

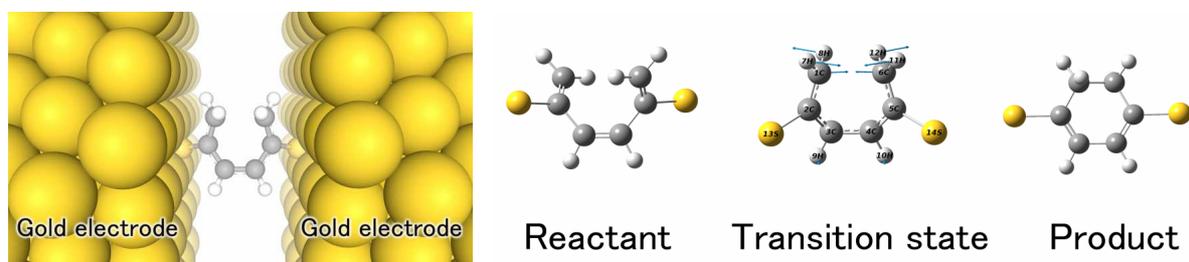
## 時間分解された単分子電気伝導による化学反応の検出

(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達や、走査型プローブ顕微鏡をはじめとする測定技術の発展によって、一分子を対象とした研究が可能になり、その物性やナノスケールにおける物質の挙動について、理論・実験の両面から多くの議論がなされている。なかでも一分子の電気伝導特性は、物性測定の手法として広く研究されているとともに、分子エレクトロニクスへの応用が期待されている。

今回我々は、断熱近似を用いた分子動力学法とグリーン関数法によって、化学反応による電気伝導の時間発展を求めるとともに、電子-分子振動のカップリング計算から分子振動の電気伝導に対する寄与についての考察を行った。これらの結果から、化学反応による電気伝導の変化は、分子内振動による変調よりも十分大きく、化学反応を直接電気信号として検出することが可能であることを見出した。

【手法】用いた反応系は、1,3,5-ヘキサトリエン-2,5-ジチオールからシクロヘキサ-1,3-ジエン-1,4-ジチオールへの電子環状反応であり、この反応が金チオール結合によって金電極間に架橋された状態で起こることを想定した。Lan12dz を基底関数とした Hartree-Fock(HF)法によって反応物、遷移状態、及び生成物の構造最適化及び振動解析を行い、次いで Born Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)法によって遷移状態から正反応及び逆反応の計算を行うことによって、遷移状態を経て、反応系から生成系へと向かう分子の構造の時間変化を求めた。



続いて、BOMD 法によって得られた化学反応の各時間における構造を用いて電子状態計算を行い、電子の透過率と電気伝導特性曲線の計算をおこなった。電子の透過率の計算にはtight binding 近似による平衡グリーン関数法を用い、電気伝導特性は Landaur の式に従った。<sup>1)</sup>

これらの計算では、遷移状態からの各反応時間において、分子の電子状態は全て平衡状態にあると仮定し、コヒーレントな電子輸送のみを扱った。

次いで反応物、及び生成物の各構造において、電子の透過に最も寄与する分子軌道と基準振動とのカップリングを以下のように求めた。エネルギー準位  $\varepsilon_i$  の分子軌道  $i$  と、 $n$  番目の振動モードとの

無次元カップリング定数  $g_{i,n}$  は無次元基準振動  $q_n$  をもちいて

$$g_{i,n} = \frac{1}{\hbar \omega_n} \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial q_n} \right)$$

と定義され、これより電子-振動カップリングの結合エネルギー  $l_{i,n}$  を  $l_{i,n} = g_{i,n}^2 \hbar \omega_n$  と計算することができる。これら電子-分子内振動のカップリングから、遷移状態近傍において化学反応に寄与する振動モード、更に反応系・生成系での電気伝導の変化について考察した。分子軌道計算にはGaussian 03を用い、Lan12dz を基底関数とした Hartree-Fock(HF)法を使用した。

