

ジアリールエテンの整流作用に関する理論的研究

(九大先導研) 古賀 惇也, 辻 雄太, 吉澤 一成

Asymmetric Diarylethene as a Dual-Functional Device Combining Switch and Diode

(IMCE Kyushu Univ.) Junya Koga, Yuta Tsuji, and Kazunari Yoshizawa

【序】単一分子デバイスは近年限界が指摘されつつあるシリコンベースの半導体デバイスにとって代わる次世代のデバイスとして注目を集めており、その実現のために単一分子レベルでの電子輸送物性を明らかにすることは非常に重要な研究課題となっている。整流機能を持つ単一分子デバイスの例として、単一分子ダイオードがあげられる[1]。これは、一つの分子の中にドナー性の部分とアクセプター性の部分とを作り出すことで、整流作用を持たせるという考えに基づいている。単一分子デバイスの研究の起源である分子ダイオードは、理論、実験の両面から盛んに研究が行われている。本研究では、非対称な構造を持つジアリールエテン[2,3]の単一分子レベルでの整流作用に焦点を当てる。フォトクロミック分子であるジアリールエテンの閉環体と開環体について単分子の電気伝導度には大きな差がある事がこれまでの研究により確認されている。本研究により、光スイッチ能を持つ単一分子ダイオードという新規の単一分子デバイスの提案を行う。

【計算方法】ジアリールエテン中の複素環のヘテロ原子の整流作用に与える影響を明らかにするために図 1 に示すモデル分子を用いて検討した。これらのモデル分子は実際に合成が報告されている分子を基にした。モデル分子には電極と接合する部位としてチオール基を導入した。これらの

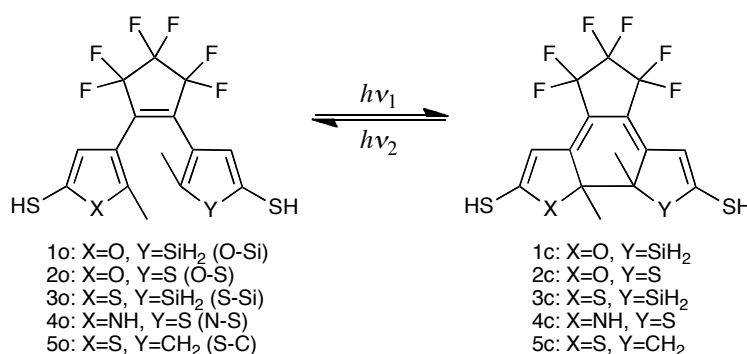


図 1. ジアリールエテンのモデル分子

分子を金電極に導入した系を用いて単一分子上の電気伝導特性について検討した。電気伝導の計算手法として、非平衡グリーン関数法(NEGF 法)と密度汎関数法(DFT)を組み合わせた第一原理的アプローチ(NEGF-DFT 法)を用いた。計算プログラムには二つの半無限の金電極間に挟まれた分子という系に対して NEGF-DFT 法による第一原理電気伝導計算が可能な ATK プログラムを用いた。交換相関汎関数として GGA-PBE を採用し、基底関数には Single- ζ Polarized (SZP)を金原子に、Double- ζ Polarized (DZP)をその他の原子に対して用いた。-1.0 V から 1.0 V 間の電流電圧曲線を算出し、整流作用が働く方向、作用の大きさを検討した。

【結果と考察】

スイッチとしての特性を検討するために開環体と閉環体との電流値を比較した。それぞれの分子について閉環体の方が 50~200 倍程度高い伝導性を示し、対称な構造を持つジアリールエテンと同様にスイッチとしての役割を持つことが確認された。今回検討したモデル分子の中では Si を含む分子が他の分子よりも高いスイッチ特性を示した。

単分子の整流作用を議論するために、算出した電圧に対する電流の値から整流比 $R = \{-I(V)/I(V)\}$ を得た(図 2)。整流比の値が 1 より大きいほど大きな整流作用を持つ。図 2 より、それぞれのモデル分子について整流作用が確認できた。また、ヘテロ原子の組み合わせにより整流作用の大きさが影響を受けることが示され、閉環体において最も大きな整流作用を示したのは、O-Si の組み合わせを持つ分子であった。整流作用の大きさは以下 S-O、S-Si、S-N、S-C の順に小さくなり、これは互いの電気陰性度の差の順番と一致するものであった。単分子上のヘテロ原子間の電気陰性度の差と最大整流比の関係は図 3 に示されるように、直接的な関係がある事が示された。ジアリールエテンの整流作用を考える上で、複素環のヘテロ原子の電気陰性度は重要な指標となりうることを明らかにした。ヘテロ原子がジアリールエテンの整流作用に対して大きく影響を与えることが明らかとなった。

本研究では、スイッチおよびダイオードの両方の機能を持ち合わせた新規の分子デバイス提案した[4]。Si を含む実際に合成された分子を用いてさらに現実的な系についても検討する予定である。

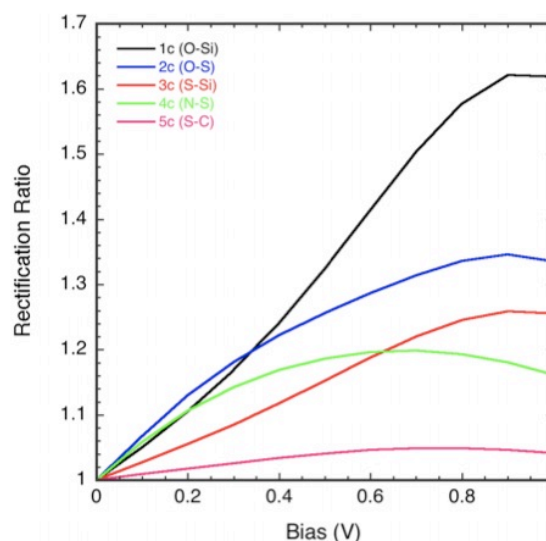


図 2. 電圧に対する整流比

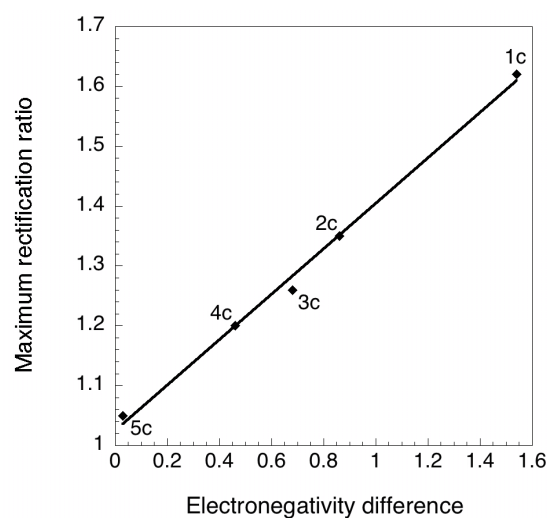


図 3. ヘテロ原子の電気陰性度の差と最大整流比の関係

[1] Aviram, A.; Ratner, M. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.

[2] Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.

[3] Pu, S.; Wang, R.; Liu, G.; Liu, W.; Cui, S.; Yan, P. *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 195.

[4] Tsuji, Y.; Koga, J.; Yoshizawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* ASAP.