

分子伝導の軌道理論

○吉澤 一成¹¹九州大学先導物質化学研究所(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

最近 20 年のナノテクノロジーの発展により、単一分子を金属電極にはさんだ分子ワイヤーの作製が可能となり、その電子伝導挙動が明らかになっている。分子レベルのナノスケール領域においては、その伝導挙動が分子の電子状態と密接に関わるため、従来の電気伝導理論ではそのコンダクタンス（電気抵抗の逆数）を記述することができない。そこで、一次元系のコンダクタンスを与えるランダウアの理論が分子レベルの電気伝導理論としてよく用いられている[1]。この理論により、単一分子特有の物性を反映する分子ワイヤーの電流-電圧特性などの興味深い物性が再現される。本発表では分子ワイヤーの伝導挙動と分子のフロンティア軌道との重要な関係について議論し、その実験的検証、さらにその応用についても紹介する。

【理論】

ランダウアのモデルに基づいて、コンダクタンスを与える仮想的な回路を示す（図 1）。中心にあるのがコンダクタンスを計算すべき分子であり、その分子は導線 L、R を通じて左右の電極につながれている。この分子ワイヤーのコンダクタンス g は以下の式で表される。

$$g = \frac{2e^2}{h} T(E_F)$$

ここで $T(E_F)$ はフェルミ準位での電子透過確率である。それは Fisher-Lee の関係式によって以下のように与えられる。

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)]$$

Γ は拡張関数、 G はグリーン関数である。分子と電極の相互作用が弱い場合、以下に示すゼロ次のグリーン関数で表すことが可能である。

$$G^{R/A}(E) \approx G^{(0)R/A}(E)$$

$$G_{rs}^{(0)R/A}(E) = \sum_k \frac{C_{rk}C_{sk}^*}{E - \epsilon_k \pm i\eta}$$

ここで、 C_{rk} は k 番目の分子軌道のサイト r での軌道係数である。 ϵ_k は k 番目の分子軌道のエネルギーである。電極のフェルミ準位が HOMO と LUMO の中間にあると仮定すると、HOMO と LUMO の寄与が他の軌道に比べて格段に大きくなり、それらの位相と振幅がコンダクタンスの大きさを決めることになる[2]。この分子コンダクタンスのフロンティア軌道則について、ナフタレン分子ワイヤーの例で見よう。

【結果と考察】

図 2 にヒュッケル近似で計算したナフタレンの電子透過確率を示す。カラー表示でないとよく分からないが、電極を 1-4 のサイトで連結させた場合にフェルミ準位での透過確率は最大になる[3]。1-5、2-3、2-6 での連結はこれに次ぐ透過確率を与える。一方で、1-8 と 2-7 の連結では透過確率は完全にゼロになる。この理由は、ナフタレン分子の HOMO と LUMO の位相と振幅の関係を見れば明らかである。

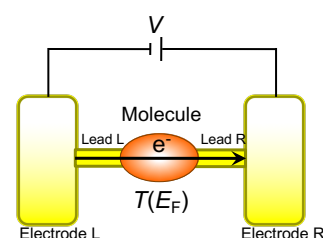
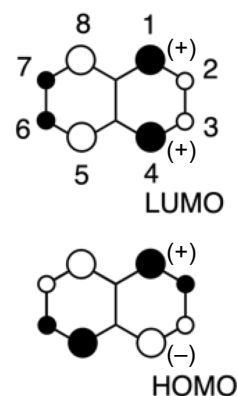


図 1. ランダウアモデル.



ここで黒は正の MO 係数、白は負の MO 係数を示している。ゼロ次のグリーン関数の HOMO と LUMO の部分に注目すると、1-4 の連結ではこれらが互いに強め合う。一方、1-8 と 2-7 の連結では HOMO と LUMO の寄与が互いに打ち消し合う。

$$\frac{C_{\text{HOMO}} C_{\text{HOMO}}^*}{E_F - \varepsilon_{\text{HOMO}} \pm i\eta} + \frac{C_{\text{LUMO}} C_{\text{LUMO}}^*}{E_F - \varepsilon_{\text{LUMO}} \pm i\eta}$$

$$1\text{-}4 \text{ connection: } \frac{(+)(-)}{(+)} + \frac{(+)(+)}{(-)} \neq 0$$

