

ジアリールエテン誘導体の光スイッチング効率に関する

計算化学的研究:電子トンネリング効率に基づく考察

(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)

Computational Investigation into Photoswitching Efficiency of Diarylethene Derivatives: An Insight Based on Decay Constant of Electron Tunneling

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

○Shohei Nishizawa, Jun-ya Hasegawa, Kenji Matsuda

【序】

ジアリールエテン(DAE)は紫外/可視光の照射によって閉環体から開環体へと可逆的に分子の π 共役のトポロジーが変化する有機化合物である。従ってコンダクタンス G や交換相互作用 J を変化させることが可能であり、光スイッチとしての応用が期待される。光スイッチ分子としての DAE の性能は閉環体と開環体との G または J の比 $G(\text{closed})/G(\text{open})$ または $J(\text{closed})/J(\text{open})$ というスイッチング効率(SE)で表現される。DAE に関しては様々な SE が実験・理論の両面から報告されているが、より高性能な分子スイッチを作成する上でどのような π 共役のトポロジーが最適かという問題に関しては経験的手法に頼らざるを得ず、理論的な指導原理は得られていなかった。

単一分子における J は分子長 l に対して式(1)のように振舞うことが知られている。

$$J = J_0 \exp(-\beta l) \quad (1)$$

我々は今まで J の 1 分子当たりの電子のトンネリング効率 β を計算化学的に評価する手法を確立し、 β が分子の π 共役のトポロジーを色濃く反映することを示してきた。¹ 従って DAE の SE のトポロジー依存性を DAE の β で評価できるのではないかと考え研究を行った。本研究では DAE の開環体・閉環体それぞれの β を評価することによって SE の大小を定性的のみならず定量的にも評価が可能であることを示す。

【計算方法】

我々はまず 3-thienyl 型の DAE と 2-thienyl 型の DAE、そして DAE の硫黄を酸化した計 4 種類の DAE を用意した。(Figure 1) 両端にニトロニルニトロキシド(NN)を結合させ、NN 同士に働く J の SE を DFT 計算によって求めた。次に J の β を計算するために Figure 1 のオリゴマーの両端に NN を結合させたビラジカルを作成した。(Figure 2) DAE 分子の中には NN を直接結合させた場合著しい spin contamination によってビラジカル間の J が計算できない分子も見られたため、その場合には NN の代わりに引用文献 1(c)で報告した allyl 型の NN を両端に結合させることで J を見積もることに成功した。分子ユニットを1つずつ増加させ、そのたびに J を DFT 計算にて求め、最後に式(1)により β を求めた。 J を求める際にはまずビラジカル分子全体を三重項で構造最適化したのち、その構造で一重項一点計算を行うことで、三重項と一重項のそれぞれの電子エネルギーと S^2 値を求めた。それらの値を山口らによる式(2)に代

入することで J を得た。計算はすべて Gaussian09 パッケージを使用した。

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

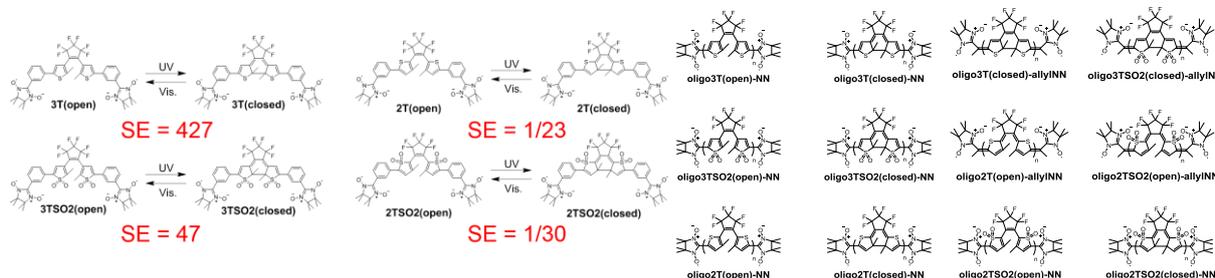


Figure 1. SEs calculated in this work

Figure 2. Biradicals to evaluate β values

【結果と考察】

Figure 1 における 4 種類の DAE において 3-thienyl 型の DAE である **3T** が約 400 と最も SE が大きく、2-thienyl 型の DAE である **2T** と **2TSO2** の SE が約 1/30 と最も小さいことがわかった。次に Figure 2 における DAE オリゴマーの β を計算したところ、**oligo3T(open)-NN**, **oligo3T(closed)-allylNN**, **oligo3TSO2(open)-NN**, **oligo3TSO2(closed)-allylNN**, **oligo2T(open)-NN**, **oligo2T(closed)-NN**, **oligo2TSO2(open)-NN**, **oligo2TSO2(closed)-NN** においてはそれぞれ 0.92 \AA^{-1} , 0.17 \AA^{-1} , 0.69 \AA^{-1} , 0.09 \AA^{-1} , 0.41 \AA^{-1} , 0.87 \AA^{-1} , 0.41 \AA^{-1} , そして 0.82 \AA^{-1} と計算された。(Figure 3) その他の 4 種類については著しい spin contamination により β が計算できなかった。これはテトララジカルとの共鳴によってより安定な π 共役のトポロジーを取るため高スピン状態の波動関数が混じってくることを説明することが出来、各 DAE の周期的境界計算の結果もその説明を支持した。開環体・閉環体それぞれが固有の β 値を有することから、式(1)を適用すると SE は式(3)のように表現できる。

$$SE = J_{\text{closed}}/J_{\text{open}} \sim \exp(\Delta\beta l) \quad \text{where} \quad \Delta\beta = \beta_{\text{open}} - \beta_{\text{closed}} \quad (3)$$

式(3)を用いて Figure 1 における SE を見積もったところ **3T** の SE が約 240 と最も大きく、**2T** と **2TSO2** の SE が約 1/30 と最も小さいという序列が定性的にも定量的にも再現された。(Figure 4) 以上の結果から、DAE の SE を開環体・閉環体の β の差から評価でき、DAE においては 3-thienyl 型の DAE が最も分子スイッチに適していることが計算化学的に示された。

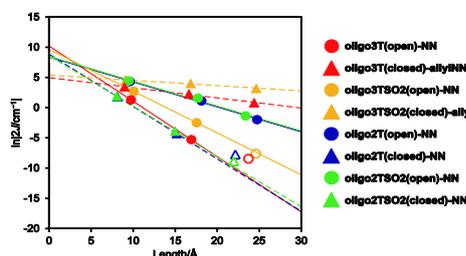


Figure 3. Length dependence of J on DAEs

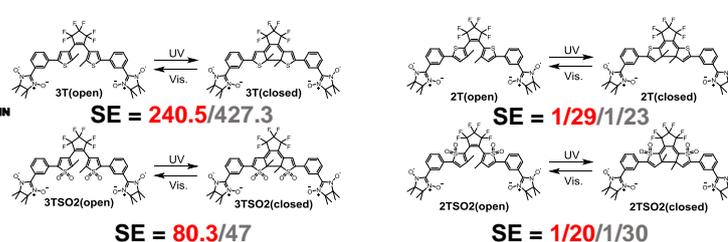


Figure 4. Evaluated SEs using eq. (3) (red) and calculated SEs (gray)

【引用】

- (a) S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 555, 187. (b) *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 26280. (c) *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 5117.