

分子素子に関する理論的研究

A Theoretical Study on Molecular Devices

湊 敏

Tsutomu MINATO

本研究は、分子軌道計算により水素結合系における光化学的なプロトン移動による分子素子について研究したものである。モデル分子として9-ヒドロキシフェナレノン(1)およびそのメチル置換体(2)を選び、これらの分子内のプロトン移動について分子軌道計算を行った。1、2の構造、1、2における基底状態でのプロトン移動の反応経路および反応に伴うポテンシャルエネルギーの変化を求めた。さらに、励起エネルギーを求めた。その結果、9-ヒドロキシフェナレノン誘導体は、分子素子になり得る可能性があることが示された。

本研究は、分子軌道計算により分子の電子状態を調べ、分子素子として利用できるような分子の性質を明らかにしようとするものである。近年、シリコン半導体は情報伝達・信号処理を行うスイッチング素子として限界があると言われ始め、それに変わるものとして分子エレクトロニクスの必要性が提唱され始めている。1981年には第1回の”Molecular Electronic Devices (分子電子デバイス)”と題するワークショップがアメリカ海軍研究所(Naval Research Laboratory, NRL)で開催された。¹⁾このワークショップでは、分子スケールでの情報伝達・信号処理を行うスイッチング素子などを中心に分子電子デバイスに関する討議がなされた。ここでの提案や実験結果は大きな波紋を広げ、分子電子デバイスは多くの化学者・物理学者の注目するところとなった。

分子電子デバイスとしては色々なものが提案されているが、本研究では水素結合を用いたメモリ素子についての研究を行った。例えば、蟻酸2量体内の水素結合においては、プロトンは対称的な double well ポテンシャルの中を動く。プロトンは double well の一方に局在するので、double well ポテンシャルはメモリビットとして利用できる。人間の記憶を考えると、DNA における水素結合が重要な役割を果たしている。プロトンの移動が蓄積された情報の喪失につながっている(即ち、忘れる)。

分子メモリとして利用するためには、対象となる分子が double well ポテンシャルを持った互変異性体の構造を持っていることがまず挙げられる。次に、トンネリングや熱によって偶然に分子がスイッチされることのない十分に高いエネルギー障壁(異性化反応の活性化エネルギー)

平成5年9月20日原稿受理

を持っていることが必要である。以前の研究においては電場によるプロトン移動（スイッチング）を考察し、ヘミキノソ系のメモリ素子の可能性を示した。²⁾ 本研究では、Haddon, Stillinger が提案している光化学的なプロトン移動（スイッチング）によるメモリ素子について研究した。¹⁾ 図 1 に理想的な光化学スイッチングのポテンシャルエネルギー曲線の例を示した。¹⁾ 太線の曲線 a は基底状態での“状態 0 (State 0)”から“状態 1 (State 1)”へのプロトン移動におけるポテンシャルエネルギーの変化を示している。状態 0 および 1 は、互変異性体に対応している。また、曲線 b, c は第一、および第二電子励起状態でのポテンシャルエネルギーの変化を示している。状態 0 から 1 への光スイッチングは振動数 ν ($0 \rightarrow 1$) の光を照射することにより起こる。この光照射により分子は状態 0 の励起状態に上がり曲線 b に沿って状態 0 から状態 1 の励起状態に変化しさらに状態 1 の基底状態に落ちる。この過程は実線の矢印で示した。逆の過程、状態 1 から状態 0 への変化も振動数 ν ($1 \rightarrow 0$) の光を照射することによって起こる。この過程は、破線の矢印で示した。したがって、 ν ($0 \rightarrow 1$)、 ν ($1 \rightarrow 0$) の光照射はそれぞれ情報の書き込み、消去の動作に対応させることができる。情報の読み出しは、例えば互変異性体間の赤外吸収スペクトルの差により行うことができる。

