

# 1P026 ポルフィリン系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, 多田朋史, 近藤正一, 吉澤一成

## 【序】

単一の分子が独立した電子機能をもつデバイス“単一分子デバイス”の実現に向けて、近年盛んに研究されており、ナノテクノロジー研究の一分野を形成している。単一分子デバイスとして最も有効な分子としてポルフィリン系分子があり、このような系を用いて今までにいくつかのデバイスの提案がなされている。今回我々は2種類のポルフィリン系分子 (a) 銅フタロシアニン (CuPc) (b) 銅ポルフィラジン (CuPo) の伝導特性を密度汎関数法を用いて解析した。特に分子と電極の接続部位の違いが分子伝導に与える影響について考察を行った。

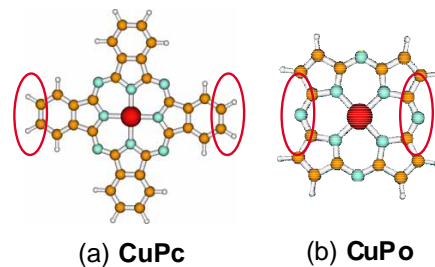


図1 ポルフィリン系分子 (a) 銅フタロシアニン, (b) 銅ポルフィラジン

## 【計算過程】

CuPc, CuPo の両端 (図1の赤丸で囲った部分) に金原子を1つ結合させた分子 (拡張分子) の構造を B3LYP/CEP-31G

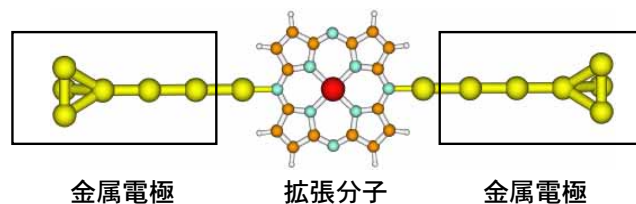


図2 分子ジャンクションのクラスターモデル. 四角で囲まれた領域を電極と見なす. ここで金の最近接金原子間距離は2.88Åとした.

レベルで最適化した。この最適化構造に金原子6個からなるクラスターを図2のように加え分子ジャンクションのモデルを構築した。このモデルに対し B3LYP/CEP-31G レベルのシングルポイント SCF 計算を行い、重なり行列 (S) および Fock 行列 (F) を得た。

分子ワイヤーの伝導度 (透過係数) は次の(2)式により計算される：<sup>\*</sup>

$$\mathbf{G}_c^{R/A}(E) = [\mathbf{E}\mathbf{I} - \mathbf{F}_c - \Sigma_L^{R/A}(E) - \Sigma_R^{R/A}(E)]^{-1} \quad (1)$$

$$\Sigma = \boldsymbol{\tau}^\dagger \mathbf{g} \boldsymbol{\tau} \quad (2)$$

$$\Gamma_k(E) = i\{\Sigma_k^R(E) - \Sigma_k^A(E)\} \quad (3)$$

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L(E)\mathbf{G}_c^A(E)\Gamma_R(E)\mathbf{G}_c^R(E)] \quad (4)$$

ここで  $\mathbf{F}_c$  は拡張分子部分の Fock 行列,  $\boldsymbol{\tau}$  は電極-拡張分子間の相互作用 (Fock 行列の非対角要素),  $\mathbf{g}_{L/R}$  は電極部分のグリーン関数である。本研究では電極のグリーン関数を以下の手順で求めた[1,2]：

- ①金クラスター（電極）部分の Fock 行列を対角化する
- ②得られた離散固有値ををガウス関数で連続分布させ状態密度（グリーン関数の虚部）を求める
- ③グリーン関数の実部は Kramers–Krönig の関係式により状態密度から計算する

\* (1)~(4)式は直交基底を用いた場合の表現である．シングルポイント計算から得られる  $\mathbf{F}$  は非直交（LCAO）基底により表現されているが，Löwdin 変換 ( $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}\mathbf{S}^{-1/2}$ ) により直交基底表現に直すことができる．

### 【結果】

本研究により得られた **CuPc** と **CuPo** の透過係数を図 3 に示す．**CuPc** はフェルミ面近傍で  $10^{-4}$  程度の小さい値であり，効率の良いワイヤーではないと考えられる．これに対して **CuPo** の透過係数は全体的に大きく，フェルミ面近傍においても  $10^{-2}$  程度の大きな値となる．特に  $E = -0.1$  eV にピークが出ている．このことは **CuPo** が低バイアスにおいて効率の良い分子ワイヤーとなると考えられる．

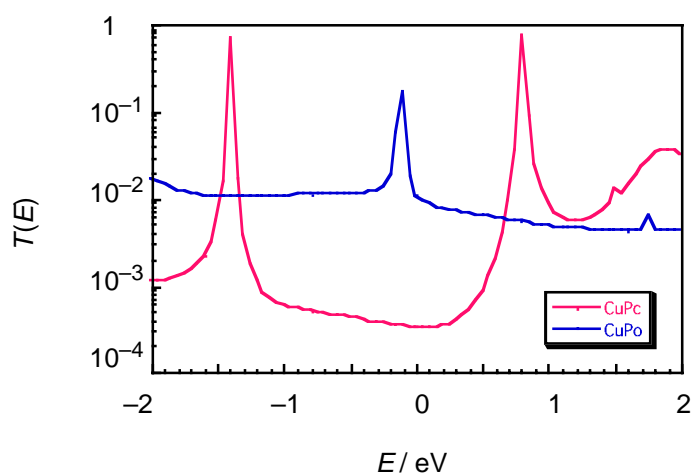


図3 本研究により得られた透過係数.  
フェルミエネルギーの原点とした

この変化は，分子と電極の結合様式の違いに由来するものである．本研究により分子—電極間に結合を形成することが，ワイヤーの性質を決めるのに重要であるという結果を得た．

当日は，これらの結果について分子軌道論的な考察を行う予定である．

### 【参考文献】

- [1] Tada, T.; Kondo, M.; Yoshizawa, K. *J. Chem. Phys.*, submitted.
- [2] 多田, 近藤, 渡邊, 吉澤 分子構造総合討論会要旨 2C03, 広島 2004