軌道(NO)解析と分子軌道(MO)解析の結果、これらの錯体の伝導性の変化は、金属イオンの軌道の局在/非局在性の違いに起因していることが明らかになった。また、Cr 錯体と Mo 錯体の FM 状態での電流-電圧特性を求めると、Fig. 3 のようになり、どちらも FM 状態の電流値は AFM 状態のものよりも大きな値を示すことが分かった。これは、AFM 状態では金属イオン部分に局在していた軌道が FM 状態に変化することにより軸上配位子末端の窒素原子に軌道が分布することが原因であると分かった。このことから、もし磁場などの外場によりスピン状態を変化させることができれば、電流を大きく変えることができ、結果として分子スイッチとして機能する可能性があることが明らかになった。

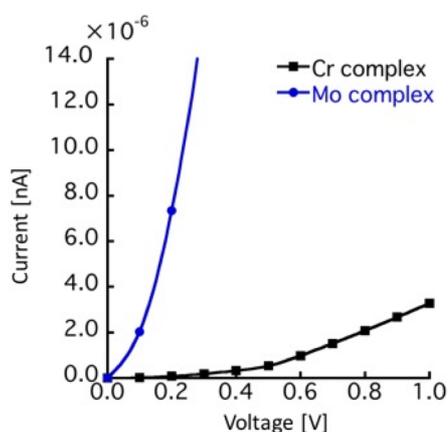


Fig. 2. I-V characteristics of Cr complex and Mo complex.

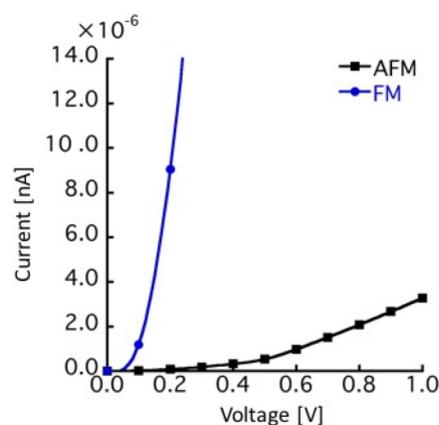


Fig. 3. I-V characteristics of Cr complex in AFM and FM states.

#### 【参考文献】

- [1] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- [2] M. A. Reed et al., *Science*, **278**, 252 (1997).
- [3] C.-K. Wang et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5017 (2001).
- [4] I-W. P. Chen et al., *Angew. Chem. Int.Ed.*, **45**, 5814(2006).
- [5] Vihar P.Georgiev et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20163(2012).
- [6] Y. Kitagawa et al., *Polyhedron.*, **136**, 125 (2017).
- [7] T. Dittrich et al., *Quantum Transport and Dissipation*, Wiley-VCH.