

単分子ワイヤーの電気伝導特性における非弾性散乱

○志津 功将¹、佐藤 徹^{1,2}、田中 一義^{1,3}

¹ 京都大学大学院工学研究科(〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)

² 福井謙一記念研究センター(〒606-8103 京都府京都市左京区高野西開町 34-4)

³ 科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 (JST-CREST)

【緒言】

一般に電子が単一分子中を流れるとき、電子は分子振動と相互作用し、非弾性散乱を受けると考えられる。したがって、分子デバイスを設計する際、非弾性散乱の影響を考慮する必要がある。そこで本研究では、金電極-チオフェンジチオール-金電極からなる架橋分子ワイヤー系を考え、その電気伝導特性に対する分子振動の影響を考察した。

【方法】

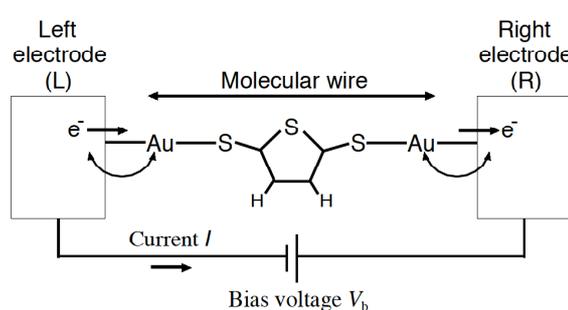


Fig. 1. 電極-分子ワイヤー-電極系の電子輸送

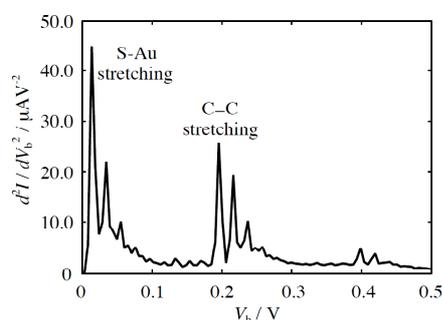


Fig. 2. 非弾性電流スペクトル

電極を金原子の半無限次元鎖、分子ワイヤーをチオフェンジチオールの両末端のチオール基を-S-Auに置き換えた分子とする。表面グリーン関数はtight-bindingモデルに基づいて計算し、中性の分子ワイヤーの構造最適化および振動解析にはRHF法を、カチオンの電子状態の計算にはROHF法を用いた。Hellmann-Feynmanの定理を成立させるため、炭素、水素、およびイオウ原子の基底関数系として6-31Gにその一次微分を加えたものを、金原子の基底関数系としてMINIにその一次微分を加えたものを用いた。得られた振電相互作用定数を、電子輸送を記述できる非平衡グリーン関数法[1]に組み込むことで、架橋分子ワイヤー系 (Fig. 1) を流れる非弾性電流を計算した。

【結果】

架橋分子ワイヤー系 (Fig. 1) について計算した非弾性電流スペクトル (d^2I / dV_b^2 vs V_b プロット) の結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 から C=C 伸縮振動と S-Au 伸縮振動によって非弾性チャンネルが生じていることがわかるが、このことは非弾性電流スペクトルの実験結果 [2,3] の特徴を再現している。これら 2 つの振動モードと電子の相互作用が非弾性電流に寄与するのは、これらが大きな振電相互作用定数を持つためであり、その理由は振電相互作用密度 [4,5] を考えると理解できる。このように振電相互作用密度を解析することで、分子デバイスの設計が可能になると考えられる。

本研究の結果、off-resonant な条件では非弾性散乱によって電流値が増加し、resonant な条件下では電流値が減少することがわかった。さらに振電相互作用の局所的な描像を与える振電相互作用密度を考察することで、C=C 伸縮振動と S-Au 伸縮振動が大きな振電相互作用定数を持つことを理解できることが示せた。

参考文献

- [1] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP*, **20**, 1018 (1965).
- [2] W. Wang *et al*, *Nano Lett.* **4**, 643 (2004).
- [3] J. G. Kushmerick *et al*, *Nano Lett.* **4**, 639 (2004).
- [4] T. Sato *et al*, *J. Chem. Phys.* **124**, 024314 (2006).
- [5] K. Tokunaga *et al*, *J. Chem. Phys.* **124**, 154303 (2006).