

(東大院工、産総研計算科学) 丸山仁志、浅井美博、○山下晃一

【序】近年、分子デバイスの開発に向けて、分子の電気伝導の研究が実験、理論の両方の立場から多くなされている。単一分子の電気伝導特性の詳細を明らかにすることは、分子レベルのエレクトロニクスを実現するために非常に重要である。実験的には、Reed らによって金電極に挟まれたベンゼンジチオレート単一分子の電気伝導が測定されている。そこで、多くの理論研究がこの系を扱っており、本研究でも、まずはこの系を扱う。

【理論モデル】ベンゼンジチオレートのような共役分子ではコヒーレントな電気伝導が起こると考えられ、理論的には下のランダウアーの公式が考案され、これまでに大きな成果を収めている。

$$G = \frac{2e^2}{h} T$$

G がコンダクタンス、 T が透過確率、 $2e^2/h$ がコンダクタンスの量子単位である。本研究では、Fig.1のような半無限金電極の(111)面に挟まれたベンゼンジチオレートを考える。

ランダウアーの公式を発展させると、次のような電流 I が電圧 V の関数として計算される式に

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E) \{ f_p(E - \mu_p) - f_q(E - \mu_q) \}$$

なる。

ここで、 E_f はフェルミエネルギー、 f_p, f_q は電極 p, q のフェルミ分布関数で μ_p, μ_q がその化学ポテンシャルである。また、透過係数 T はエネルギー E の関数であり、これをグリーン関数法によって求める。

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_p G_{\text{all}} \Gamma_q G_{\text{all}}^\dagger]$$

$$G_{\text{all}} = (E - H_{\text{mol}} - \Sigma_p - \Sigma_q)^{-1}$$

G_{all} は系全体（分子と両側の電極）のグリーン関数であり、 H_{mol} は分子のハミルトニアンである。 Σ_p, Σ_q は自己エネルギーであり、半無限の電極 p, q の影響を擬ポテンシャルとして取り入れるものである。グリーン関数と自己エネルギーは tight-binding 法によって求め、本研究では拡張ヒュッケル近似を用いる。

【計算結果】図2にフェルミエネルギーを実験値の -5.3eV として計算した場合の電流－電圧特性、図3にエネルギーに対しての透過確率のプロットと透過確率に寄与する分子軌道を示した。図3右図は透過確率をエネルギー

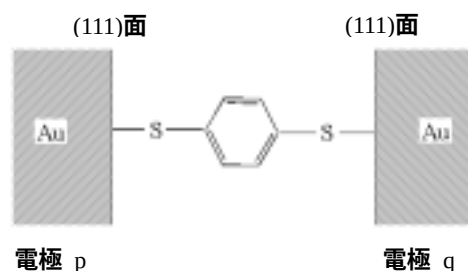


図1. モデル系

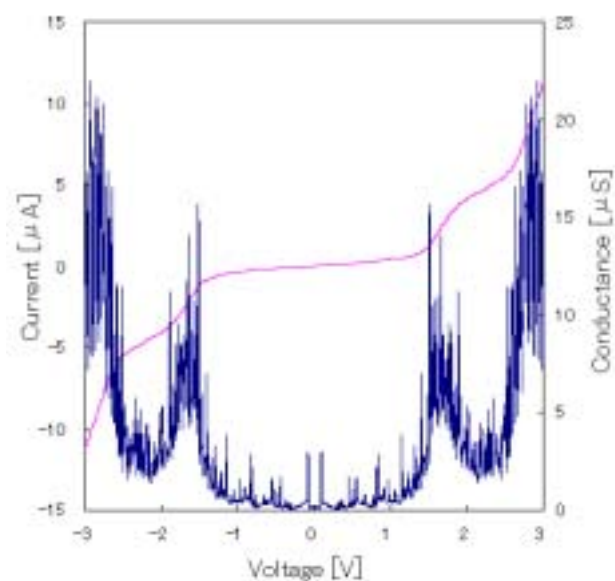


図2. ベンゼンジチオレートの電流－電圧特性

に対してプロットしたもので、矢印はフェルミエネルギーを -5.3eV 、電圧を 3V としたときのおおよその積分する範囲である。これを用いて、計算した電流-電圧特性が図2である。定性的な形は実験結果をおおよそ再現できている。図3の真ん中の図はベンゼンジチオレートとAu原子を4個ずつ結合させたものの分子軌道の中で、軌道が分子全体に非局在化して透過確率に寄与していると考えられるものを抜き出してある。なお、分子軌道の横に書いてある数値はその固有エネルギーである。また、図3左図はベンゼンジチオレートの分子軌道の中で、軌道の位相関係から真ん中のAuと相互作用した場合の分子軌道の起源となると考えられるものを抜き出している。

