芳香族単分子並列回路の電気伝導度とフロンティア軌道の関係

岡澤 一樹, 辻 雄太, 吉澤 一成*

九州大学先端物質化学研究所, 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

*e-mail: kazunari@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

(Received: December 11, 2019; Accepted for publication: January 9, 2020; Online publication: March 12, 2020)

According to the current superposition law in nanoscale, the conductance gets more than doubled when the number of paths is doubled. The superposition law can be applied to the molecular graph, which is a discrete mathematical expression for a structure consisting of nodes and edges. We previously revealed that the aromatic parallel circuit i.e. benzene molecule breaks the superposition law. In this paper, we show that $[4n+2]$ annulenes also break the current superposition law from the viewpoint of orbital interaction between two fragments in the parallel circuit.

キーワード: Single-molecular electronics, π -conjugated system, Graph theory, Hückel method, Frontier orbital

1 はじめに

π 共役系単分子は、固体や高分子の電気伝導では観測されない特異な電子輸送能力を有する。この性質は、実験及び理論的に証明された。これらの性質を用いて、AviramとRatnerは整流器としての性質を持つ分子構造を提案した [1]。以後、多くの研究により、様々な電子部品に対応する分子構造が提案されてきた。実際に電子部品を用いて分子デバイスを開発するには、単分子回路の法則を明らかにする必要がある。

単純な系である並列回路に注目する。マクロスケールの並列回路において、伝導度(抵抗の逆数)は以下の式で表される。

$$g = g_1 + g_2 \quad (1)$$

ここで、 g_i は各抵抗における伝導度である。Magogaらは、ナノスケールにおける並列回路の伝導度がマクロスケールの値とは異なり、以下の式となることを発見した [2]。

$$g = g_1 + g_2 + 2\sqrt{g_1 g_2} \quad (2)$$

$$g \ll g_1 + g_2 + 2\sqrt{g_1 g_2} \quad (3)$$

ここで、 $2\sqrt{g_1 g_2}$ は波動関数の重ね合わせの項である。式(2)は、強め合う量子干渉で、2つの経路の波動関数が同位相の場合に生じる。式(3)は、弱め合う量子干渉で、

2つの経路の波動関数の位相が逆位相の時に生じる。経路の長さが同じ時、波動関数の位相は一致すると考えられるため、同じ長さの並列回路では強め合う量子干渉が生じる。

我々は、単分子並列回路に適用すると、芳香族性によって式(2)が成り立たなくなることを非平衡グリーン関数法と量子化学計算を組み合わせた方法により明らかにしたことを報告している [3]。本稿では、グラフ理論及びHückel法を用いて $4n+2\pi$ 電子系並列回路の伝導度について議論する。

2 分子軌道と伝導度の関係

金属-分子-金属の系において、伝導度 g は、一方の電極から他方の電極へのFermi準位における電子透過確率 $T(E_F)$ に比例する [4]。そして、電子透過確率は、ゼロ次のGreen関数 $G_{rs}^{(0)}(E_F)$ の2乗の絶対値に比例する。

$$g = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \approx \frac{2e^2}{h} \gamma_L \gamma_R \left| G_{rs}^{(0)}(E_F) \right|^2 \quad (4)$$

ここで、 $\gamma_{L(R)}$ は分子-電極間のカップリングである。ゼロ次のGreen関数は、以下の式で表される。

$$G_{rs}^{(0)}(E_F) = \sum_k \frac{C_{rk} C_{sk}^*}{E_F - \epsilon_k \pm i\eta} \quad (5)$$

ここで、 $C_{r(s)k}$ は k 番目の分子軌道の軌道係数、 ϵ_k は k 番

Figure 1. A graph representation corresponding to benzene molecule.

目の分子軌道の軌道エネルギーである。式(5)の分母は、エネルギー的にFermi準位に近い軌道が最も小さくなるため、ゼロ次のGreen関数はFermi準位に最も近い軌道、すなわちHOMOとLUMOの寄与が最大になる。よって、次のような関係式で示すことができる [5].

$$G_{rs}^{(0)}(E_F) \propto \frac{C_{r,\text{HOMO}}C_{s,\text{HOMO}}}{E_F - \varepsilon_{\text{HOMO}} \pm i\eta} + \frac{C_{r,\text{LUMO}}C_{s,\text{LUMO}}}{E_F - \varepsilon_{\text{LUMO}} \pm i\eta} \quad (6)$$