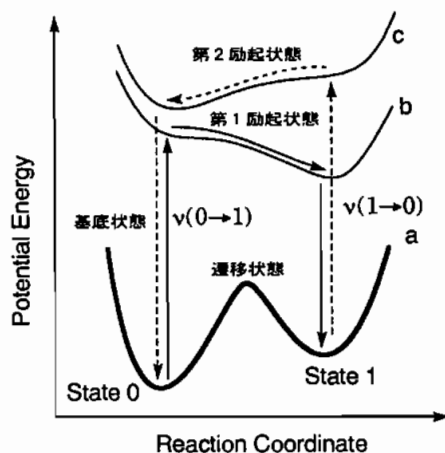


図 1 光スイッチングによる分子メモリとして理想的なポテンシャルエネルギー曲線。state 0, 1 はそれぞれ互変異性体を表す。

このように情報処理を行うことのできる分子の分子設計には互変異性体を持った分子のポテンシャルエネルギー曲線の注意深い研究が重要である。本研究では、9-ヒドロキシフェナレノン(1)およびそのメチル置換体(2)をモデル分子として選び、分子軌道計算によりプロトン移動の経路、反応機構さらに反応に伴うポテンシャルエネルギーの変化を考察した。図 2 に 9-ヒドロキシフェナレノンの構造および分子メモリとして利用できるかどうかの問題点を示した。即ち、double well 型ポテンシャルを持っているか、それとも single well 型ポテンシャルかどうかである。特に、活性化エネルギーの高さと励起状態のポテンシャルエネルギーの変化に注目して研究を行った。

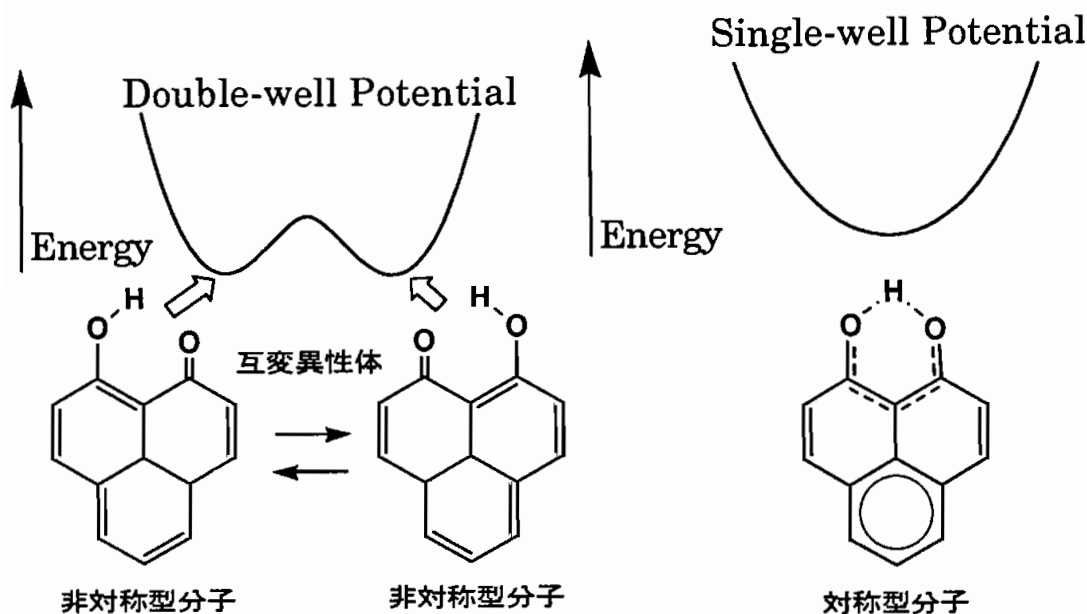


図2 9-ヒドロキシフェナレノンの構造とポテンシャルエネルギー。

計算方法

分子軌道計算は、分子軌道プログラムパッケージMOPAC version 6⁹⁾を用いて行った。計算方法は、MNDO-PM3法⁹⁾を用いた。分子の各構造は全て最適化を行い、遷移状態 (transition state: TS) であるか、安定中間体であるかを振動解析により確かめた。基底状態に関しては、遷移状態を出発点として反応の前半と後半について極限的反応座標 (IRC)⁹⁾ 計算を行った。IRC計算はMOPACに組み込まれているサブルーチンを用いて行った。また、励起状態の計算は、被占軌道2つと空軌道2つで1電子励起および2電子励起を考慮した配置間相互作用 (SDCI) 法で行った。分子軌道計算はすべて奈良大学情報処理センターのCONVEX C-3420 コンピュータで行った。

