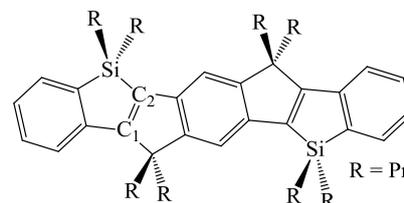


CPMD を用いた梯子型  $\pi$  共役化合物の発光に関する理論的研究(京大院工<sup>1</sup>, 京大福セ<sup>2</sup>) 成田 真弘<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1</sup>, 中尾 嘉秀<sup>2</sup>Theoretical Study of Luminescence of Ladder-type  $\pi$ -conjugated Compounds by the CPMD method(Kyoto Univ.<sup>1</sup>) Masahiro Narita<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>1</sup>, Yoshihide Nakao<sup>1</sup>

## 【序】

多環式骨格を含む Scheme 1 に示すような梯子型  $\pi$  共役化合物は平坦で剛直な分子構造を持ち、安定で秩序立った結晶構造をとることが知られている。また、 $\pi$  共役系に様々なヘテロ元素を導入することで電子状態を、側鎖 R を変えることで結晶構造を制御できるため、新しい有機エレクトロニクス材料として



Scheme 1

非常に注目されている<sup>[1]</sup>。しかしながら、固体中の  $\pi$  共役化合物の発光に関する理論計算はほとんど行われておらず、設計と応用の面からも電子状態の解明が求められている。本研究では、梯子型  $\pi$  共役化合物についてヘテロ元素の寄与を明らかにし、基底状態と励起状態の安定構造を求めることで吸収・発光エネルギーを明らかにした。また、Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD)<sup>[2]</sup>計算を用いて各状態における安定構造と励起状態の構造緩和する過程を比較した。

## 【計算方法】

気相中の計算には基底関数として cc-pVDZ を用いた。構造最適化は B3LYP 法及び TD-B3LYP 法で行い、励起エネルギーは TD-BLYP 法と TD-B3LYP 法、GMCPT 法で求めた。計算パッケージは GMCPT 法のみ GAMESS を用い、他は全て Gaussian 09 で行った。固体中の構造最適化は CPMD パッケージで平面波基底(cutoff = 90 Ryd.)、擬ポテンシャル及び周期的境界条件を用い、BLYP 法で行った。ただし、固体中の励起エネルギーは気相中と同様に Gaussian 09 で TD-B3LYP 法によって評価した。CPMD 計算は 1step を 4 a.u. (= 0.097 fs) として、仮想電子質量 400 a.u.、各状態の安定構造から温度  $50 \pm 2$  K と  $300 \pm 2$  K でスケーリングし、9.7 ps 平衡化した後に 9.7 ps 分のトラジェクトリを用いた。構造緩和する過程は 0.3 ps 分のトラジェクトリ 100 本から解析を行った。

## 【結果と考察】

R = H の分子の気相中における吸収・発光エネルギーについて、TD-BLYP 法、TD-B3LYP 法、GMCPT 法で求めた結果を Table 1 に示した。この吸収・発光には HOMO-LUMO 間の遷移が大きく寄与しているため、 $S_1$  状態の安定構造はキノイド構造となり、発光エネルギーは約 0.4 eV と大きくストークスシフトする。実験では R = Pr の THF 中の吸収エネルギーは 2.94 eV であり、TD-B3LYP 法が比較的よく一致した。TD-BLYP 法では吸収エネルギーを小

Table 1. R = H の気相中の吸収・発光エネルギー(eV)

	TD-BLYP	TD-B3LYP	GMCPT	Exp. <sup>[a]</sup>
Absorption	2.60	2.96	3.11	2.94
Emission	2.26	2.53	2.71	2.81

a. R = Pr の THF 中の実験値<sup>[1]</sup>

さく見積もり、計算コストを抑えるため励起配置に制限を課した GMCPT 法では吸収エネルギーを大きく見積もった。従って、吸収・発光エネルギーの評価には TD-B3LYP 法を用いることにした。

ケイ素原子が  $\pi$  共役系に与える影響を調べたところ、LUMO で  $\sigma^*(\text{Si-H})$  の反結合性相互作用が  $\pi$  共役系に寄与し、吸収・発光エネルギーを約 0.2 eV 低下させることが分かった。また、ケイ素同士の位置に近い方が吸収・発光エネルギー共に小さくなることが明らかになった。

R = Pr では結晶構造が三斜晶であり、CPMD パッケージでは  $S_1$  状態の構造最適化ができない上に振動子強度も得られない。また、TD-BLYP 法による計算しか行えず励起エネルギーを過小評価する。そこで、固体中の  $S_1$  状態の構造に  $T_1$  状態の構造を代用し、気相中と同様に Gaussian 09 で TD-B3LYP 法を用いて励起エネルギーを評価することにした。 $T_1$  構造の妥当性を確認するため、気相中における R = H について、 $T_1$  状態の安定構造が Gaussian 09 と CPMD パッケージではほぼ同じであること、 $S_1$  状態及び  $T_1$  状態の構造が大きく変わらず、吸収・発光エネルギーも近い値をとることを確認した。また、固体中の分子が隣接分子から受ける寄与について調べたところ、励起エネルギーはほとんど変化しないことを確認した。

固体中の吸収・発光エネルギーを Table 2 にまとめた。固体中の励起状態は気相中と同様にキノイド型を安定構造とし、固体中の発光エネルギーは約 0.5 eV と大きくストークスシフトする。Scheme 1 に示した C1-C2 結合は基底状態で二重結合性を、励起状態では単結合性を示して特に大きく変化する。そこで、気相中の分子について CPMD 計算を行い、安定構造における C1-C2 結合長の分布を調べた結果を Fig. 1 に示した。結合長の平均値は気相中における基底状態と励起状態の安定構造の結合長 1.38 Å と 1.44 Å にそれぞれよく一致し、温度の上昇に従って結合長の分布が広がる。励起状態における構造緩和過程について 100 本のトラジェクトリを解析したところ、50K では励起状態における最安定の結合長に 7 fs 程度で緩和するという結果が得られた。また、C1-C2 結合の振動モードは余剰な熱を 20 fs 程度で失うことが分かった。

緩和過程の詳細な比較については当日報告する。

Table 2. 固体中の吸収・発光エネルギー (eV)

	In solid	Exp. in solid
Absorption	2.90	—
Emission	2.41	2.61

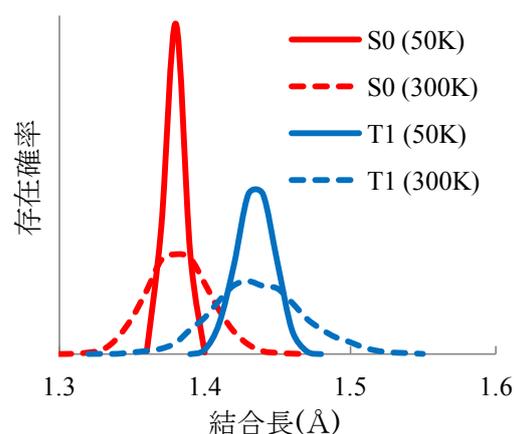


Fig.1. 結合長の分布

#### 【文献】

- [1] H. Yamada, C. Xu, A. Fukazawa, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 904 (2009).
- [2] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985).