

## 固体中で励起した分子の構造緩和に関する理論的研究

(京大院工<sup>1</sup>, 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット<sup>2</sup>, 九産大工<sup>3</sup>)

○成田真弘<sup>1</sup>, 佐藤啓文<sup>1,2</sup>, 中尾嘉秀<sup>3</sup>

### Theoretical Study of Dynamics of Molecules on the Excited State in Solid States

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University<sup>1</sup>,

ESICB, Kyoto University<sup>2</sup>,

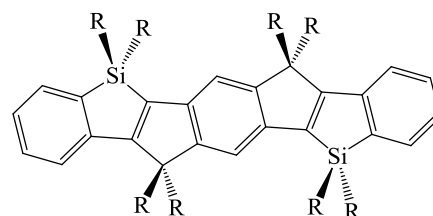
Dept. Applied Chemistry and Biochemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University<sup>3</sup>)

○Masahiro Narita<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>1,2</sup>, Yoshihide Nakao<sup>3</sup>

#### 【序】

新しい $\pi$ 共役分子の研究開発は有機電子材料への応用が期待され、実験と理論計算の協力による分子設計・合成・評価が行われている。現在量子化学理論に基づく計算は一般に単分子・孤立系を仮定して行われているが、固体材料の機能や性質には凝集した分子の配向や立体配座が大きく影響する

ことが知られている。また、光機能性分子では吸収・発光エネルギーと言った光学的性質に加えて、励起状態における構造緩和や熱振動と言った動的な性質も重要となる。これまでの研究から、Scheme 1 に示した分子<sup>[1]</sup>の固体中における安定構造は孤立系と同じく、基底状態でベンゼノイド構造、励起状態でキノイド構造をとり、固体中の吸収エネルギーは溶液中と大きく変わらないことが示唆されている。本研究では、Scheme 1 の分子について Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD) 計算<sup>[2]</sup>を行い、基底状態及び励起状態における熱振動の調査を行った。また、基底状態における構造と速度をサンプリングして励起状態でのシミュレーションを行い、垂直励起した分子が構造緩和する過程について側鎖や周囲の分子が与える影響の検討を行った。



Scheme 1

#### 【計算方法】

CPMD 計算について、平面波基底、擬ポテンシャル、周期的境界条件を用いて、BLYP 法で行った。ユニットセルには X 線構造解析によって得られている 2 分子を含んだ三斜晶を用い、温度は  $300 \pm 2\text{K}$  でスケールリングを行った。仮想電子質量は  $400 \text{ a.u.}$ 、時間刻み幅は  $4 \text{ a.u.} (=0.0968 \text{ fs})$  とした。基底状態及び励起状態における熱振動の  $9.68 \text{ ps}$  平衡化した後に  $9.68 \text{ ps}$  分のトラジェクトリから解析を行った。励起状態で構造緩和する過程は、基底状態の構造及び初期速度をサンプリングし、励起状態でシミュレーションを実行し、 $0.29 \text{ ps}$  分のトラジェクトリ 100 本から解析を行った。

#### 【結果と考察】

熱振動のトラジェクトリに対して、系内の分子振動を調査するために式(1)で表される系内の全原子の速度自己相関関数  $VACF(t)$  を求め、フーリエ変換を行うことで系のパワースペクトルを得た。

$$VACF(t) = \frac{1}{t_{max}} \sum_{t_0=0}^{t_{max}} \frac{\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle}{\langle v(t_0)v(t_0) \rangle} \dots (1)$$

R = H としたモデル分子と実在する R = Pr の分子について、Fig. 1 に速度自己相関関数を示した。実在分子では、モデル分子に比べて減衰が早く、0.5 ps 程度で相関がほぼ失われることが分かる。一方モデル分子では、1 ps から 2 ps で一度負の値をとった後に再び増加し、4 ps を超える長い周期の振動が見られた。

