

## 4P044

### ジアリールエテンのコンダクタンスに関する理論的予測

(九大先導研) ○辻 雄太・Aleksandar Staykov・吉澤 一成

【序】ジアリールエテンは代表的なフォトクロミック分子であり、開環体と閉環体で電子状態やコンダクタンスなどの様々な物性が異なる。そのため、光スイッチや光メモリーといった光応答性の分子エレクトロニクス素子としての応用が期待されている<sup>1</sup>。本研究では、図1に示したジアリールエテンのコンダクタンスをヒュッケル法および密度汎関数法（DFT）レベルの非平衡グリーン関数法により理論的に求めた。ジアリールエテンの電子輸送物性を分子軌道論の観点から予測することは分子デバイスの設計において大変有用な知見を与える。

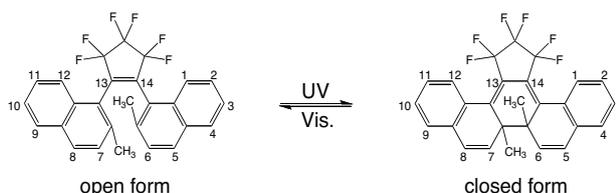


図1. ジアリールエテンの光異性化反応。

【計算方法】近年、フロンティア軌道の位相と振幅から単一分子の電子輸送物性を定性的に予測する規則が提案されている<sup>2,3</sup>。効果的な電子輸送を実現するためには以下の二つの条件を満足する必要がある。(1) HOMO と LUMO の振幅が大きい原子を電極に接続しなければならない、(2) 電極に接続される2原子上の分子軌道係数の積の符号が HOMO と LUMO で異なっていなければならない。電極に接続される2原子上の分子軌道係数の積の符号が HOMO と LUMO で等しい場合、コンダクタンスへの寄与が互いに打ち消し合うのでコンダクタンスは小さくなる。

本研究では、まずヒュッケル法に基づいて3位と10位および3位と11位をそれぞれ電極に接続した場合のコンダクタンスを求めた。図2にヒュッケル法により求めたジアリールエテンのフロンティア軌道を示す。開環体はエテン部位とナフタレン部位の間に大きな二面角 $\theta$ を有するため、この間の共鳴積分 $\beta$ を次のように置き換えて計算した。

$$\beta = \beta_{C-C} \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 $\beta_{C-C}$ は炭素原子間の共鳴積分である。二面角は $80^\circ$ とした。平面的な構造である閉環体は単純ヒュッケル法により計算した。次に、DFTによる定量的な計算を行い、ヒュッケル法による定性的な予測と比較した。

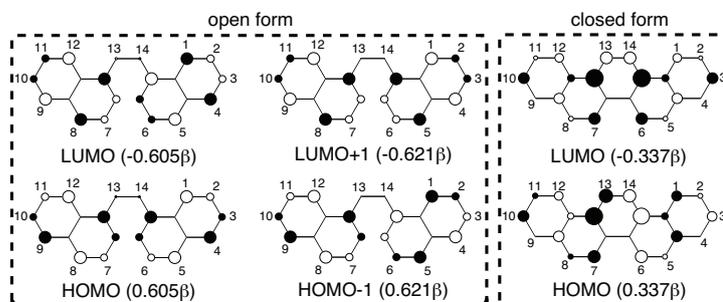


図2. ジアリールエテンのフロンティア軌道。

【結果及び考察】 図2から開環体の HOMO と HOMO-1 および LUMO と LUMO+1 のエネルギー準位は近接しており、コンダクタンスに対する寄与はほとんど等しいと考えられる。開環体では、3位と10位を電極に接続する場合は HOMO と LUMO+1 および HOMO-1 と LUMO がそれぞれのコンダクタンスへの寄与を打ち消し合い、3位と11位を電極に接続する場合は HOMO と LUMO および HOMO-1 と LUMO+1 がそれぞれのコンダクタンスへの寄与を打ち消し合うため、いずれの接続においても伝導性が低いと予測される。閉環体では、3位と10位を電極に接続する場合は条件(1)、(2)を満足するので伝導性が高いと予測されるが、3位と11位を電極に接続する場合は HOMO と LUMO がそれぞれのコンダクタンスへの寄与を打ち消し合うため、伝導性は低いと予測される。

図3と図4にヒュッケル法およびDFTで求めた透過確率を示す。ヒュッケル法からフェルミエネルギー ( $E=0$ ) における透過確率は閉環体の3位と10位の接続以外はほとんど0であると予測された。DFTの計算でも同様にフェルミエネルギーにおける透過確率は閉環体の3位と10位の接続以外はほとんど0となった。フロンティア軌道の位相と振幅に基づいた定性的なコンダクタンスの予測と定量的なDFT計算の結果が一致することが示された<sup>4</sup>。

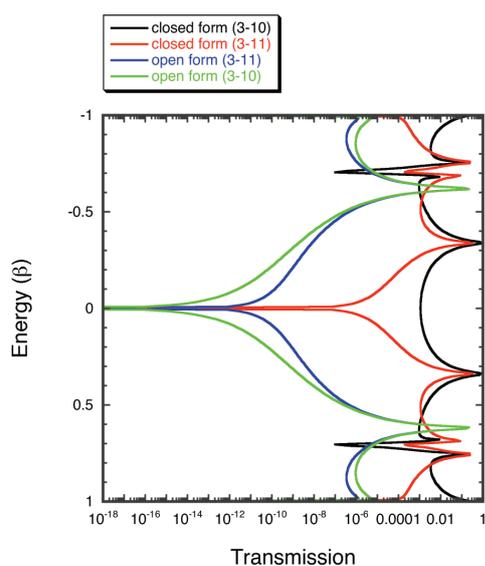


図3. ヒュッケル法により求めた透過確率.

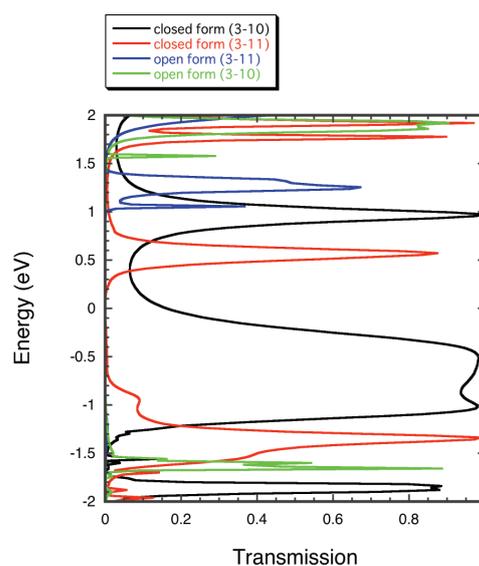


図4. DFTにより求めた透過確率.

#### 【参考文献】

- (1) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
- (2) Tada, T.; Yoshizawa, K. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 1035.
- (3) Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9406.
- (4) Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *Thin Solid Films* **2009**, in press.