

## ガウス関数展開を用いたグリーン関数法による 分子ワイヤーのコンダクタンス計算

(東大院工<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>、九大先導研<sup>3</sup>) 多田朋史<sup>1,2</sup>, 近藤正一<sup>3</sup>, 渡邊聡<sup>1,2</sup>, 吉澤一成<sup>3</sup>

**【序】**現在のコンピューターシステムは半導体微細加工技術により支えられているが、その技術の限界が指摘されるようになり、新規なデバイスの開発が必要とされている。“単一分子デバイス”とはそのような目的で提案された新しいタイプのデバイスであり、単一の分子が独立した電子機能を有する、というものである。単一分子デバイス構築の一環として、分子が2つの電極間に架橋されている複合系の作成、その電流電圧特性の測定等が実際に行われるようになり、単一分子デバイスへの期待が高まりつつある。その一方で、単一分子の電流電圧特性が測定手法や複合系の作成方法等に大きく依存しており測定値がばらついてしまう、といった問題点も指摘されている。今後、単一分子を新規なデバイスとして確立するためには、ナノスケールにおける量子輸送現象を理解し、電流特性を自在に制御できるようにすることが重要な課題の一つとされている。

**【方法】**単一分子に関するコンダクタンスの測定値を定量的に再現できる計算手法の確立は量子輸送現象の理解に必要不可欠な課題であろう。実際、国内外を問わず複数のグループにより単一分子の電流電圧特性をシミュレートするための方法論の開発が急速に進められている。特に、密度汎関数法に立脚した手法の開発が著しく、ベンゼンジチオール分子に関してはコンダクタンスの計算値と(最近の)測定値との定量的一致が得られている。計算対象は金属電極と分子からなる系であり、それゆえ分子計算と同様に計算結果が用いた基底関数や汎関数の種類に依存したものとすることが予想される。そこで、分子計算において非常に強力なプログラムである Gaussian

との連結が容易であるようなコンダクタンスの計算手法の開発が今後の研究において重要な役割を担うと考えられる。本研究では、Gaussianによって得られる行列からグリーン関数を定義し、金属電極 分子 金属電極に含まれる金属クラスター部の離散固有値をガウス関数で連続分布させた状態密度を利用してコンダクタンスを評価するという手法の開発を行った[1]。図1には電子の散乱領域(拡張分子)にベンゼンジチオールを用い、金属電極部を金クラスターとした場合のモデルを示した。ガウス関数による離散準位の連続分布は図1下図に対応する。この手法は小さな金属クラスターと分子からなる系を計算するだけで分子が電極に架橋された状態の情報を得ることができるため、電極表面方向に周期的境界条件を課す他の方法にくらべ計算時間や計算コストの面において大変有利であ

