

計算化学的評価

(1. 京大院・工 2. 北大触セ) ○西澤 尚平¹ 長谷川 淳也² 松田建児¹

Theoretical evaluation of the efficiency of electron tunneling through the molecule by calculating the exchange interaction between organic radicals

(1. Kyoto University 2. CRC, Hokkaido University)

○Shohei Nishizawa¹, Jun-ya Hasegawa², Kenji Matsuda¹

【序】

近年分子エレクトロニクスと呼ばれる分野が注目を集めている。これは単一分子に電子素子としての機能を付与しようとする試みである。その中でも分子ワイヤは分子回路を構成する上で導線となりえる最も重要な電子素子のひとつである。単一分子の伝導性は分子コンダクタンス G という物理量で一般に測定され、分子長 l に対して(1)に表現されるように指数関数的に減衰する。

$$G = G_0 \exp(-\beta l) \quad (1)$$

ここで β は分子ワイヤを構成する分子ユニットの構造に依存することが知られている。この量が小さいほど分子 1 個あたり電子が透過しやすいといえ、従って分子ワイヤの性能を代表する物理量といえる。このような分子長に対する指数関数的な振る舞いは電子移動速度定数 k や交換相互作用 J にも見られ、同じ分子ユニットに対して同じ β を有することが実験的に報告されてきた。 G は分子長だけではなく二面角 θ にも依存し、式(2)で表現されることが報告されている。

$$G = G_0 \cos^2 \theta \quad (2)$$

もし J と G が同一の物理現象に立脚しているのならば、 J に対して式(3)および(4)が成り立つと予想される。

$$J = J_0 \exp(-\beta l) \quad (3)$$

$$J = J_0 \cos^2 \theta \quad (4)$$

我々は、DFT 計算に基づく山口らによる手法を用いて式(3)および(4)が成立するかどうか調査した。

【計算方法】

我々は 7 種類の分子ユニットからなるビラジカルを作成し(Figure 1)、分子ユニットを 1 つずつ伸ばさせながら J を計算し、分子長に対する J の依存性を調査した。二面角依存性に関しては biphenyl と 2,2'-bithiophene からなる 4 種類のビラジカルを作成し(Figure 2)、二面角を 0° から 180° まで 15° 刻みで固定し J を計算した。Biphenyl に関しては C_2 対称性が存在するので 0° から 90° まで計算を行った。ラジカル種には nitronyl nitroxide(NN)と verdazyl(VER)を用いた。我々は手始めに分子全体を三重項で構造最適化した。次いでその構造で一重項 1 点計算を行い Broken-Symmetry 状態を得た。最後に山口らによって提案された式(5)にて J を求めた。計算はすべて Gaussian09 プログラムを用いて行われた。

$$J = \frac{E_{BS} - E_T}{\langle S_T^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle} \quad (5)$$

