

有機分子－金属電極接合の軌道解析

○板倉 広朗¹、笛野 博之¹、田中 一義^{1,2}

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）

²JST-CREST（〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8）

【緒言】

分子ナノデバイスを構成する有機分子を電極表面に接合させる様式として、硫黄原子と金表面の間の化学結合が多用されている。電極に吸着した分子の伝導特性では、分子と電極の接合様式が重要な役割を担うにもかかわらず、この接合の特性はまだ明らかにはされていない。本研究ではこの点に注目し、第一原理計算により有機分子ワイヤーモデル(C₄H₅S、C₄H₅Se、C₄H₅Te)と金属表面 (Au(111)面) との接合の電子状態を解析することで、接続アンカーと金属電極のマッチング特性を理論的に評価した。

【方法と結果】

分子ワイヤーが、Au(111)面のモデルの3層からなる Au₃₀ クラスタに吸着した系について構造最適化を行った。計算方法は B3LYP 法、基底関数は金クラスタを LANL2DZ、アンカー部位の S、Se 原子を aug-cc-pVDZ、Te 原子を aug-cc-pVDZ-PP、その他の分子ワイヤーの構成元素を 6-31G** とし、Gaussian03 プログラムを用いた。その結果、アンカー原子が Au(111)面の bridge site (Au-Au 結合上) に吸着した構造が存在することが分かった。それぞれの最適化構造における吸着エネルギーを表 1 に示す。吸着エネルギーは S < Se < Te となり、接続アンカーが Te 原子の時が最も強く吸着していることが分かった。

また、得られた吸着構造に対し、占有数を伴い、原子、あるいは原子間に局在化した軌道を表現する Natural Bond Orbital (NBO)を用いて、軌道解析を行った。計算方法は最適化計算と同様とし、NBO5.0 プログラムを用いた。結果の一例として、bridge site に吸着した S 原子と Au との結合性 NBO の概形を図 1 に示す。Se、Te 原子に関しても、同様の結合性 NBO を確認することができた。また、軌道解析の結果、Au の s 軌道とアンカー原子の p 軌道との相互作用が結合に大きく寄与していることが分かった。

表 1 最適化構造における吸着エネルギー

Anchor	Adsorption site	Adsorption energy (kcal/mol)
S	bridge	7.93
Se	bridge	13.13
Te	bridge	25.43

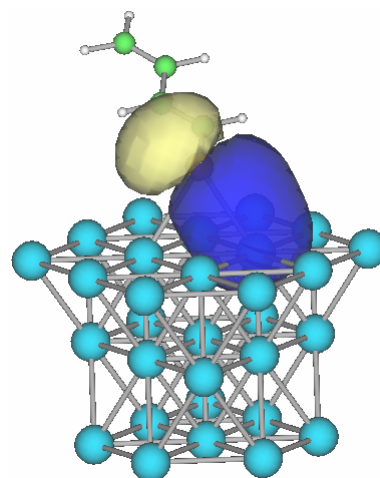


図 1 bridge site に吸着した S 原子と Au との結合性 NBO