

(京大院工¹・JST,CREST²) ○林正史¹, 任化為¹, 久保亜依子¹,
 笛野博之¹, 御崎洋二¹, 田中一義^{1,2}

[緒言] 単分子トランジスタのような分子ナノデバイスを実現するうえで、パーツ同士を接合させる様式として金表面への有機硫黄分子の吸着が注目されている。テトラチアフルバレン (TTF) を基とする有機硫黄分子は結晶状態における $\pi-\pi$ 型の積層により幅広いバンドを形成するため有機導体のドナー分子として有用である。このような TTF と金表面の接合について、近年多くの興味を持たれており、例えば TTF とテトラシアノキノジメタン (TCNQ) の電荷移動錯体が、カラム形成によるナノワイヤで金電極間を接合することにより金属的な導電性を与えることが報告されている¹⁾。本研究では Fig.1 のような Au(111) 面のモデルの Au₃₇ クラスタに TTF **1**、チオール置換基の付いた TTF 誘導体 **2** を吸着させた構造を設計し、**1** および **2** の Au(111) 表面への吸着の挙動について分子軌道法により検討した。

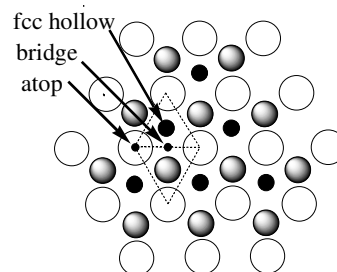
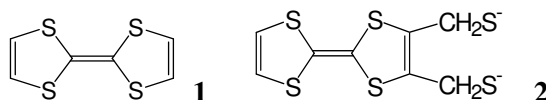


Fig.1 Au(111)面と吸着サイト。白色は第一層、灰色は第二層、黒色は第三層を表す。



[結果と考察] TTF **1** と Au₃₇ クラスタについて、HF 法により計算を行った (Table 1)。吸着エネルギー E_{ad} は以下の式によって計算した。

$$E_{ad} = E(TTF) + E(Au(111)) - E(TTF / Au(111))$$

ここで、 $E(TTF)$ は TTF 単体、 $E(Au(111))$ は Au₃₇ クラスタ、 $E(TTF/Au(111))$ は TTF 分子が Au₃₇ クラスタの(111)面に吸着した状態のエネルギーを表す。吸着構造を求めるためには、S の Basis Set に diffuse 関数を含める必要があった。また、Au に LANL2MB を使った場合、LANL1MB を用いた場合よりも吸着エネルギーが小さい値となり、S-Au 間の距離も長くなった。これらの結果は、吸着構造において S のローンペア軌道の広がりや Au の内殻電子が影響を与えることを示している。

TTF **1** と Au₃₇ クラスタについて、基底関数 LANL2MB (Au)、3-21+G^(*) (TTF) を用いて計算を行った結果、Au(111)面に対して垂直とした場合 (Fig. 2(a)) における吸着エネルギーは 39.94 kcal/mol、構造を平行とした場合 (Fig.

Table 1 TTF の Au(111) 面への吸着エネルギー E_{ad} とその構造

Basis set		E_{ad} (kcal/mol)	構造	S-Au の 最短距離 (Å)
Au	Others			
LANL1MB	3-21G ^(*)a)	67.33	垂直	3.055
LANL2MB	3-21G ^(*)a)	25.50	垂直	3.361
LANL2MB	3-21+G ^(*)	39.94	垂直	3.226
LANL1MB	3-21G ^(*)a)	61.39	平行	2.726
LANL2MB	3-21G ^(*)a)	30.14	平行	3.454
LANL2MB	3-21+G ^(*)	43.58	平行	3.234

a) S のみ diffuse 関数を含む

2(b)) における吸着エネルギーは 43.58 kcal/mol となり、平行型の方が安定であるという結果が得られた。Natural Bond Orbital (NBO) 解析²⁾により、垂直の場合の Au 表面に近い二つの S には電荷が 0.37 程度あり (TTF 単体の S の電荷は 0.17)、TTF 全体の電荷は -0.03 であった。平行の場合は四つの S に 0.40 程度の電荷があり、TTF 全体の電荷は 0.03 であった。どちらの場合も電荷移動はほとんど起きていないことがわかった。垂直型の二つの S はそれぞれ fcc hollow site よりの bridge site に吸着しており、平行型の場合は四つの S は atop site に近いところに吸着していた。NBO 解析による Natural Localized Molecular Orbital (NLMO) の結果、TTF の S のローンペアに対する Au の寄与は 0.5% 未満であり、S のローンペアと Au の間の相関は極めて弱かった。