計算結果・考察

図3に1および2の基底状態での最適化安定構造と遷移状態の構造を示した。1および2の安定構造と遷移状態は共に平面であることが分かった。また、これらの分子は図2に示したような対称型水素結合系でないことが分かった。ともに、安定構造では移動する水素原子は1つの酸素原子と化学結合を作り、他の酸素原子と水素結合で結び付いている。1は出発物質と生成物が同じであるので、状態0と状態1は同じ分子が示している。

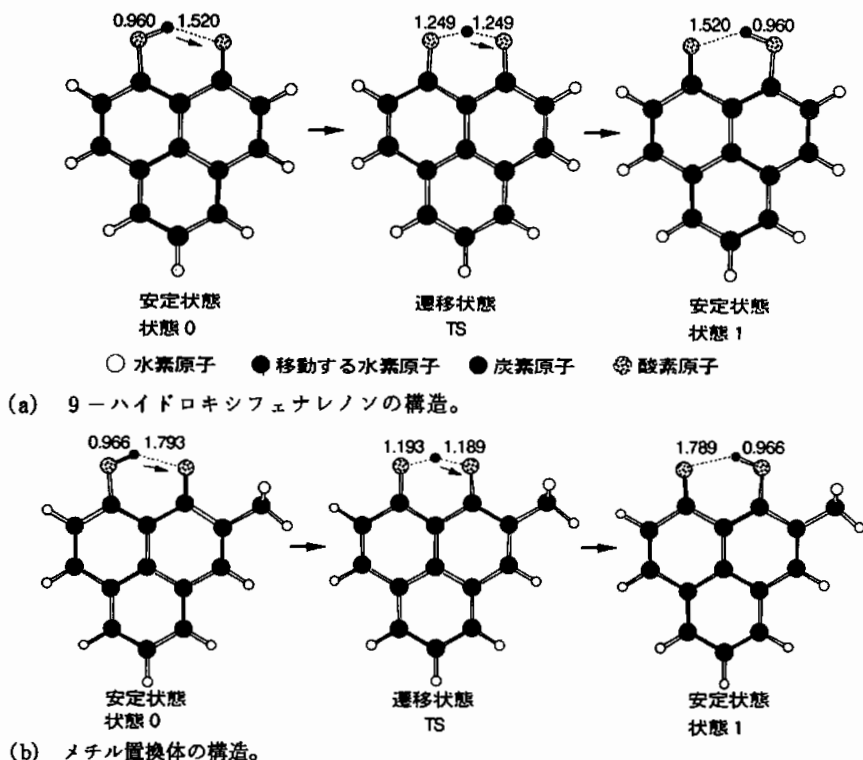


図3 MNDO-PM3 法による最適化安定構造と遷移状態。

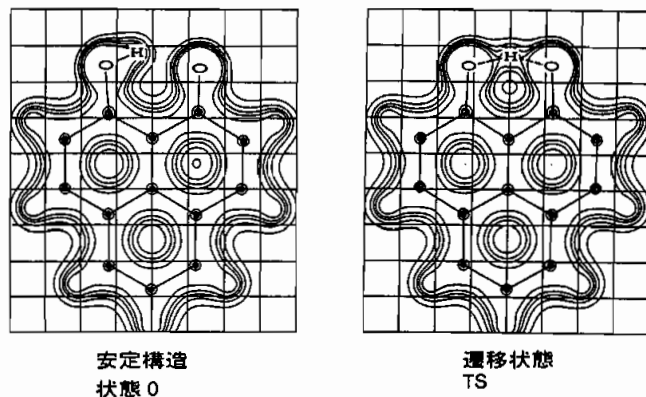
結合距離はÅ単位。黒い結合は2重結合を表す。

白丸は水素原子を、黒丸は移動する水素原子を表す。また、網目の丸と点の入った丸はそれぞれ炭素原子、酸素原子を表す。

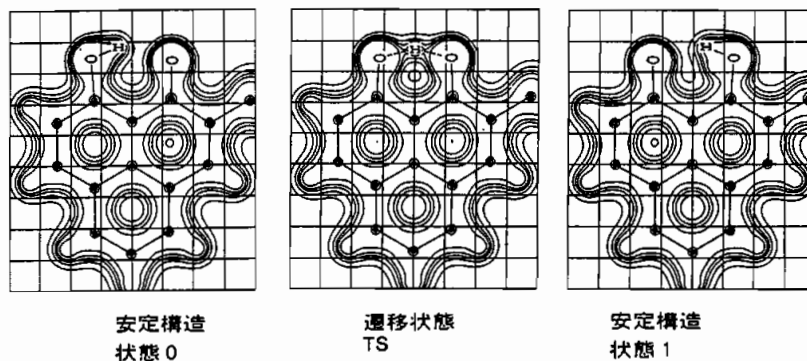
図3 aの1の安定構造では、水素-酸素化学結合距離が 0.960Å であり、水素-酸素水素結合距離は 1.520Å であった。1の遷移状態では、対称分子であることを反映して移動するプロトンが酸素……酸素の midpoint にきて水素-酸素間の距離が 1.249Å になっている。2については1つの水素原子をメチル基で置換したため2つの異なった安定構造が求められた(状態0: 2 a, 状態1: 2 b)。水素-酸素結合距離はともに 0.966Å であった。また、水素-酸素結合距離はそれぞれ 1.793Å (2 a) および 1.789Å (2 b) となった。2の遷移状態では、非対称分子であることを反映して、水素-酸素結合距離が 1.193Å と 1.189Å となり右と左の結合で少し差がある。以上のことから、これらの分子は互変異性体を持っており、分子メモリとしての可能性があると考えられる。

