

## 4C14 有機シリカ材料中有機基が形成するエキシマーの構造および物性の理論的予測

(豊田中研<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○白井聡一<sup>1,2</sup>, 谷孝夫<sup>1,2</sup>, 旭良司<sup>1</sup>, 稲垣伸二<sup>1,2</sup>

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】有機シリカメソ多孔体(Periodic mesoporous organosilica, PMO)[1,2]は、規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有する材料である(Fig. 1)。特に、電子的に相互作用した架橋有機基が特異な物性(ホール輸送性[3], 電子供与性の向上[4]など)を示す例が見出され、新規の光機能性材料として注目されつつある。我々は、架橋有機基間の相互作用を詳細に解明し、機能の向上・創出につなげたいと考えている。その一環として、光励起による架橋有機基のエキシマー形成に着目している。架橋有機基はシリカ骨格に共有結合して運動が制限されているため、そのエキシマーは自由に動ける環境下とは異なる構造をとっている可能性がある。そこで、量子化学計算を用い、細孔壁中のエキシマーの構造・物性を理論的に解析している。まず有機分子二量体[5]、次いでシリカ骨格に架橋した有機基のモデル[6]を用いて計算を行い、シリカ骨格部位が大幅に変形せずとも、有機基自体の構造変化によって有機基同士が接近しうることを示した。これらの計算では、自由に動ける環境下のエキシマーと同様の、有機基分子面のずれがない積層構造を仮定した。一方、実際の架橋有機基は、分子面のずれを伴うより複雑な積層構造をとると考えられている[2]。また非晶質(アモルファス)の細孔壁では、有機基が規則的に配列しておらず、多様な相対位置・配向をとりうる。そこで本研究では、様々な積層構造(分子間距離・ずれ)の架橋有機基(ベンゼン)モデルについて、励起状態の構造最適化計算を用いてエキシマーの形成をシミュレーションし、その構造・物性を解析したので報告する。

【計算の詳細】シリカ骨格に共有結合したベンゼンを  $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiH}_3$  としてモデル化し、2つの  $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiH}_3$  を平行に重ね、細孔壁中で積層したベンゼンを表現した(Fig. 2)。分子長軸方向のずれ幅を水平距離  $D_x$ 、分子面垂直方向の距離を垂直距離  $D_y$  とした。従来より提案されている構造モデル[2]では、 $D_x$  が約  $1.2\text{\AA}$ 、分子間 Si-Si 距離  $r(\text{Si-Si})$  が約  $4.4\text{\AA}$  である。そこで、これらを含む距離範囲  $D_x=0.0\sim 1.5\text{\AA}$ 、 $D_y=4.0\sim 5.0\text{\AA}$  の各点について時間依存密度汎関数法 TD-DFT による励起状態  $S_1$  の構造最適化を行った。その際、外側 Si 原子の  $x, y$  座標および内側 Si 原子の  $y$  座標を固定して  $D_x, D_y$  を一定とし、シリカ骨格による分子運動の制限を模倣的に取り入れた。TD-DFT の交換相関汎関数として B3LYP を用い、基底関数系として 6-31G(d) を用いた。全ての計算に量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS [7] を使用した。