【結果及び考察】 遷移状態を  $T=0$  とした反応時間に対する HOMO と LUMO のエネルギー準位の変化を Fig.1 に、生成物、及び生成物の HOMO の分子内振動のカップリングの結合エネルギーを Fig.2 に示す。

LUMO の準位は、 $-0.5\text{eV}$  付近で反応時間に対してほぼ一定であり、一方 HOMO の準位は遷移状態前後で、 $-8\text{eV}$  付近から  $-7\text{eV}$  付近へと  $1\text{eV}$  程度増加する大きな変化を見せた。また、反応系、生成系においても  $0.5\text{eV}$  程度の準位の変動が見られる。

電子-分子内振動の計算から、反応物では  $178.495\text{cm}^{-1}$  の振動モードが、生成物では  $1769.32\text{cm}^{-1}$  の振動モードが HOMO と最も強くカップリングするという結果が得られた。Fig.2 での反応系、生成系における HOMO のエネルギー準位の変調が、これらの振動モードとのカップリングによるものである。

電子の透過スペクトルにおいても、これら化学反応、分子内振動による変調が現れ、電気伝導特性に影響する。電流値は  $-20\text{fsec}$  から化学反応によって急激に増加した。この化学反応による電流値の変化に対して、反応系と生成系における分子内振動とのカップリングによる電流値の変化は4分の1以下である。また、分子が生成物から反応物へ変化することによって、電流値に数倍から1桁以上の増加が生じる。これらの結果は、化学反応による電流値の変化が分子内振動の影響を考慮に入れた場合においても、十分に検出可能な大きさであることを示している。

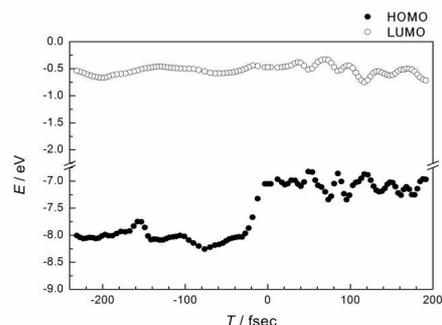


Fig.1 反応時間に対するエネルギーの変化

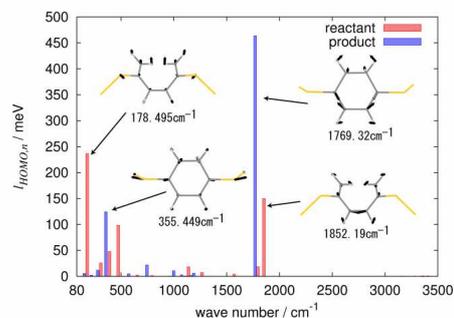


Fig.2 HOMO-分子振動カップリング

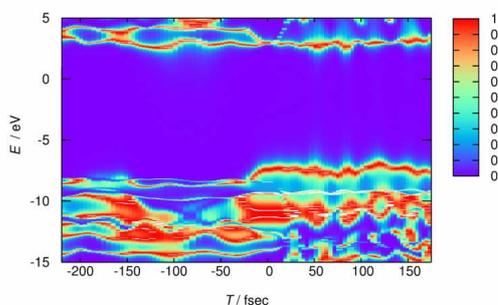


Fig3. 電子の透過率の時間変化

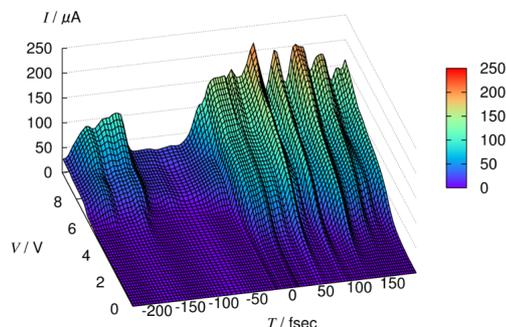


Fig4.  $I$ - $V$ 特性曲線の時間変化

【文献】 1) K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai Chem. Phys. Lett. 410 (2005) 147-150.