

ランダウアモデルを用いた分子伝導性の分子長依存性 に関する研究

(九大先導研) ○近藤正一・多田朋史・吉澤一成

【序】近年、単一分子の電気伝導特性が多くのグループにより測定され、伝導度に関する理論計算も多数報告されている。分子伝導に関する理論的研究、特に第一原理からの理論計算は、分子や電極金属の違いによる伝導度の変化を解析するなど、分子ワイヤーの実用化、新規ワイヤーの開発などにおいて重要な示唆を与えられると期待される。

通常、分子ワイヤーのコンダクタンスはランダウア PDT1
の公式；

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

を用いて求められる。ここで $T(E_F)$ は（フェルミ準位における）透過係数と呼ばれる。以前我々は、Caroli らの（単一経路）量子輸送モデル[1]およびヒュッケル法を用いてナノサイズグラファイト分子の透過係数を求め、分子軌道（特に HOMO と LUMO）とコンダクタンスの関係を明らかにした[2]。本研究では多経路の量子輸送モデルと密度汎関数法とを組み合わせることに
より、図 1 に示す 5 つのジチオール分子ワイヤーの透過係数を求め、コンダクタンスの分子長依存性を調べた。

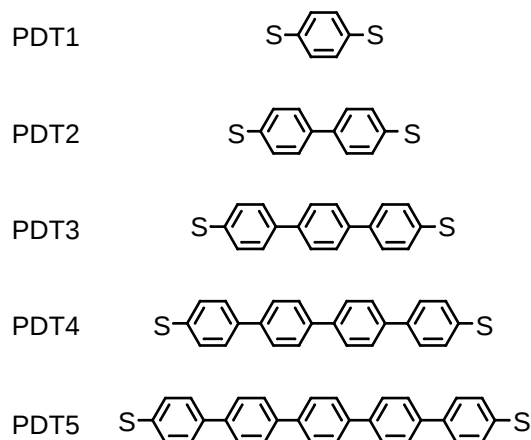


図 1 本研究で考察した分子ワイヤー

【理論】透過係数は次式

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L(E) \mathbf{G}^R(E) \Gamma_R(E) \mathbf{G}^A(E)] \quad (2a)$$

$$\Gamma_{L/R}(E) = i[\Sigma_{L/R}^R(E) - \Sigma_{L/R}^A(E)] \quad (2b)$$

$$\mathbf{G}^{R/A}(E) = [\mathbf{I} - \mathbf{G}^{(0)R/A}(E) \Sigma^{R/A}(E)]^{-1} \mathbf{G}^{(0)R/A}(E) \quad (2c)$$

で与えられる。ワイヤー部分のゼロ次の先進（遅延）グリーン関数 $\mathbf{G}^{(0)R/A}(E)$ 、自己エネルギー $\Sigma_{L/R}^{R/A}(E)$ は次式を用いて求める。

$$[\mathbf{G}^{(0)R/A}(E)]_{\alpha\beta} = \sum_m \frac{C_{m\alpha} C_{m\beta}}{E - \epsilon_m \pm i\eta} \quad (2d)$$

$$\Sigma_{L/R}^{R/A}(E) = \tau g^{R/A} \tau^\dagger \quad (2e)$$

ここで、 $C_{m\alpha}$ 、 ε_m 、 τ 、 $g^{R/A}$ はそれぞれ軌道係数、軌道エネルギー、移動積分、および電極金属（金）のグリーン関数である。

【計算方法】 5つのワイヤーの両端の硫黄原子に金原子を1つ結合させた拡張分子を、B3LYP/LANL2DZ レベルで構造最適化した。この拡張分子の軌道係数、軌道エネルギーを用いることによりグリーン関数 $\mathbf{G}^{(0)R/A}(E)$ を求め、この $\mathbf{G}^{(0)R/A}(E)$ を用いて、(2a)–(2c)式により透過係数を求めた。なお自己エネルギーを求める際に必要となる移動積分は拡張ヒュッケル法により見積り、金のグリーン関数は Decimation 法により求めた。

【結果】 計算により得られた透過係数曲線を図2に示す。金電極のフェルミ面（0 eV）における透過係数はワイヤーの長さとともに減少していることがわかる。この結果は Magoga らによる拡張ヒュッケル法を用いた計算結果[3]と一致している。

フェルミ準位近傍における分子ワイヤーのコンダクタンスはワイヤー長とともに指数関数的に減少していくと考えられている[3]。つまりコンダクタンスのワイヤー長依存性は次式；

$$G = G_0 e^{-\gamma L} \quad (3)$$

で表されると考えられている。ここで L は分子ワイヤーの長さであり、 γ は減衰因子と呼ばれる量である。本計算で得られたフェルミ準位における透過係数の値をワイヤー長（両端の硫黄原子間の距離で定義する）に対してプロットし、(3)式にフィッティングさせて減衰因子の大きさを見積もったところ、 $0.122 \text{ \AA}^{-1}$ となり、Magoga らにより得られたもの（ $0.281 \text{ \AA}^{-1}$ ）[3]と定性的によい一致を示した。計算方法の詳細等は当日発表の予定である。

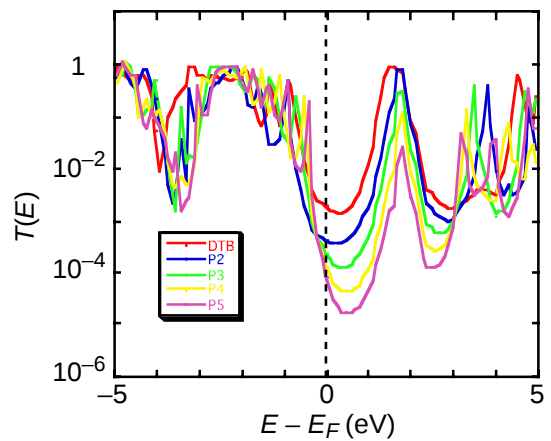


図2 PDTワイヤーの透過係数

【参考文献】

- [1] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. Phys. C **4**, 916 (1971).
- [2] T. Tada and K. Yoshizawa, ChemPhysChem **2002**, 1035 (2002).
- [3] M. Magoga and C. Joachim, Phys. Rev. B **56**, 4722 (1997).