

ポルフィリン分子ワイヤーの 量子輸送過程に関する理論的研究

（九大先導研）○濱山慎也、近藤正一、多田朋史、吉澤一成

【序】ポルフィリン分子は生体内において非常に重要な役割を担っている分子であることはもちろん、単一分子デバイスとしてもその利用が期待されている分子である。整流装置、メモリー素子、導電性ワイヤーなど、ポルフィリン分子のナノサイエンスにおける期待は非常に大きい。特に、ポルフィリン分子を含んだナノスケールの分子ワイヤーは現在までにいくつもの種類が合成されており（例えば、[1,2]）、その導電性に関する研究の進展が待たれている。そこで、ポルフィリン分子ワイヤーの量子輸送過程を理論的に検討し、その導電性ワイヤーとしての有効性に関して研究を行った。

【方法】分子ワイヤーの導電性の検討にはランダウアのモデルを用いた。ランダウアモデルとは、散乱体（分子など）が理想的な導線を介して無限の電子溜めに接続されている回路におけるコンダクタンスを与えるものであり、散乱体による電子の透過確率 T が回路のコンダクタンス g に比例している、というものである（式1）。

$$g = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \quad (1)$$

ここで E_F はフェルミエネルギーを意味している。透過確率 T は非平衡グリーン関数を利用することで得られることが知られており、非常にシンプルな一次元系において Caroli らが導出した透過確率の式を拡張して計算を行った。今回、亜鉛ポルフィリンがアセチレン分子を介して一次元的に配列した分子ワイヤー（図1）を対象とし、電極には金を用いた。金電極にはチオール分子がよく吸着するということを考慮し、ポルフィリン分子ワイヤーの両末端を硫黄でターミネイトさせることで電極との強い結合状態を保ったままでの計算を行った。ポルフィリン分子ワイヤーの構造最適化には PM3 法を用い、分子の電子状態計算には B3LYP/Lanl2DZ を用いた。

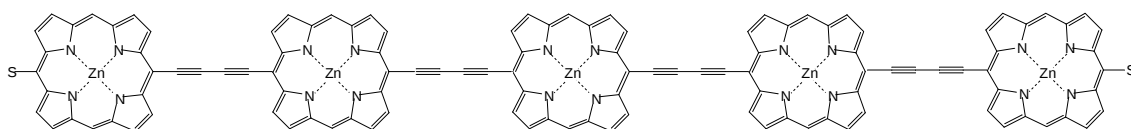


図1 亜鉛ポルフィリンとアセチレンからなる分子ワイヤー

【結果】亜鉛ポルフィリンを1分子だけ含む単量体から亜鉛ポルフィリンを5分子含む5量体（図1に対応）までの系についてその透過確率を計算した（図2）。フェルミエネルギーにおける透過確率は分子ワイヤーの長さが長くなるにつれて指数関数的に減少していく、という量子細線の電気伝導における典型的な結果が得られた。このコンダクタンスの指数関数的減少を式で表すと、次式のようなになる。

$$g = g_0 e^{-\gamma L} \quad (2)$$

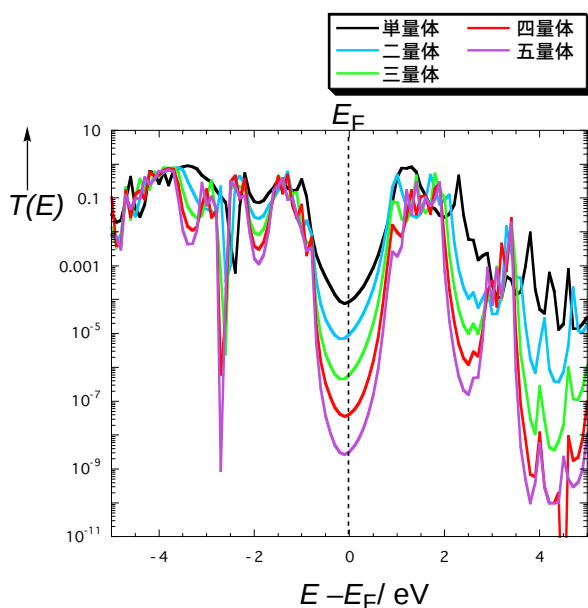


図2 計算によって得られた亜鉛ポルフィリン分子ワイヤーの透過確率。

ここで、 g_0 は接触抵抗の逆数、 L は分子ワイヤーの長さ、 γ は減衰因子と呼ばれるものである。図2の結果をもとに、この減衰因子を見積もると $\gamma = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ となった。また、コンダクタンスと分子軌道（特に、HOMO と LUMO）の間には重要な相関関係があるが[3]、透過確率が図2のような挙動を示すことを分子軌道と照らし合わせて解析した結果、このポルフィ

リン分子ワイヤーにおいては LUMO が非常に重要であるとの結論を得た。

当日は、このポルフィリン分子ワイヤーの分子軌道とコンダクタンスの関係について詳細に報告するとともに、他の導電性分子ワイヤーについての計算結果も合わせて報告する予定である。

【参考文献】

- [1](a) A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 135. (b) A. Osuka, N. Tanabe, S. Nakajima, K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 199.
- [2](a) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569. (b) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 39.
- [3](a) T. Tada, K. Yoshizawa, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 1035-1037. (b) T. Tada, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B*, in press.