図4に1および2の分子平面上での電子分布を示した。これらの図では結合軸まわりの電子分布が大きくなっている。図の実線部から離れるにしたがって電子分布は少なくなっている。図4 aから、1の水素-酸素化学結合まわりには大きな電子分布があることが分かる。一方、水素結合の水素-酸素間にはほとんど電子分布が見られない。遷移状態においては、移動するプロトンと2つの酸素間に電子分布を持っていることが分かる。すなわち、このプロトンは2つの酸素原子と結合していることが分かる。しかし、その電子分布は少なく十分に強い結合を

作っていない。このため、遷移状態は2つの結合があるが、1つの強い水素-酸素化学結合を持った安定状態と比較して不安定になっている。また、図4 bから、2についても1と同じ傾向を持っていることが分かる。



(a) 9-ハイドロキシフェナレノンの電子分布 (状態1は状態0と同じ)



(b) メチル置換体の電子分布

図4 分子面内の電子分布。

電子分布の等高線は、低いところより0.005, 0.0010, 0.015, 0.020, 0.030 $e/\text{\AA}^2$ 。結合軸(実線部)まわりの電子分布が高く、結合軸から遠ざかるにしたがって電子分布は低くなる。

図5に1および2でのプロトン移動における極限的反応座標沿いのポテンシャルエネルギー変化を示した。1では出発物質と生成物が同じものであるため状態0と状態1のエネルギー差はない。2では状態0と状態1のエネルギー差は0.7kcal/molと計算された。1でのプロトン移動における活性化エネルギーは25.1kcal/molと計算された。また、2におけるプロトン移動の活性化エネルギーも25.1kcal/molと計算された。この2つの計算された値が一致したことは偶然である。ここに示された活性化エネルギーなら、分子を十分に冷却することにより、トンネリングや熱により分子が偶然にスイッチングされることを防ぐことができる。即ち、分子メモリとして利用できるためには、このエネルギー障壁の高さは十分と考えられる。