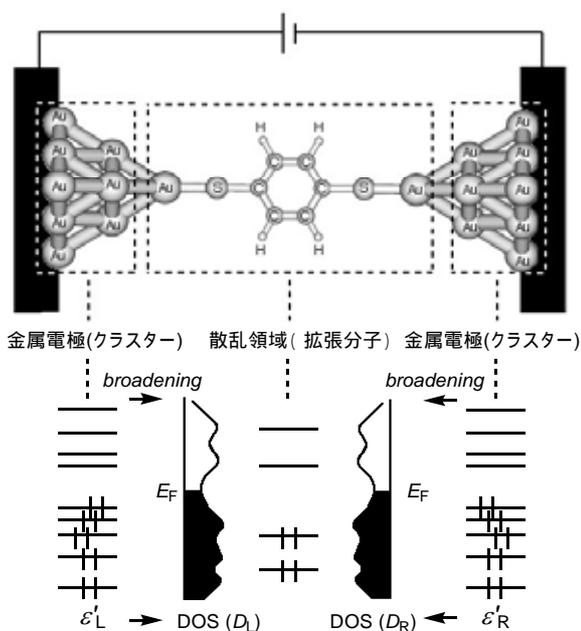


図1：電極と散乱領域の設定(上図)。ガウス関数を用いた離散準位の連続化により得られた状態密度と散乱領域の離散準位(下図)。

るとともに、次節で述べるように多種の分子においてそのコンダクタンスの測定値を再現できるという特徴を持っている。

**【結果】**今回、計算対象とした分子系を図2に示した。金7原子からなる金クラスターを用い、分子としてベンゼンジチオール(BDT)、ピピリジン(BP)、ベンゼンジメタンチオール(BDMT)、ヘキサンジチオール(HDT)、オクタンジチオール(ODT)を考えた。これらの分子についてはTaoらによってコンダクタンスの測定がなされており[2,3]、その測定値を今回の計算値と比較することを試みた。なお、Taoらの実験では電極表面と分子との接続がオントップサイトでなされている可能性が高いとされているので、それに従い図2のようにこれらのモデルにおいてもオントップサイトでの接続を仮定した。汎関数としてB3LYP、基底関数としてLANL2DZもしくはCEP-31Gを用いた場合の計算結果をTaoらの測定値とともに表1に示した(なお、表1の数値は  $2e^2/h (= 7.7 \times 10^{-5} \text{ }^{-1})$  を単位としている)。この結果からコンダクタンスの計算値は明らかに基底関数に依存していることが分かるとともに、LANL2DZに比べCEP-31Gの方がこの5種類の系に関して定量的に測定値を再現しているといえる。HDTに比べODTのコンダクタンスが減少しているが、これはトンネル電流のワイヤー長に関する指数関数的減少によく対応している。当日は計算結果の解釈も含め、理論の詳細についても発表する予定である。

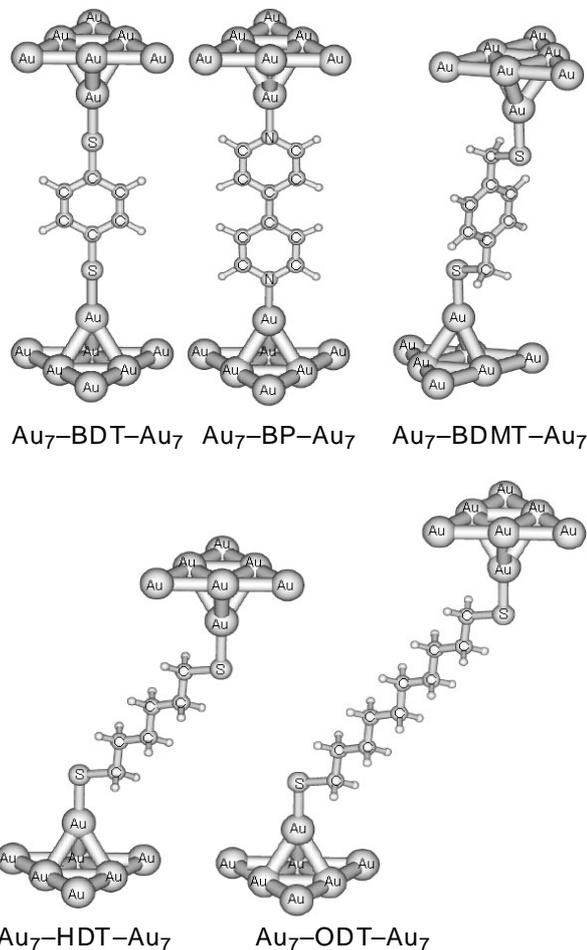


図2 :  $\text{Au}_7$ クラスターと5種類の分子とのオントップ接続。分子部分に関してはB3LYPによる構造最適化を行っている。

表1 : コンダクタンスの計算値[1]と測定値[2,3]

	BDT	BP	BDMT	HDT	ODT
LANL2DZ	0.04466	0.00671	0.13627	0.02646	0.00084
CEP-31G	0.01512	0.00996	0.00085	0.00292	0.00006
Exp. [2,3]	0.011	0.01	0.0006	0.0012	0.00025

[1] T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa, J. Chem. Phys., in revision (2004).

[2] B. Xu and N. J. Tao, Science **301**, 1221 (2003).

[3] X. Xiao, B. Xu, and N. J. Tao, Nano Lett. **4**, 267 (2004).