Fig. 2 にはパワースペクトルを示した。モデル分子では  $900\text{ cm}^{-1}$  及び  $2062\text{ cm}^{-1}$  に大きなピークが現れている。孤立分子における基準振動解析との比較から、これらのピークはそれぞれ  $\pi$  共役平面の面外歪み及びケイ素と側鎖の伸縮振動に相当すると考えられる。同様に、実在分子の  $1430\text{ cm}^{-1}$  と  $2790\text{ cm}^{-1}$  のピークはそれぞれ  $\pi$  共役系の面内伸縮及び側鎖の揺れ振動であると考えられる。またモデル分子でのみ、大きなピークが  $50\text{ cm}^{-1}$  以下の領域に存在するが、上述したモデル分子の速度相関関数における長周期振動に対応すると考えられる。孤立分子の基準振動解析との比較から、これは  $\pi$  共役平面の面外歪みに相当する。従って、実在分子では側鎖によって  $\pi$  共役系の平面性が保たれていると考えられる。

垂直励起した直後の構造緩和過程についても同様に速度自己相関関数を計算した (Fig. 3)。同関数は、モデル分子・孤立系実在分子・固体中実在分子でほぼ変わらなかった。これは主な変位が分子の骨格部分に由来しており、側鎖や周囲分子の寄与が少ないことを示唆している。また、孤立系および固体中の実在分子について、励起状態の定常状態における相関関数は緩和過程の相関関数と類似しており、両者を構成する振動が本質的に同じであることが示唆される。孤立分子の基準振動解析との比較から、これは  $\pi$  共役平面の面内伸縮モードに相当し、励起に伴ってベンゼノイド構造からキノイド構造へと安定構造が変化することに一致する。

#### 【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).

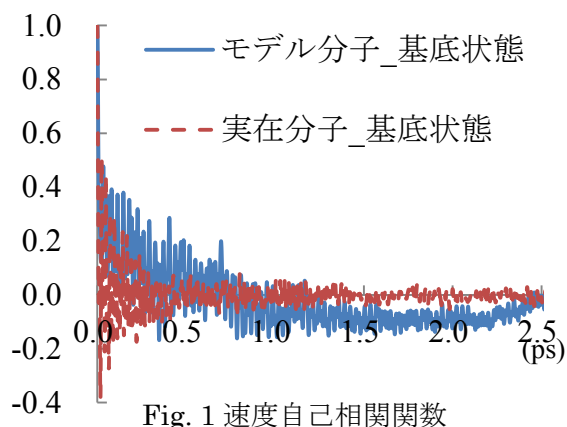


Fig. 1 速度自己相関関数

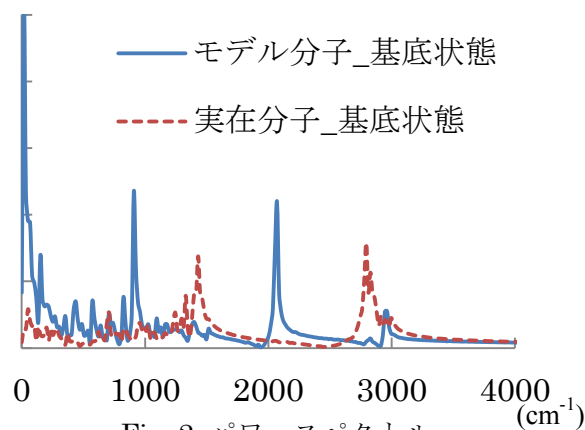


Fig. 2 パワースペクトル

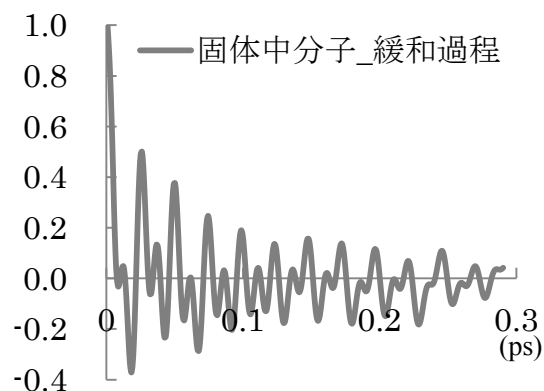


Fig. 3 緩和過程の速度自己相関関数