

3P023 分子造形による機能設計の電子論：チオフェンオリゴマー

(熊本大院自然科学¹、熊本大工²) ○杉本 学^{1,2}、李 少傑²

Electronic-structure theory on function design by molecular figuration: thiophene oligomers

(Kumamoto Univ.) ○Manabu Sugimoto, Shaojie Li

1. 緒言

実現される分子の機能を利用する、あるいはその起源を理解するためには、分子の構造と機能との相関を知る必要がある。通常、このような相関は分子の「安定構造」に基づいて理解される。では、何らかの方法で不安定な構造を実現した場合、その分子の機能はどのように変化するであろうか？この観点から、最近我々のグループでは、最安定構造とは限らないが、分子の幾何学的特徴から想定されるような人工的な分子の造形（「分子造形」）によってどのような特異な物性・機能が発現されるかに注目した理論研究を行っている。

分子造形における分子モチーフとしては様々なものが考えられるが、特に構造・物性・及び合成化学的な観点から最も興味深いのは π 電子系化合物であろう。本発表では、導電性を有する物質でありながら、C-C 単結合の周りの回転で異なる幾何異性が期待されるチオフェン多量体(図 1 参照)に注目し、分子造形によってどのような特徴的な電子状態や物性が発現するかについて予測を行った。

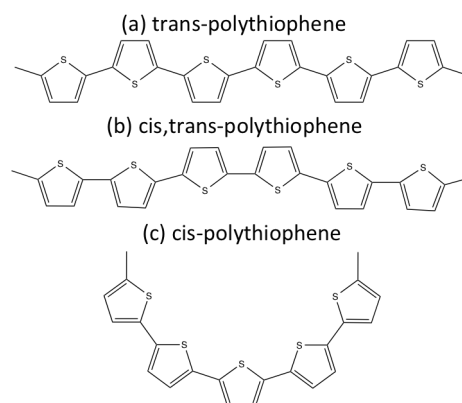


図 1. 想定されるオリゴチオフェンの連結異性体

2. 計算方法

B3LYP 汎関数による DFT 計算で構造最適化を行い、CAM-B3LYP 汎関数を用いた時間依存 DFT 計算を用いて励起状態を計算した。ただし、構造最適化では、隣接するチオフェンが同一平面にあることを仮定した。計算では平面型 all-trans 体、all-cis 体について 50 量体までを検討した。

3. 結果と考察

(1) チオフェン単量体の電子状態

TDDFT 法でスピン 1 重項の励起状態を計算したところ、6.019 eV (励起波長 $\lambda = 206.0$ nm) のところに HOMO-LUMO 遷移に帰属される $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移が計算された。この遷移の振動子強度は 0.089 であった。 $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移はそれよりも 0.101 eV 高い 6.120 eV に計算された。この遷移の振動子強度は 0.100 であり、HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO に帰属できる。HOMO、HOMO-1 とともにチオフェンの π 軌道に相当し、LUMO は π^* 軌道に相当する。 $S_0 \rightarrow S_3$ 、 $S_0 \rightarrow S_4$ 状態は、 S_2 状態よりそれぞれ 0.243 eV、0.381 eV 高く計算された。これらの振動子強度はゼロであり、光学禁制と予想される。

(2) チオフェン 2 量体の電子状態

a. trans 体

チオフェンを trans 型で連結した二量体の最適化構造は平面型であった。この分子の励起状態としては、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移が 4.238 eV に計算された。この遷移の振動子強度は 0.423 であった。これはチオフェン単量体の $\pi - \pi^*$ 遷移に帰属される。単量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と比較すると、励起状態が 6.019 eV から 4.238 eV と極めて大きく (1.781 eV) 安定化することがわかった。振動子強度は 0.423 となり、単量体の 4.8 倍となった。2 量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は 5.385 eV と $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移よりも 1.147 eV 高く計算された。この遷移は光学禁制であった。エネルギー準位間の大きなギャップから、チオ

フェンはオリゴマーを形成すると単量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に帰属できる励起状態を低エネルギー領域にバンド上に形成するものと予想される。

b. cis 体

チオフェンを cis 型に連結した 2 量体では、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は 4.237 eV に計算された。遷移の振動子強度は 0.423 であり、trans 型と定量的にほぼ同じ結果であった。