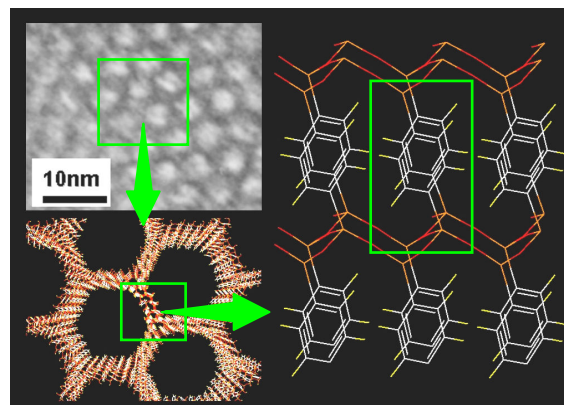


Fig. 1 ベンゼン架橋 PMO の TEM 像および構造モデル

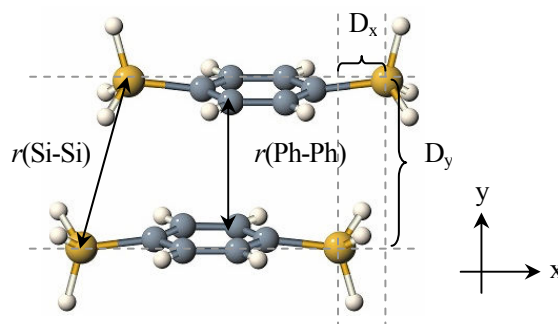


Fig. 2 計算に用いたモデルの構造とパラメータ

【結果および考察】 結果の一例として、 $D_y=4.2\text{\AA}$  の条件において得られた構造を Fig. 3 に示す。 $\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-Si}$  部位がたわむことにより、ベンゼン同士が接近している。分子面間距離  $r(\text{Ph-Ph})$  はいずれも約  $3.2\text{\AA}$  となり、基底状態における  $r(\text{Ph-Ph})$  ( $3.6\sim 4.0\text{\AA}$ [8]) より顕著に短く、エキシマーの形成を示唆している。ただし、 $D_x>0.0\text{\AA}$  では、自由に動ける環境下と異なり、初期構造における分子面ずれを維持したまま接近した構造となった。Si 原子位置が制限された条件下では、分子面の水平移動や傾きは Si-C 結合の伸縮を伴う。その不安定化が圧倒的に大きいため、ずれが維持されたと考えられる。各  $D_y$  における水平距離  $D_x$  に対する励起状態  $S_1$  のポテンシャルエネルギーカーブを Fig. 4 に示す。いずれも  $D_x$  の増加によりエネルギーが上昇し、エキシマーが不安定化することを示している。エキシマーの引力的相互作用の主要な因子である励起子共鳴および電荷共鳴が、ともに  $D_x$  の増加により減少するためと考えられる。一方、主な相互作用が分散力である基底状態  $S_0$  は電子間反発の緩和により安定化する。そのため、 $S_0\text{-}S_1$  遷移エネルギーは、 $D_x$  の増加に伴って増大する (Fig. 5)。ただし、ほとんどの条件においてモノマーの  $S_0\text{-}S_1$  遷移エネルギー  $4.85\text{eV}$  (同レベル方法による計算値) より低い値となった。以上の計算結果より、架橋有機基が分子面ずれを伴う積層構造をとった場合でも、励起後に有機基同士が接近してエキシマーを形成することが示された。また、その際の蛍光はモノマーより長波長と予測され、ベンゼン架橋 PMO (Fig. 1) から得られる蛍光スペクトルの挙動 (エキシマー蛍光が支配的) と定性的に整合した。

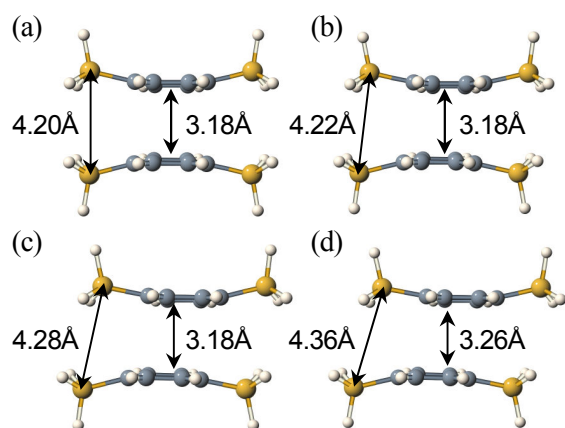


Fig. 3  $D_y=4.2\text{\AA}$  での最適化構造,  $r(\text{Si-Si})$  および  $r(\text{Ph-Ph})$  (a)  $D_x=0.0\text{\AA}$  (b)  $D_x=0.4\text{\AA}$  (c)  $D_x=0.8\text{\AA}$  (d)  $D_x=1.2\text{\AA}$

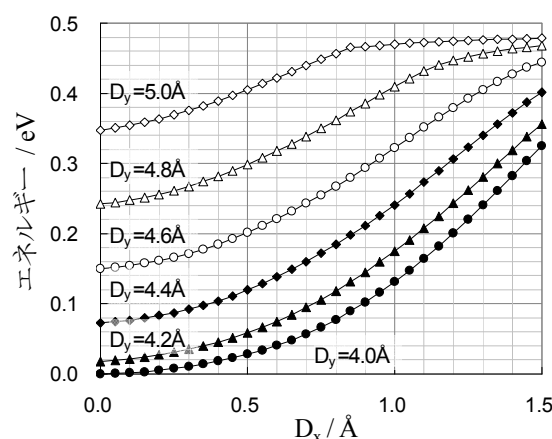


Fig. 4 励起状態  $S_1$  のエネルギー変化

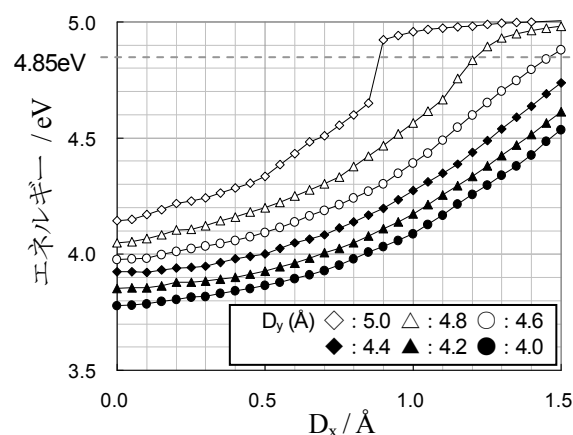


Fig. 5  $D_x$  に対する  $S_0\text{-}S_1$  遷移エネルギーの変化

- [1] Inagaki, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611. [2] Inagaki, S. et al. *Nature* **2002**, 416, 304.  
 [3] Mizoshita, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14225. [4] B. Camarota, et al. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20396.  
 [5] 白井ら, 分子科学討論会 2008 福岡 3E03. [6] 白井ら, 分子科学討論会 2009 名古屋 2E17.  
 [7] Schmidt, N.W. et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, 14, 1347.  
 [8] Sinnocrot, M. O.; Sherill, C. D. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10200.