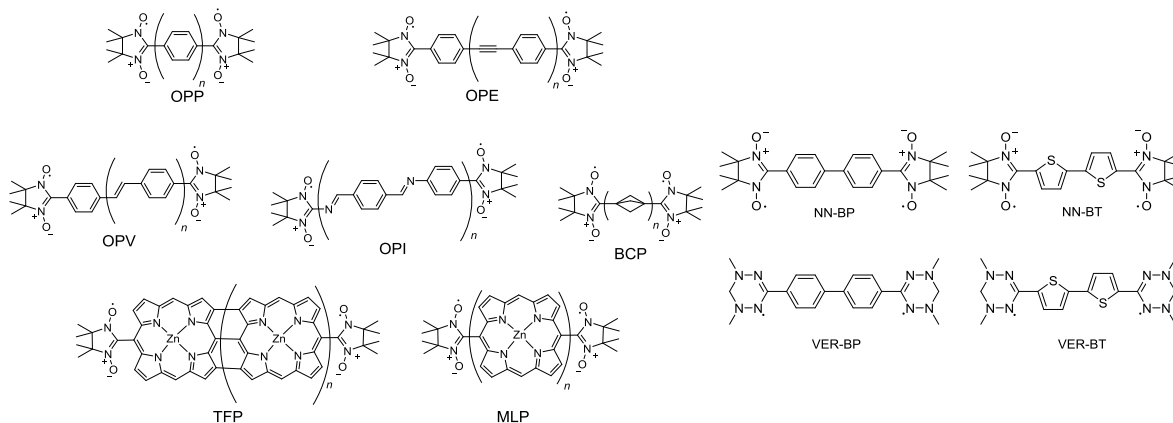


Figure 1 Biradicals used for investigation of β values **Figure 2** Biradicals used for investigation of dihedral angle dependence

【結果と考察】

Figure 1 に示される 7 種類の分子ユニット oligo(*p*-phenylene)(OPP), oligo(phenylene ethynylene)(OPE), oligo(phenylene vinylene)(OPV), oligo(phenylene imine)(OPI), bicyclo[1.1.1]pentane oligomer(BCP), β , *meso*- β , triply-fused porphyrin oligomer (TFP), *meso, meso*-linked porphyrin oligomer(MLP) に関して J の β を計算した。計算結果は分子長に対する片対数グラフ上で直線状に乗ったことから、 J は l に対して式(3)のように指数関数的に振舞うことが示された。(Figure 3) この傾きから β は OPP, OPE, OPV, OPI, BCP, TFP, MLP に対してそれぞれ 0.41 \AA^{-1} , 0.25 \AA^{-1} , 0.22 \AA^{-1} , 0.32 \AA^{-1} , 0.77 \AA^{-1} , 0.03 \AA^{-1} , 0.65 \AA^{-1} と計算され、それぞれの分子に対応する既報の G の β と良い一致を見せた¹。また J は VER よりも NN のほうが大きい、 β には影響がないことが示された²。Figure 2 に示される 4 種類の分子ユニットに関しては J が θ に対して $\cos^2 \theta$ に比例することが確認された³。またスピン種に依存せず式(4)が成立することも分かった。(Figure 4) これらの計算により G と J の l と θ に対する類似性が明らかとなった。この結果は G と J がともに π -共役を介した電子のトンネリングにその起源を有することを示唆すると考えられる。

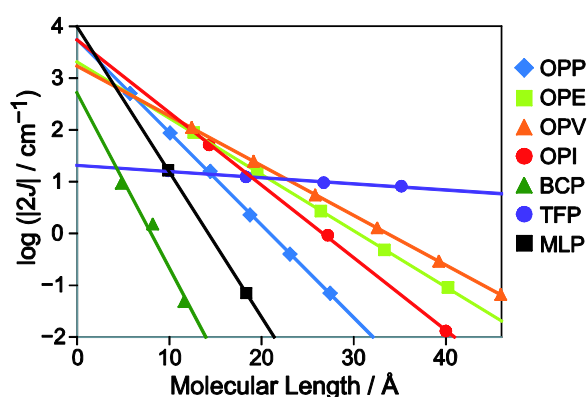


Figure 3 Length dependence of J

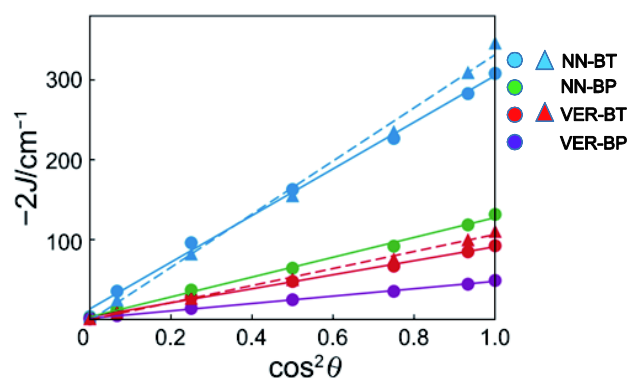


Figure 4 Dihedral angle dependence of J

Broken line correspond to the range from 90° to 180° .

【引用】

1. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Mastuda *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26280. 2. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *555*, 187. 3. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 530.