

## 有機ラジカル間の磁氣的相互作用を利用した 分子ワイヤの減衰定数 $\beta$ の理論的計算

(京大院工<sup>1</sup>, 京大福井セ<sup>2</sup>) 西澤 尚平<sup>1</sup>, 長谷川 淳也<sup>1,2</sup>, 松田 建児<sup>1</sup>

### Theoretical investigation of the $\beta$ value of the phenylene and phenylene ethynylene units by evaluating exchange interaction between organic radicals

(Kyoto Univ.) Shohei Nishizawa, Jun-ya Hasegawa, Kenji Matsuda

【序】  $\pi$  共役系分子ワイヤは、将来の分子エレクトロニクスにおいて導線の役割が期待されている分子の一つである<sup>1</sup>。分子ワイヤの特性は、電子のトンネリングによる減衰定数  $\beta$  で特徴づけられる。分子1つを流れるトンネル電流は長さ  $l$  に対して、量子化コンダクタンスを  $G^0$ 、減衰定数を  $\beta$  とすれば、 $G = G^0 \exp(-\beta l)$  の関係式で記述される。この挙動はトンネル電流のみに留まらず、電子移動速度定数や交換相互作用にも見られることが実験により確認されている<sup>2,3</sup>。これら電子移動や交換相互作用は共に  $\pi$  共役鎖へのトンネル電流への寄与が期待されることから、量子化コンダクタンスと同様の減衰定数を有する指数減衰が期待される。このことは電子移動もしくは交換相互作用の減衰定数を見積もることが出来れば、コンダクタンスの減衰定数を見積もることが出来ることを意味する。本研究ではこのような観点から、両端に有機ラジカルを結合させた分子について、ラジカル間の交換相互作用の  $\pi$  共役系に対する長さに対する依存性を理論計算により検討した。

【計算】 ビラジカル間の交換相互作用の大きさは Heisenberg effective Hamiltonian

$$H = -2JS_1S_2$$

で記述される。交換相互作用の大きさは交換積分  $J$  の大きさに比例する。山口らのグループはこの模型より交換積分  $J$  を計算する理論式を導出した<sup>4</sup>。

$$J = \frac{E_{BS} - E_T}{\langle S_T^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle}$$

ここで、 $E_T$ ,  $E_{BS}$  はそれぞれ三重項、Broken-Symmetry (BS) 状態のエネルギーであり、 $\langle S_T^2 \rangle$  および  $\langle S_{BS}^2 \rangle$  はスピン 2 乗演算子の平均値である。これは、三重項状態と一重項状態のエネルギー差を評価し  $J$  を算出する方法である。これを BS 法と呼ぶことにする。計算に使用するプログラムは Gaussian09 を、計算手法は DFT(UB3LYP/6-31g\* および 6-311g\*\*) を使用した。また、一重項・三重項状態を計算する際には基底状態である三重項状態の最適化構造を用いた。

【結果と考察】 我々はニトロニトロキシド(NN)とベルダジル(VER)を有機ラジカル種として選び、オリゴフェニレン(PP)とオリゴフェニレンエチニレン(PE)を  $\pi$  共役ワイヤに選んだ。そし

て、以下の図にあるように NN-PP、NN-PE、VER-PP、VER-PE の 4 種類の分子群を設計し(図 1)、それらについて交換相互作用の距離依存性について調べた。

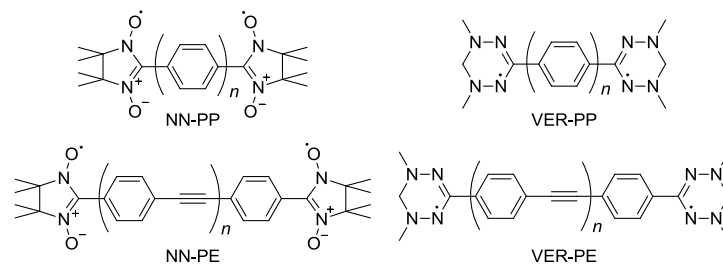


図 1. 設計した分子群

それぞれの分子群に対して繰り返しユニットを 1 つずつ伸長させ、そのたびに交換相互作用をラジカル間の距離に対してプロットした。(図 2)

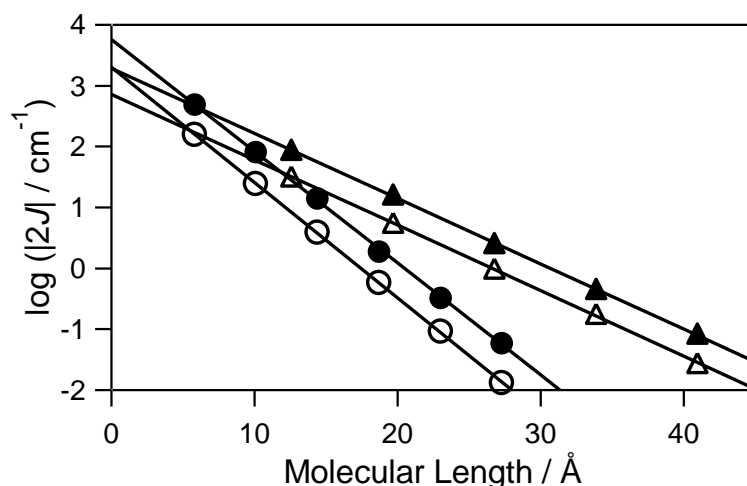


図 2. 交換相互作用の距離依存性

○ : VER-PP ● : NN-PP △ : VER-PE ▲ : NN-PE

片対数グラフの傾きから、NN の系では PP に対して  $\beta=0.42 \text{ \AA}^{-1}$ 、PE に関しては  $\beta=0.24 \text{ \AA}^{-1}$  であることが計算された。コンダクタンスの実験では PP に対して  $\beta=0.41 \text{ \AA}^{-1}$ 、PE に対して  $\beta=0.20 \text{ \AA}^{-1}$  であることが報告されており<sup>5,6</sup>、今回計算した値はこれをよく再現している。また、VER の系でも、PP に関して  $\beta=0.44 \text{ \AA}^{-1}$ 、PE に関して  $\beta=0.24 \text{ \AA}^{-1}$  であることが計算され、 $\beta$  はスピン源である両端のラジカル種に依存せず、分子ワイヤを構成するユニット分子にのみ依存することが示された。これらの結果から、BS 法は有機分子ワイヤの  $\beta$  値を予測する上で有用であることが実証された。

#### 【参考文献】

(1) A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science*. **2003**, 300, 1384. (2) K. Higashiguchi, K. Yumoto, K. Matsuda, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5286. (3) B. Schlicke, P. Belser, L. De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4207. (4) K., Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, L1362. (5) Wold, D. J.; Haag, R.; Rampi, M. A.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2813. (6) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang F. *ACS Nano* **2009**, 3, 3861.