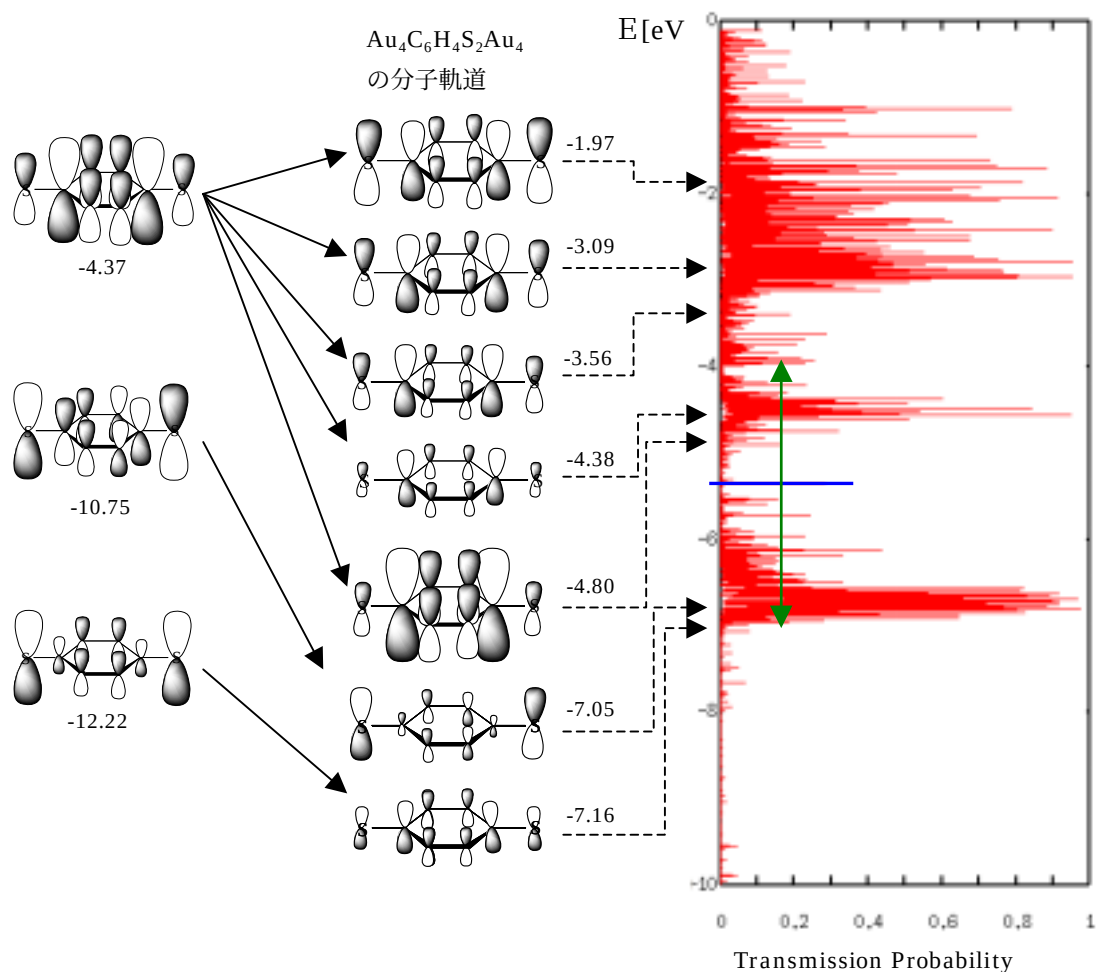


図3. 透過確率のエネルギー依存性と透過確率に寄与する分子軌道

今後はベンゼンジチオレートで用いた方法を下のような非対称な分子に適用し、整流作用の可能性を探る。

