

TOTが O_2 の磁氣的相互作用と電気伝導性に関する理論研究

(阪大院理) ○木下啓二、川上貴資、北河康隆、山中秀介、奥村光隆

Electronic conductivity of aromatic hydrocarbons can be affected
by adsorbing triplet oxygen molecule.(Graduate School of Science, Osaka University) ○ Keiji Kinoshita, Takashi Kawakami,
Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】コンピュータに使われる半導体デバイスは微細化によりその集積度を向上させることで性能向上やコストダウンなどを実現してきた。現在では 20nm ほどの線幅を持つデバイスも登場している。しかし、これ以上の微細化ではこれまで想定されていなかった問題が顕著に表れる。トンネル効果によるリーク電流や界面散乱による電気抵抗の急激な増加などである。こうした問題から新材料によるブレークスルーが望まれており、分子デバイスが候補の一つとして挙げられている。

多環芳香族炭化水素は非局在化した π 電子系の電子移動の起こりやすさから分子デバイス材料として注目されている。こうした分子系では電気伝導性、光吸収などの特性において非局在化した π 電子が重要な役割を担うことが分かっている。近年は図 1 に示すような phenalenyl や trioxotriangulene(TOT)誘導体[1]といった開殻電子を持つ分子や、それに類似した骨格を分子内に持つ物質は非結合性軌道やそれによって形成されるネットワークが種々の電子物性において興味深い性質を示すことが期待されている。こういった多環芳香族炭化水素分子をデバイスに応用するにはその相互作用を解析し、特性を制御することが重要である。その一環として化学修飾による制御も盛んに研究されている。本研究は分子デバイスの実現に向けて、開殻分子系の磁氣的相互作用や化学修飾によるそれらへの影響を量子化学計算により解析することで分子設計指針を提案することを目指す。

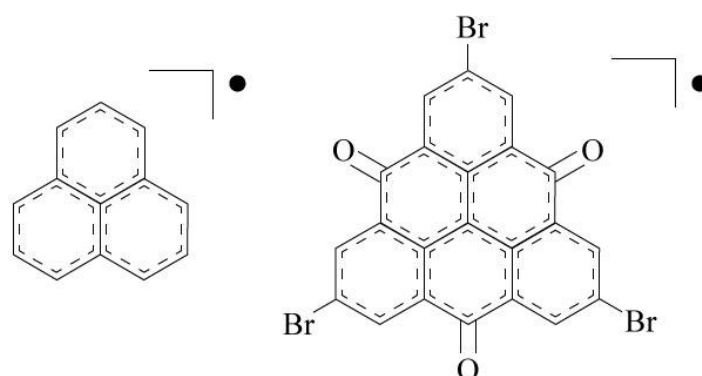


図 1.安定有機ラジカルである(左) phenalenyl と(右) TOT 誘導体である Br₃TOT の構造。

【計算と結果】まず、phenalenyl の電子物性に関して詳細に調べた。化学修飾による影響を調べるためにフェナレニルに酸素分子が吸着し、1-フェナレノンを生成するまでの反応経路探索を行った。その結果、3つの遷移状態(TS)を経る反応経路が見つかった。この反応のエネルギープロファイルを図2に示す。それぞれのTSでの活性化障壁はそれぞれ約15、3、40kcal/mol程度である。特にTS3のエネルギーが高いことから室温下ではTS3を超えて反応が起こりにくいと推定される。また安定構造としては、最も安定なPSと、それより弱い吸着状態であるIM1とIM2が得られた。以上から酸素分子は結合が切れることなくグラフェン上のラジカル性が大きな部分構造へ吸着する可能性が示された。また、分子間の磁気的な相互作用は我々は従来より解析してきた[2-5]。これは、森田らのTOT結晶に関する知見を与えることができる。

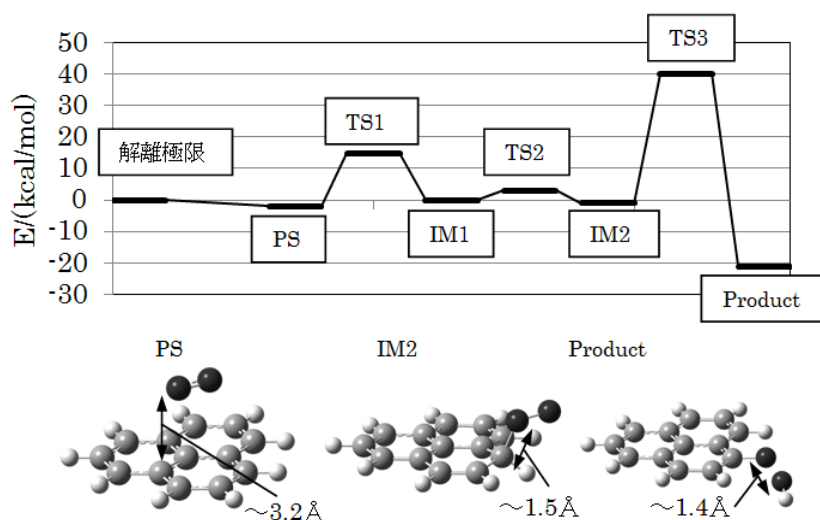


図2. ULC-BLYPでのフェナレニル-O₂の相互作用のエネルギープロファイル (PS: 物理吸着、TS: 遷移状態、IM: 中間体)

次に、森田らの報告にあるBr₃TOT結晶中における最近接の2分子間の磁気的相互作用について調べた。結晶中のBr₃TOT分子は分子面同士で近接するもの(面間距離は3.4 Å)、酸素原子同士で階段状に接するもの(O-O距離は3.1 Å)、同一平面内の2分子が酸素原子と臭素原子で近接するもの(O-Br距離は3.2 Å)の3種類を考えた。この計算はB3LYP/6-31G**により行った。解析の詳細は当日報告する。

参考文献

- [1] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nature Mater.* **10** (2011) 947.
- [2] Yasushi Morita, Junya Kawai, Naoki Haneda, Shinsuke Nishida, Kozo Fukui, Shigeaki Nakazawa, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Takashi Kawakami, Kizashi Yamaguchi and Kazuhiro Nakasuji, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 7991.
- [3] Y. Takano et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 11122
- [4] Y. Takano et al., *Chem. Phys. Lett.* **358** (2002) 17
- [5] T. Ukai et al., *Polyhedron*, **26** (2007) 2313.