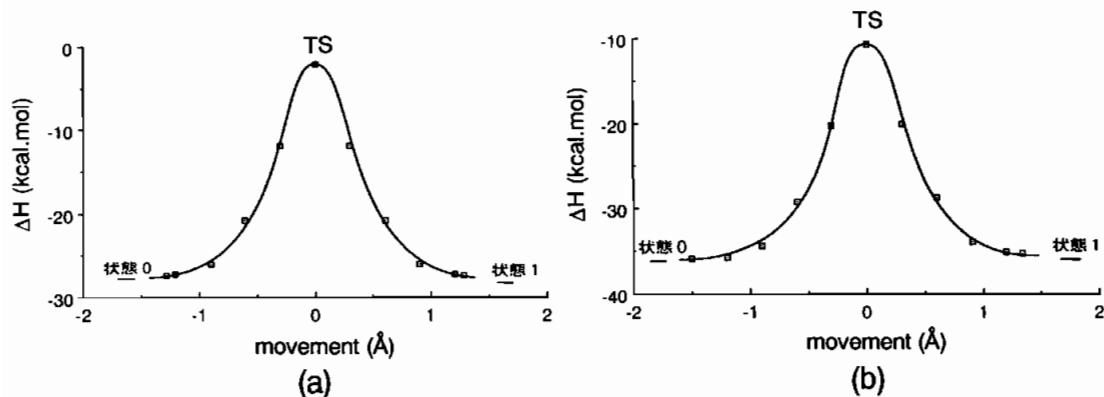


図5 プロトン移動の極限的反応座標。

エネルギーは、生成熱で単位はkcal/mol。反応座標は、movement で単位はÅである。

(a) 9-ハイドロキシフェナレノンの極限的反応座標。

(b) メチル置換体の極限的反応座標。

図6には、1、2の基底状態・第一・第二励起状態の相対的エネルギー順位を示した。ただし、励起状態のエネルギー順位の計算は、基底状態の反応経路に沿った核配置を用いた。1、2共に第一・第二励起状態は、 $\pi \rightarrow \pi^*$ であった。 $n \rightarrow \pi^*$ の励起状態が第一・第二励起状態に表れてこなかったのは、酸素のローンペア軌道のエネルギーレベルが低いためと考えられる。さて、1、2共に基底状態でのポテンシャルエネルギー曲線は、先に示したようにエネルギー障壁の高さも含めて図1に示した理想的なポテンシャルエネルギー曲線と同じ様な形をしている。即ち、double well の存在を示している。1、2の励起状態では、遷移状態近傍でポテンシャルエネルギーは最小になり、図1に示した理想的形状と異なっている。しかし、この6 kcal/molというエネルギーは、常温では十分に越えることのできるエネルギーの高さである。即ち、常温ではプロトンが自由に行き来できることを示している。

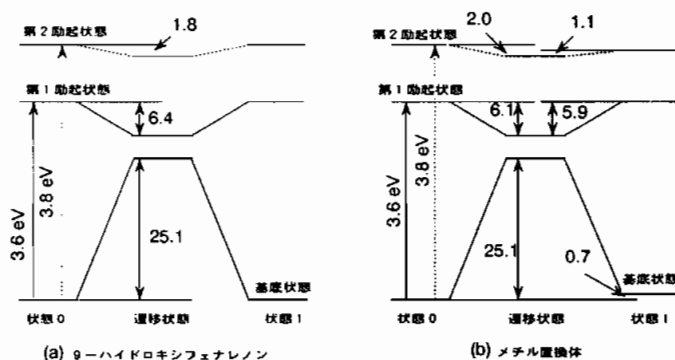
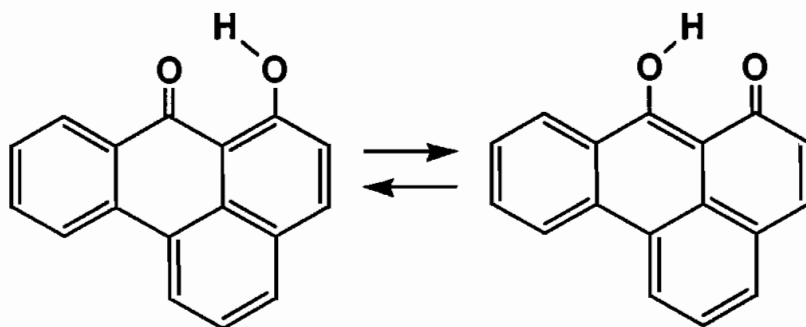


