

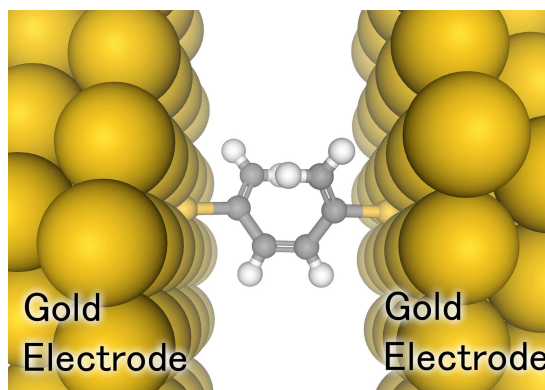
ナノ空間における化学反応の電氣的検出

(大阪大学産業科学研究所) ○横田一道、谷口正輝、川合知二

【序】近年の微細加工技術の発展により、分子ワイヤーや単分子に対してその物性測定を行うことが可能になり、電気伝導特性をはじめとする様々な研究が理論と実験の両面から行われてきた。しかし、これまでの研究においては、分子自身の持つ興味深い特質、例えば化学反応による構造変化といったものが、分子の電気伝導にどのように影響していくか、またその変化を電氣的に検出することは可能なのかといった問題については、ほとんど研究がなされていなかった。

今回私達は、典型的な電子環状反応について、分子軌道計算によりその構造変化を求め、反応物から生成物までの各反応座標における分子構造・電気伝導特性について計算した。これらの計算結果より、分子の電気伝導の測定によって化学反応の追跡、及び化学反応の遷移状態が検出可能か否かを評価した。

【計算手法】計算には、分子を金-チオール結合で金電極に架橋させたモデルを想定し、Hexa-1,3,5-triene-2,5-dithiol 及び Cyclohexa-1,3-diene-1,4-dithiol に金原子を結合させた分子を用いた。まずこれらの分子 Lanl2dz を基底関数として、Hartree-Fock (HF)法を用いて構造を最適化し、次いで intrinsic reaction coordinate (IRC) 計算により反応の進行による構造変化を求めた。これらの計算で得られた各反応座標における分子について、バルクの金電極に接合させた場合の電子の透過率を、分子軌道計算によって得られた重なり行列と Fock 行列を用いて Fisher-Lee の関係式から計算した。ここで、金の状態密度が Fermi 面近傍でほぼ一定値 $DOS(E_F)$ をとるとし、電極 ν での表面グリーン関数 g_ν には以下の近似を用いた。



$$g_\nu(E) \approx -i\pi DOS(E_F) I_{c\nu} \quad (\nu = L, R)$$

L, R はそれぞれ電極の左と右を表し、 $I_{c\nu}$ は電極 ν における基底関数に対応する単位行列である。

$I-V$ 特性曲線は、透過率 T_{eff} と電極 ν におけるフェルミ分布関数 $f_\nu(E)$ を用い

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE T_{eff}(E) \{f_L(E) - f_R(E)\}$$

と計算される。ここでフェルミ分布関数中の電極 ν でのフェルミエネルギー μ_ν は、両端の接合部が等価であるとし、 $\mu_L = E_F + 0.5eV$ 、 $\mu_R = E_F - 0.5eV$ とした。

【結果と考察】 HF・IRC 計算によって、反応座標系に対する逆旋過程での電子環状反応の構造変化、エネルギー準位の変化を求めた結果、HOMO のエネルギー準位は反応物から遷移状態を経て生成物に至る過程で $-8.23eV$ 、 $-7.41eV$ 、 $-7.49eV$ と変化していった。(図 1)

各反応座標点における分子構造に対して、その I - V 特性曲線を計算し、反応座標に対してプロットしたものが図 2 になる。フェルミ準位が $-5.31eV$ の金電極を用いた場合 HOMO が伝導パスとなり、反応物、遷移状態、生成物において電流値の増加しはじめるバイアス電圧が $5.8V$ 、 $4.2V$ 、 $4.4V$ であるのは、それぞれの HOMO の準位の深さを反映していることが分かる。

バイアス電圧が $3.6V$ 、 $5.6V$ 、 $7.6V$ のときの電流値の変化(図 2 の破線部)をプロットしなおしたものが図 3 であり、 $3.6V$ では遷移状態の電流値は生成物の 1.4 倍になり、遷移状態、生成物の電流値は反応物に対して最大で約 1 桁大きいことが予想されるという結果となった。

以上の計算より、この反応による単分子電気伝導特性の変化は、測定可能な大きさであるといえる。

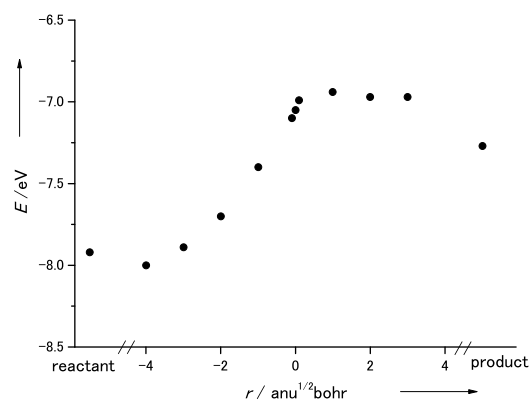


図 1 反応座標に対する HOMO の変化

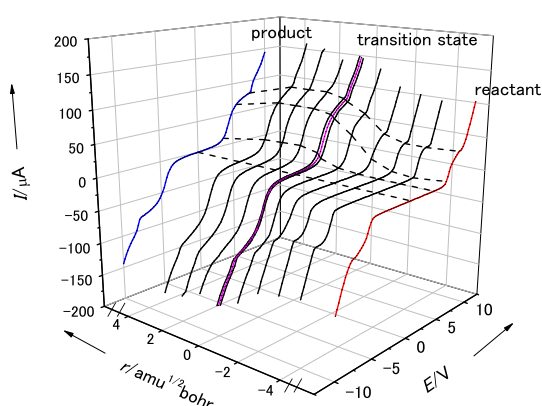


図 2 反応座標に対する I - V 曲線の変化

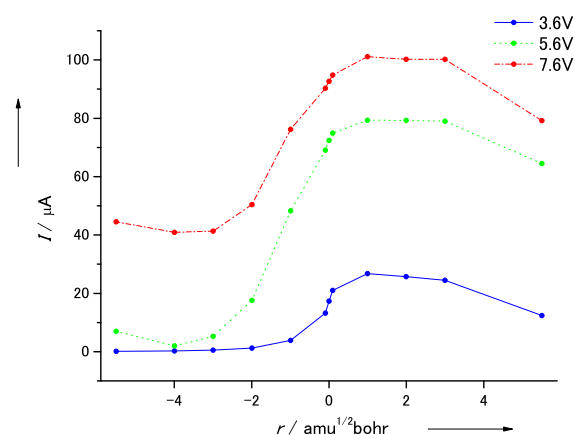


図 3 定電圧($3.6V$ 、 $5.6V$ 、 $7.6V$)における電流値の変化

文献 K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai Chem. Phys. Lett. 410 (2005) 147-150