(3) チオフェン 20 量体

ここでは、平面型 all-cis 体の結果について述べる。チオフェンを同一平面上において cis 型で連結すると環状になる。このように連結した 20 量体の構造を、平面性を維持しながら構造最適化を行い、TDDFT 計算によって励起状態を求めた (表 1)。この系では、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は 2.032 eV の位置に計算された。これは、2 量体のそれと比べると 2.206 eV の低下しており、単量体から見ると約 4 eV も低下している。この低エネルギーシフトは π 共役が広がりによると考えられる。ただし、20 量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の振動子強度はゼロとなっており、光学禁制となっていることは、単量体や 2 量体と異なる。光学許容な電子遷移は、次にエネルギーが高い $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移であった。 S_2 状態は二重に縮重している。この遷移の遷移エネルギーは 2.350 eV であり、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移よりも 0.3 eV 程度高エネルギーにある。興味深いことに、この遷移の振動子強度は 5.125 と計算された。この値は、単量体の約 58 倍であり、2 量体から見ても約 12 倍の大きさとなっている。この結果は、 π 電子系単量体を平面型環状オリゴマーに造形することによって、光吸収位置の極めて大きくレッドシフトするとともに、吸収強度が極めて強くなることを示している。特に、振動子強度が分子サイズに対して非線形的に増加することは極めて深い。適切な分子造形によって劇的な機能強化や機能発現が起こりうることを示唆しているように思われる。

一方、よりエネルギーの高い $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移、 $S_0 \rightarrow S_4$ 遷移はそれぞれ 2.840 eV ($\lambda = 436.6$ nm)、3.342 eV ($\lambda = 371.1$ nm) に計算された。これらの遷移は光学禁制であるので、このチオフェンオリゴマーの UV/Vis スペクトルでは、2.350 eV ($\lambda = 527.6$ nm) の可視光の位置に極めて強度の強いピークが孤立して観察されると予想される。

表 1. 平面型 all-cis 20 量体の最適化構造における電子励起状態。TDDFT (CAM-B3LYP) // DFT (B3LYP) による。

State	Number	ΔE (eV)	λ (nm)	f	Configuration			
					Occ. MO		Unocc.MO	
S_1	1	2.032	610.3	0.000	420	$\rightarrow$	421	0.465
					418	$\rightarrow$	423	-0.321
					419	$\rightarrow$	422	-0.321
S_2	2	2.350	527.6	5.125	420	$\rightarrow$	422	0.420
					419	$\rightarrow$	421	-0.414
	3	2.350	527.6	5.125	420	$\rightarrow$	423	0.420
					418	$\rightarrow$	421	-0.414
S_3	4	2.840	436.6	0.000	417	$\rightarrow$	421	0.305
					418	$\rightarrow$	422	-0.300
					419	$\rightarrow$	423	-0.300
					420	$\rightarrow$	425	0.296
	5	2.840	436.6	0.000	416	$\rightarrow$	421	0.305
					418	$\rightarrow$	423	-0.300
					419	$\rightarrow$	422	0.300
S_4	6	3.341	371.1	0.000	420	$\rightarrow$	424	-0.296
					418	$\rightarrow$	422	-0.440
					419	$\rightarrow$	423	0.440

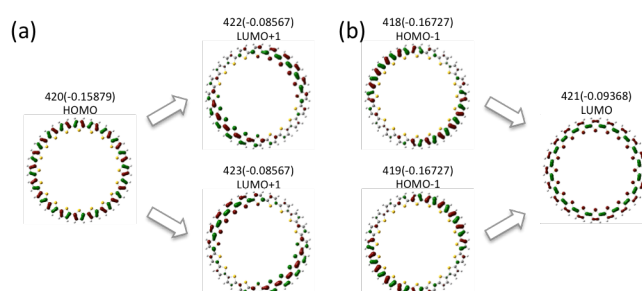


図 2. 平面型 all-cis 20 量体の $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移の主配置

謝辞 本研究は杉安和憲博士とのディスカッションを契機として実施した。同博士に感謝する。