

## 3P122

### QM/MM 法によるアントラセンジスルホン酸結晶の発光機構に関する研究

(産総研・計算科学部門<sup>1</sup>、ナノテクノロジー部門<sup>2</sup>)

○片桐秀樹<sup>1</sup>、阿部修治<sup>2</sup>

**【序】**  $\pi$  電子共役系を持つ有機分子は、従来から非線形光学材料として注目されてきたが、近年は有機 EL などの発光デバイスをはじめ、受光デバイスまたは太陽電池等のエネルギー変換デバイスとして大きな期待を集めており、電界効果トランジスタや発光トランジスタへの応用も盛んに研究されている。こうした中で、 $\pi$  電子共役系分子の光・電子物性のシミュレーションが重要であることは言うまでもない。

ところで、 $\pi$  電子共役系分子の結晶において、結晶中に共存する他の分子や、結晶の生成条件を変えることによって、異なる構造を持つ結晶を得られる例が、Mizobe らによって報告されている。彼らは、アントラセンジスルホン酸(ADS)について、結晶化の際に塩基として加えるアミンの種類や、さらに別の分子を導入することによって、結晶構造の変化と同時に発光・吸収スペクトルの極大波長や形状が変化することを見出した[1-3]。

本研究では、彼らが報告した 2,6-anthracene-disulfonicacid と sec-butylamine(sBuA)及び dioxane, thioxane, benzene のいずれかを組み合わせた結晶[3]について、結晶構造と発光・吸収スペクトルとの相関を明らかにすることを目的として、QM/MM 法による計算を行なった。

**【結晶構造】** 結晶構造については、Mizobe らによって得られた X 線回折の構造[3]を参照し、Materials Studio 4.1 の CASTEP(平面波展開法+ultrasoft pseudopotential 法+密度汎関数法)を用いて構造最適化を行なった。平面波のカットオフエネルギーは 300eV、交換相関汎関数として PBE を用いた。計算によって得られた結晶構造は実験と良く一致した。

図1に dioxane または thioxane の場合の結晶構造を示す。benzene の場合は thioxane と同様の結晶構造を取るため、ここでは省略する。図から分かるように、これらの結晶で ADS 分子は、特定の軸方向(dioxane の場合は b 軸, thioxane, benzene の場合は a 軸)に沿って一次元的に配列しており、dioxane の場合は zig-zag 型に配向しているのに対し、thioxane の場合は parallel 型になっていることがわかる。

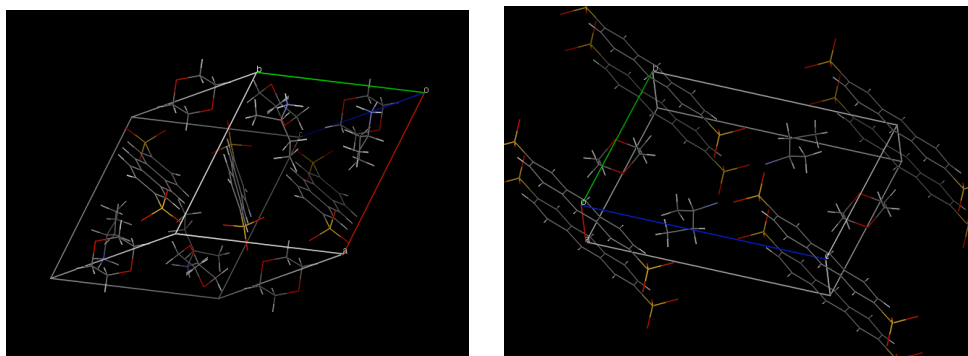


図1 2,6-anthracene-disulfonicacid + 2-secbutylamine + dioxane(左)または+thioxane(右)の結晶構造

【QM/MM 法の setup】 結晶構造から分かるように、ADS 分子は特定の軸方向に一次的に配列している。従って、これらの結晶の発光・吸収スペクトルを考察する場合、励起された ADS 分子とその軸方向に隣接する ADS 分子との相互作用を第一に考慮すればよいと考えられる。実験では、dioxane を含んだ結晶でエキシマ的な発光スペクトルが観察されているので、ここでは、単一の ADS 分子が励起された状態が、隣接する ADS 分子とペアを形成した励起状態(エキシマー)に緩和しうるかどうか、QM/MM 法(two-layer ONIOM 法)を用いて検討した。

まず、各結晶構造において、ADS 分子が二つ含まれるようなユニットセルを構築し、a, b, c 軸方向にそれぞれ3周期分複製したクラスターを作る。そして、中心セルの ADS の1分子または2分子のみを QM 領域として扱い、残りの分子は MM 領域とした。MM 領域を記述する力場としては UFF を用いた。また、MM 領域の原子上の電荷については、OPLS ポテンシャルで用いられている値を参照して決定した。

QM 領域の計算手法としては、HF 及び CIS/6-31G(d)法を採用し、QM 領域内の ADS 分子の自由度のみを緩和させる構造最適化計算を行なった。TDDFT 法ではアントラセン2量体の最低励起状態を正しく計算する事が出来ないため、CIS 法を用いている。なお、MM 領域の電荷が QM 領域に与える効果を取り入れるため、electronic embedding 法を用いた。計算は全て Gaussian03 を用いて行なった。

計算手順として、まず、QM 領域の ADS 分子1分子または2分子の最適化構造を、基底状態と励起状態それぞれについて求めた。そして、基底状態と励起状態の最適化構造における HF エネルギーと CIS 励起エネルギーを求め、励起エネルギーの差( $\Delta$  CIS)から HF エネルギーの差( $\Delta$  HF)を差し引くことで、励起状態の緩和エネルギー( $\epsilon$ )を算出した。

【計算結果と考察】 表1に dioxane, thioxane, benzene の3つの場合について、励起状態の緩和エネルギー( $\epsilon$ )を、ADS 分子1分子または2分子で計算した二つの励起状態から求めた結果を示す。dioxane の場合は、ADS 分子はセルの中に2通りの位置があるため、1分子の緩和エネルギーについては2つの計算値を掲げた。

表1 ADS 分子の緩和エネルギー( $\epsilon$  (eV))

	ADS1分子	ADS2分子
ADS + sBuA + dioxane	0.351, 0.357	0.267
ADS + sBuA + thioxane	0.351	0.323
ADS + sBuA + benzene	0.350	0.322

上の結果からは、dioxane, thioxane, benzene のどの場合であっても、1分子の励起状態の方が2分子のそれよりも緩和が大きいことがわかる。このことはすなわち、励起状態が2分子に非局在化して構造緩和するよりも、単分子の励起状態のまま構造緩和する方がエネルギー的に有利であるということを示しており、dioxane の場合に観察されたエキシマ的な発光は、エキシマー形成とは別の要因によるものではないかと考えられる。

#### References

- 1) Y.Mizobe, N.Tohnai, M.Miyata, Y.Hasegawa, *Chem. Commun.*, 1839(2005).
- 2) Y.Mizobe, H. Ito, I.Hisaki, M.Miyata, Y.Hasegawa, N.Tohnai, *Chem. Commun.*, 2126(2006).
- 3) Y.Mizobe, M.Miyata, I.Hisaki, Y.Hasegawa, N.Tohnai, *Org. Lett.*, **8**, 4295(2006).