

## 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 (3)

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 process in donor-bridge(wire)-acceptor systems, ZnP-COPV $n$ -C<sub>60</sub>, 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 0.1-0.3 in these systems. The quantum nature of intramolecular vibrations of donor and acceptor suppress the inelastic effects on the tunneling rate.

**【序】** D-B-A 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、電子からブリッジ格子振動へ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ある電子移動反応は非弾性効果によって加速される。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]。明確な単一分子構造を持つ D-B-A 系としては、ZnP (ドナー) と C<sub>60</sub> (アクセプター) を剛直な COPV $n$  で架橋した超分子 (図 1) で非弾性電子トンネリングの寄与が示唆されている[2]。本研究では、これまで皆無であった D-B-A 系の非弾性電子トンネリングに関する定量的な評価を、[2]の超分子系を対象に検討する。

**【計算方法・結果】** 黄金則の速度定数において電子移動積分がブリッジの振動状態に依存する場合を考える。

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

$i, f$  は電子系の始状態  $D^+BA^-$  と終状態  $DBA$ 、 $\kappa$  ( $= 0, 1, 2, \dots$ ) はブリッジ格子振動の終状態、 $\rho$  はドナー (D)、アクセプター (A)、溶媒系の Franck-Condon の重み付き状態密度である。超交換機構 ( $\hat{T} = \hat{V}\hat{G}\hat{V}$ ,  $\hat{G} = (E_{tun} - \hat{H})^{-1}$ ) を適用し、ユニット間の軌道準位の関係から中間状態  $m$  は  $DB^+A^-$  に限定した。非弾性過程は上記  $\kappa$  が励起状態の場合であり、振動励起が起こる原因としては下記(i)、(ii)が考えられる。

**(i) 中間状態の振電相互作用**

今回は、中間状態  $m$  の振電相互作用  $W = \langle m | \partial H / \partial Q_a | m \rangle_i$  による振動励起に注目し、 $W$  による摂動展開[3]を用いて非弾性過程の寄与を計算した。その結果、非弾性過程は弾性過程の 25~40% に達すると予測された[4]。ただし、反応前後でブリッジの平衡構造は変化しないと仮定したため、関与する振動は対称モードに限定された。

## (ii) 終状態の振電相互作用

ZnP-OPV1-C<sub>60</sub> について始状態 D<sup>+</sup>BA<sup>-</sup> と終状態 DBA の構造最適化計算によると、反応前後でブリッジ部分に有意な構造変化が認められた。これは、D/A 系がブリッジに及ぼす電場が変化するためであり、実際、ブリッジ単体の長軸方向に 0.007 a.u. の静電場を印加することにより構造変化を良く再現できた。その様な構造変化は非対称モードの励起による非弾性過程を誘起するため、嗅覚の検討[1]と同様、Condon 近似 ( $\hat{T}$  がブリッジの振動状態に依存しない) の枠内でその寄与を評価した。

$$\langle i; 0 | \hat{T} | f; \kappa \rangle \cong \langle i | \hat{T} | f \rangle \langle 0^i | \kappa^f \rangle = \frac{V_{im} V_{mf}}{E_{tun} - E_m} \langle 0^i | \kappa^f \rangle \quad (2)$$

単体の COPV1 と OPV1 について、電場 on/off 状態の平衡構造を CAM-B3LYP/6-311++G(2df,2p) で最適化して Huang-Rhys 因子 (図 2) を求め、それを用いて(2)式の FC 因子  $\langle 0^i | \kappa^f \rangle$  を計算した。(1)式の  $\rho$  は、前回と同様 D/A の分子振動を量子力学で、溶媒分子の配向を古典力学で扱う方法により計算した。その結果、速度定数の非弾性項と弾性項の比  $k_{ET}^{inela} / k_{ET}^{ela}$  は、COPV1 が 0.07、OPV1 が 0.23 と、(i)の影響と同レベルの大きさであり、非弾性過程による劇的な速度増加は見られなかった。前回報告した通り、D/A の高振動数モードの影響が一因である[4]。また、COPV1 と OPV1 の差は低振動数モードの Huang-Rhys 因子に起因している (図 2)。当日は(i)、(ii)を同時に考慮した計算についても報告する予定である。

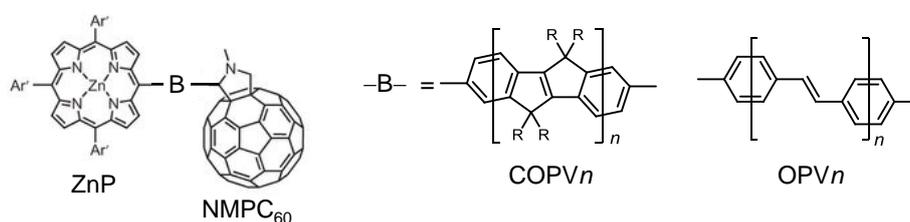


Figure 1. Molecular structures of D-B-A systems.

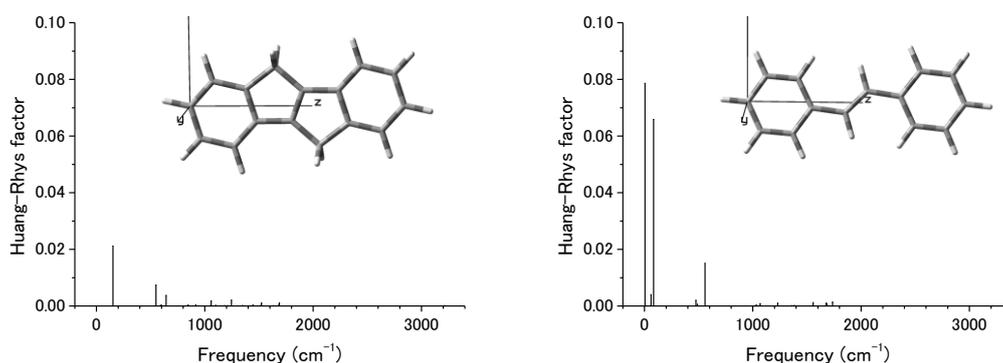


Figure 2. Calculated Huang-Rhys factors associated with applied electric field.

## 【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11回分子科学討論会, 2P105 (2017).