

量子化学計算による末端制御した  $\pi$  共役系分子鎖スタック導電体の設計(九大院・総理工<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>) ○井手健太<sup>1</sup>、三浦雅典<sup>1</sup>、青木百合子<sup>1,2</sup>

【緒言】  $\pi$  共役系オリゴマーは、多彩な機能をもつ可能性があり、また構成単位の数や種類によって精密にその物性を変化させることができるため、有機 EL 材料を中心に多くの実用化が試みられている。以前に我々は、量子化学計算により、オリゴチオフェンなどの  $\pi$  共役系オリゴマーおよびその誘導体は、末端を強引に二重結合にするような置換基を導入し、ある程度の長さをもたせることによって、**Quinoid 型**と **Diradical 型**と呼ばれる 2 つの構造をとりうることを示したり。本研究では、その特徴的な電子状態を、導電性をはじめとする機能へ結びつけることを目的としている。結晶構造による導電性に着目すると、分子間相互作用の果たす役割の解明およびパイエルス転移を抑えることが必要になる。しかし現在のところ経験に頼るところがほとんどである。そこで今回は、拡張ヒュッケル法に基づく計算により、 $\pi$  共役系オリゴマーの末端を修飾したモデルをスタックさせた系を計算し、分子間相互作用の機構を理論的に解明することに焦点を当てた。

【計算方法】 ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) に代表されるポリチオフェン誘導体は、置換基を導入することで様々な材料の実現が可能である。本研究では通常のオリゴチオフェン ( $nT$ ,  $n$ : ユニット数) に加え、実験での合成例が多数ある PEDOT のオリゴマー ( $nEDOT$ ) の両末端を  $-C(CN)_2$  に置き換えた上で構造最適化 (HF/6-31G\*\*) を行った (図 1)。その構造を用いてスタック系のモデル (スタック数  $m=8, 16, 32, 64$ ) を作製し、導電性を抑制するパイエルス不安定性と  $m$  の関係を解析的分子軌道法<sup>2)</sup>によって解析した。

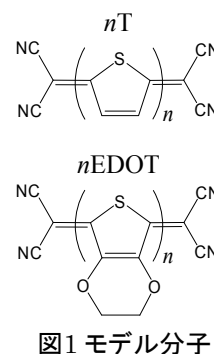


図1 モデル分子

【結果および考察】 構造最適化により、 $nEDOT$  は  $n \leq 9$  のときは **Quinoid 型**構造のみをとる一方で、 $n \geq 10$  では **Quinoid 型**と **Diradical 型**の 2 つの構造をとることがわかった。同様の現象は  $nT$  でも確かめられた。Quinoid 型構造とは末端から中央まで二重結合と単結合が交互に並んで芳香環の間は二重結合になっているものであり、Diradical 構造とは末端部の Quinoid 型構造が中央までは届かずに中央付近は aromatic 型の構造をとっているものである。 $nT$  の場合のそれぞれの分子構造の模式図を図 2 に示す。Diradical 構造は分子の末端付近に 2 つのラジカルをもつような型をしているのがわかる。 $nEDOT$  の各  $n$  において、この 2 つの構造を用いて中間構造 ( $x$ ) を作成し、ポテンシャル曲線を描いたものを図 3 に示す。この図から明らかのように、2 つの安定構造の間にはポテンシャル障壁があり、それは分子の大きさとともに増大していき、Diradical 型が安定化の方向に向かっている。

電子構造をみるために、 $nEDOT$  における軌道エネルギー

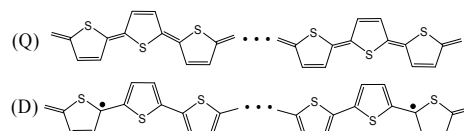
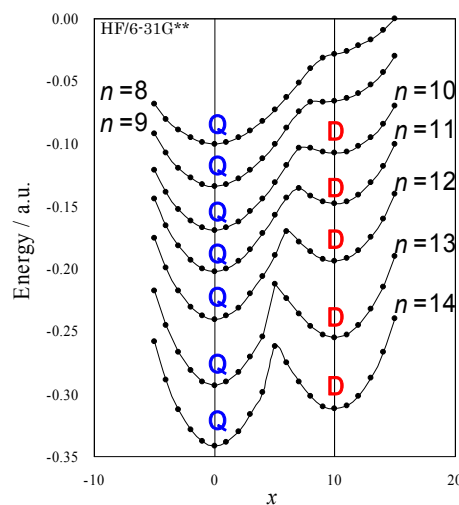