図6 基底状態および第一・第二励起状態のプロトン移動におけるポテンシャルエネルギーの変化。励起エネルギーはエレクトロボルト (eV) 単位で示してある。各レベル間のエネルギー差は、kcal/mol単位で示してある。

(a) 9-ハイドロキシフェナレノンにおけるポテンシャルエネルギーレベル。

(b) メチル置換体におけるポテンシャルエネルギーレベル。

1では出発物質と生成物が同じものであるので、基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギーレベルは、状態0、1で高さに差はなく図1に示した理想的なポテンシャルエネルギー曲線と大きく異なっている。しかし、1にメチル置換基を導入した2では、状態0と1では異なった分子であるので、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギーレベルは状態0、1で高さが異なっている。遷移状態近傍で極小値を与えることを除けば第二励起状態のエネルギーレベルは図1に示した第一励起状態の理想的なポテンシャルエネルギー曲線とよく似ている。即ち、基底状態では、エネルギーレベルが状態1に比べて低い状態0が、励起状態においては、エネルギーレベルが高くなっていることと一致している。このことは、1の1つの水素をメチル基に置換することにより1つの励起状態は理想的なものに近付けることができたことを示している。本研究では、置換基としてはメチル基のみしか考慮しなかったが、他の置換基や1の骨格を変えることにより基底状態のみならず、励起状態のポテンシャルエネルギーの形状を変えることができると考えられる。以上のことから考えると、1に別の置換基、例えば電子供与基であるメチル基の代わりに電子受容体であるシアノ基を導入したり、1の骨格を例えば下図のように変えることにより、基底状態だけでなく励起状態のポテンシャルエネルギー曲線が



どの様に変化するかを考察する必要がある。置換基や骨格の変化がポテンシャルエネルギー曲線におよぼす効果を研究することは、光スイッチングによる分子メモリとして理想的なポテンシャルエネルギーを持った分子の設計に役立つと考えられる。

結論

本研究は、分子軌道計算 (MNDO-PM3法) により 9-ハイドロキシフェナレノンおよびそのメチル置換体におけるプロトン移動のポテンシャルエネルギーについて研究した。計算方法は粗い近似であるが、次のような結論が得られた。

9-ハイドロキシフェナレノン誘導体は、double well 型ポテンシャルを持った互変異性体を持っており、このエネルギー障壁の高さはトンネリングや熱的に偶然に起こる異性化 (スイッチング) を防ぐことのできるものであることが分かった。9-ハイドロキシフェナレノン母体では、光スイッチングのための分子メモリとして理想的な励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を持っていないが、適当な置換基の導入やその骨格を変えることにより光スイッチングによる分子メモリとして利用できる分子を設計できることが分かった。今後、色々な置換基を導入した分子や骨格を変えた分子についての研究が望まれる。

謝辞

著者は、CONVEX C4320 コンピュータの CPU 時間を割り当ててくださった奈良大学情報処理センターに感謝します。本研究は、奈良大学平成4年度特別研究費の補助を受けて行った。

文献

- 1) R.C.Haddon, F.H.Stillinger, "Molecular Electronic Devices, Chapter 2," Ed. by F.L.Carter, Marcel Dekker, New York (1982).
- 2) A.Tachibana, M.Koizumi, E.Tanaka, T.Yamabe, K.Fukui, and T.Minato, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 200, 207 (1989)
- 3) MOPAC program version 6, QCPE No. 455, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405, 1990.
- 4) J.J.P.Stewart, *J. Comput. Chem.*, 10, 209, 221 (1989).
- 5) K.Fukui, *J. Phys. Chem.* 74, 4161 (1970).

Summary

The present paper describes a theoretical study on molecular devices. The molecular devices dealt with here are based on the photochemical proton transfer in hydrogen-bond systems. 9-Hydroxyphenalenone (1) and its methyl substituted one (2), as a model compound, are studied by the MNDO-PM3 method. The stable structures of 1 and 2 are optimized. The proton transfer paths in 1 and 2 in the ground states are calculated. The excitation energies are also calculated. The present calculations reveal that 9-hydroxyphenalenone derivatives may be available for molecular devices.