式(6)より単分子の伝導度の傾向は、フロンティア軌道のエネルギー、すなわちHOMO-LUMOギャップと軌道係数からわかる。このことを電気伝導に関するオービタルルールと呼ぶ。

3 $4n+2\pi$ 電子芳香族並列回路の伝導度

単一分子の導電性は、 π 共役ネットワークによるものであるため、1つの π 軌道をノードとしたグラフとして表すことができる。Figure 1では、ベンゼンをグラフ表示している。

単分子並列回路は、単一回路に π 共役分子が付加したものであると考えることができる。例えば、ブタジエンの単一回路にエチレンが付加するとベンゼンの並列回路となる。著者らは、2つの経路が等価である場合、式(2)が満たされない、すなわち並列回路の伝導度が単一回路の伝導度よりも低い場合があることを明らかにした (Figure 2)。さらに、単一回路のフラグメントとそれ以外のフラグメントの軌道相互作用が、鏡映対称性より、非芳香族並列回路の場合はHOMO-HOMO及びLUMO-LUMOの相互作用でHOMO-LUMOギャップが小さくなり、芳香族並列回路では2つのHOMO-LUMO相互作用により、HOMO-LUMOギャップが大きくなることを明らかにした [3].

本稿では、グラフ理論を用いることで、さらに一般化した $4n+2\pi$ 電子系でHOMO-LUMO相互作用になることを示す。1つのノードは1つの π 電子を持っているため、ノード数が $4n+2$ 個の並列回路を考える (Figure 3)。Figure 3において、黒丸は電極と接触しているノードである。Figure 3の並列回路のグラフは単一回路の部分グ

Figure 2. Transmission spectra for (a) non-aromatic parallel circuit and (b) aromatic parallel circuit. The spectra were calculated using the nonequilibrium Green's function combined with the Hückel MO method (NEGF-HMO). The green lines denote the transmission probability for the single circuit and the red lines denote the transmission probability for the parallel circuit.

Figure 3. Molecular graph for an aromatic ring and its two fragments. Filled nodes denote locations at which the electrode is attached.

ラフ (G_1) とそれ以外の部分グラフ (G_2) に分けることができる。各部分グラフのノード数 $V(G_i)$ は以下になる。

$$V(G_1) = 2n + 2, V(G_2) = 2n (n = 1, 2, \dots) \quad (7)$$

軌道が縮退していない系では、HOMOは軌道エネルギーの低い方から $\frac{1}{2}V(G_i)$ 番目、LUMOは $\frac{1}{2}V(G_i) + 1$ 番目に位置する。すなわち、 G_1 のHOMOは $n+1$ 番目、LUMOは $n+2$ 番目に、 G_2 のHOMOは n 番目、LUMOは $n+1$ 番目に位置する。 π 共役直鎖分子の鏡映対称性は、エネルギーの低い順から奇数番目の軌道は全対称(S)、偶数番目の軌道は反対称(A)となり、同じ対称性の時に相互作用できるため、 G_1 のHOMOは G_2 のLUMOと、 G_1 のLUMOは G_2 のHOMOと相互作用することができる。よって、芳香族並列回路はHOMO-LUMO相互作用となりHOMO-LUMOギャップが大きくなるため、式(2)を満たさないことがわかる。実際に、Hückel法を用いてベンゼンの軌道相互作用に注目すると、HOMO-LUMO相互作用になっていることがわかる (Figure 4)。

Figure 4. Orbital interaction diagram of benzene partitioned into butadiene and ethylene parts.

4 まとめ

本稿では、 $4n+2$ 個の π 電子を持つ並列回路の伝導度の傾向についてHückel法及び電気伝導に関するオービタルルールを用いて議論した。その結果、 $4n+2$ 個の π 電子環状分子はHOMO–LUMO相互作用により伝導度が下がることを明らかにした。

謝辞

本研究は、日本学術振興会(JSPS)の科研費(JP17K14440, JP17H03117, JP18H04488, 及びJP19H04700)の助成によって実施された。

参考文献

- [1] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974). DOI:10.1016/0009-2614(74)85031-1
- [2] M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B*, **59**, 16011 (1999). DOI:10.1103/PhysRevB.59.16011
- [3] K. Okazawa, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 3322 (2020). DOI:10.1021/acs.jpcc.9b08595
- [4] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas, *Phys. Rev. B*, **31**, 6207 (1985). DOI:10.1103/PhysRevB.31.6207, PMID:9935492
- [5] T. Tada, K. Yoshizawa, *ChemPhysChem*, **3**, 1035 (2002). DOI:10.1002/cphc.200290006, PMID:12516215