図2 Quinoid型とDiradical型の分子骨格

図3  $nEDOT$  のポテンシャル曲線

一の鎖長依存性を図4に示す。Quinoid型に比べてDiradical型のHOMO-LUMO gapが極端に小さくなっていることがわかる。ここで10EDOTにおけるDiradical型構造のHOMO-LUMO付近の分子軌道を図5に示す。HOMOとLUMOは分子鎖の末端付近に局在しており、2つのラジカルの存在を示唆している。このような分子モデルを多数スタックさせることで、従来の共役鎖方向の導電性ではなく、新規な末端に束縛された導電性が期待できる(図6)。しかしこのようなラジカルをもつ分子においては、分子間が等間隔になるよりも二量化を好むパイエルス転移が起きる可能性がある(図7)。9T(Diradical型)において、ダイマーでの最安定距離を等間隔に配列したと仮定した基準長Rにとり、等間隔から二量化へのずれ( $\delta R$ )に伴う安定化エネルギー $\Delta E$ の変化を、種々のスタック数mに対して図8に示した。mが増加するにしたがって $\Delta E$ は減少しており、現実の結晶系ではパイエルス不安定性は抑制されると考えられる。

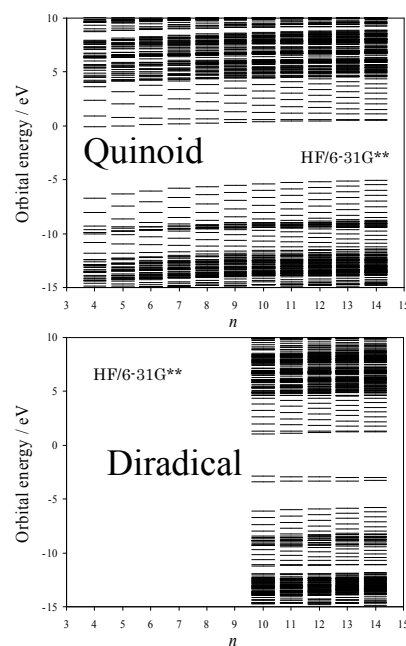


図4 nEDOTの軌道エネルギー

【結論】両末端を $-C(CN)_2$ にすることで、nTとnEDOTはそれぞれ $n \geq 9$ と $n \geq 10$ でQuinoid型とDiradical型の2つの構造をとりうるということがわかった。また、末端に局在

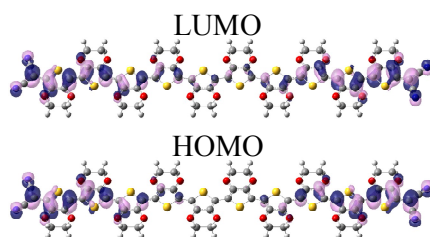


図5 10EDOTの分子軌道

したDiradical型のHOMOとLUMOの特徴を利用したスタック系の計算により、スタック数を増やしていくにしたがってパイエルス転移は抑制され、導電体としての性質が期待されることを示した。チオフェン以外のオリゴマーの結果については当日発表する予定である。

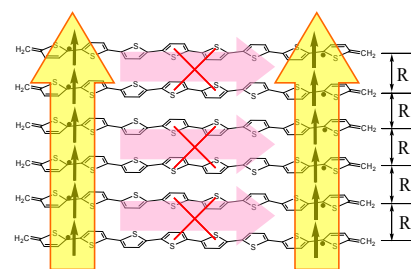


図6 スタック導電体の模式図

【参考文献】

- 1) 特開 2003-040982 青木、JST, Y. Aoki, T. Tada, and Y. Orimoto, *Phys. Rev. B*, 66, 193104(2002), 井手健太、折本裕一、青木 百合子, 第1回分子科学討論会 2007, 2007.09., 井手 健太、折本 裕一、青木 百合子, 第56回高分子学会年次大会, 2007.05.
- 2) M. Miura, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *Phys. Rev. B*, 77, 165105 (2008).

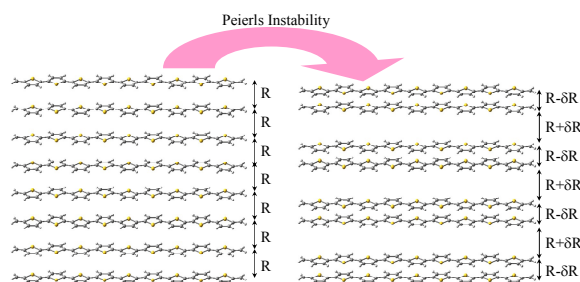


図7 パイエルス転移の模式図

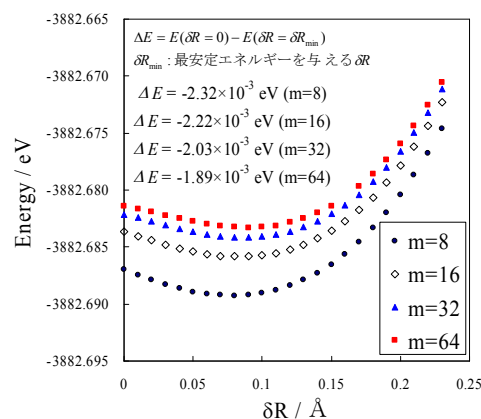


図8  $\delta R$ と1分子あたりの全エネルギー