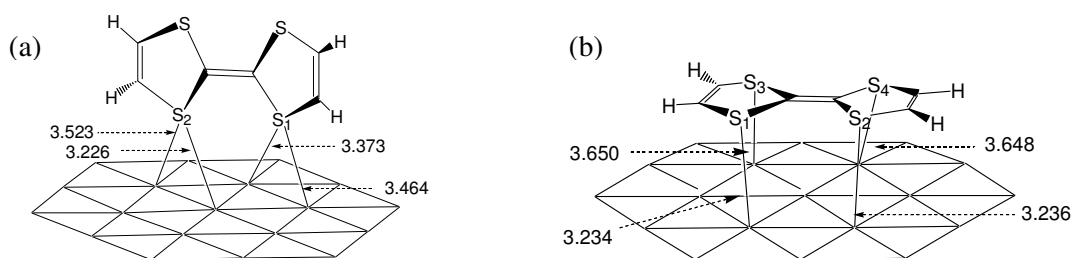


Fig. 2 TTF の Au(111) 表面への吸着の最適化構造。(a) 垂直型 (b) 平行型。単位は Å。

TTF 誘導体 2 の場合、末端はチオール基からプロトンの取れた状態になっており、この S と Au(111) 面との吸着構造について、Au に対しては基底関数 LANL2MB、C, H, S については 3-21G^{*} を用い、チオール部位の S にのみ diffuse 関数を含めて計算を行った。TTF 部位を Au(111) 面と垂直とした場合 (Fig. 3(a)) の吸着エネルギーは 109.89 kcal/mol、平行とした場合 (Fig. 3(b)) は 106.79 kcal/mol となった。この場合末端に柔軟な -CH₂S⁻ 基があるために、TTF の S が吸着する場合よりも比較的自由に吸着することができる。どちらの場合も二つの S は bridge site に近いところに吸着していた。TTF 誘導体 2 全体の電荷は垂直型で -1.50、平行型で -1.44 であった。さらに、NLMO の結果、-CH₂S⁻ 基の S のローンペアに関して、垂直型の場合 Au の寄与が 11.6%、平行で 8.9% の寄与が見られ、チオール部位の S と Au(111) 面との間に結合があると考えられる。

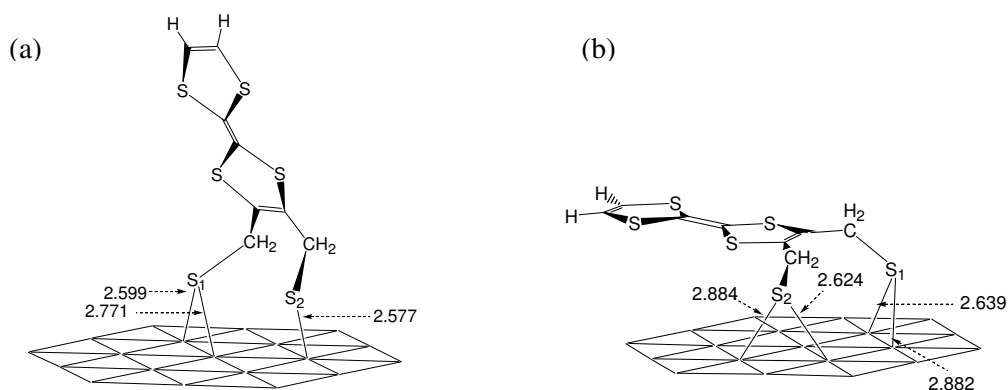


Fig. 3 TTF 誘導体 2 の Au(111) 表面への吸着の最適化構造。(a) 垂直型 (b) 平行型。単位は Å。

[参考文献] 1) M. Sakai, M. Iizuka, M. Nakamura and K. Kudo : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 2488;
2) A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold : *Chem. Rev.*, **88** (1988) 899;