$$1\text{-}5, 2\text{-}3, 2\text{-}6$$

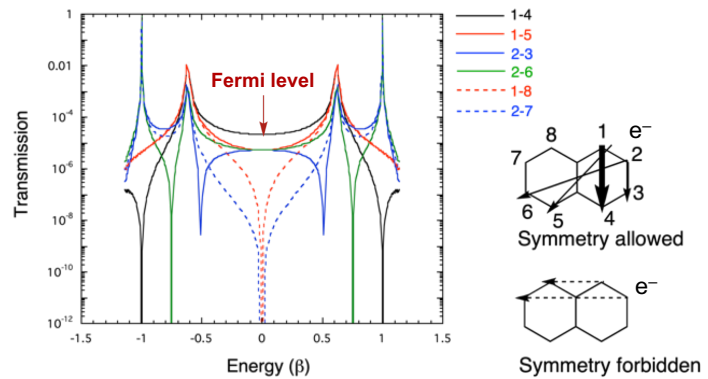


図 2. ナフタレン分子の電子透過確率の位置依存性[3].

このように、分子ワイヤーのコンダクタンスとフロンティア軌道との間には重要な関係が存在する。導かれた規則は、有効な電子輸送を得るための接続点をフロンティア軌道から予測することができるという便利なものであり、今後さまざまな応用が考えられる。

分子を金電極間に固定するには、一般にジチオール誘導体を合成する必要がある。ナフタレンジチオール (NDT) 誘導体においてもこの軌道則が同様に成り立つことを FMO 法により証明している[4]。この理論予測を実験的に検証するため、東大の菅原らに合成を、阪大の谷口らに単分子測定を依頼した。その結果、1, 4-誘導体のコンダクタンスは、2, 7-誘導体のコンダクタンスの 100 倍以上大きいことが観測された[5]。

このフロンティア軌道則は縮合多環芳香族炭化水素[6]、シクロファン[7]の伝導経路にも展開されている。分子のコンダクタンスは一種のトンネル効果であるため、分子長の増大によりコンダクタンスは指数関数的に減少するが、これとは逆に増大する興味深い系も見つかっている[8]。分子スイッチ[9]や分子整流素子[10]にも応用している。さらに、この軌道則はヘテロ原子系、非交互炭化水素にも拡張されている[11]。並列回路のコンダクタンスの考察も興味深い[12]。これらは、多田、近藤、野崎、スタイコフ、Li、辻らとの共同研究の成果である。

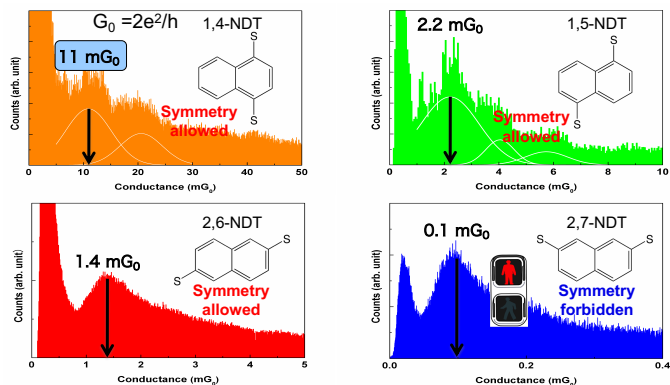


図 3. ナフタレンジチオール誘導体のコンダクタンス測定[5].

1. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
2. T. Tada, K. Yoshizawa, *ChemPhysChem*, **3**, 1035 (2002); *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8789 (2003).
3. K. Yoshizawa, T. Tada, A. Staykov, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9406 (2008).
4. Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5955 (2011).
5. M. Taniguchi, M. Tsutsui, R. Mogi, T. Sugawara, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11426 (2011).
6. X. Li, A. Staykov, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9997 (2010).
7. X. Li, A. Staykov, K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 181 (2012).
8. T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, S. Hamayama, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14182 (2004); T. Tada, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7565 (2004).
9. M. Kondo, T. Tada, K. Yoshizawa, *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 55 (2005); A. Staykov, D. Nozaki, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3517 (2007); Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa, *Thin Solid Films*, **518**, 444 (2009); Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21477 (2009).
10. A. Staykov, D. Nozaki, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11699 (2007); A. Staykov, X. Li, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 18451 (2012); Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2575 (2012); Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 26625 (2012).
11. X. Li, A. Staykov, K. Yoshizawa, *Theor. Chem. Acc.*, **130**, 765 (2011); Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9621 (2017).
12. K. Okazawa, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, to be published (2019).