

## 直鎖状シリコン分子のSi鎖長に依存した光物性に関する理論的研究

<sup>1</sup>総研大, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>神奈川大・理, <sup>4</sup>京大・ESICB, <sup>5</sup>京大・工  
 ○金澤悠紀<sup>1</sup>, 伊藤聡一<sup>1,2,4</sup>, 辻勇人<sup>3</sup>, 福田良一<sup>4,5</sup>, 江原正博<sup>1,2,4</sup>

## Theoretical study on the photophysical properties of n-polysilanes depending on the silicon chain length

○Yuki Kanazawa<sup>1</sup>, Soichi Ito<sup>1,2,4</sup>, Hayato Tsuji<sup>3</sup>, Ryoichi Fukuda<sup>4,5</sup>, Masahiro Ehara<sup>1,2,4</sup>  
<sup>1</sup>SOKENDAI, <sup>2</sup>Institute for Molecular Science, <sup>3</sup>Kanagawa University,  
<sup>4</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, <sup>5</sup>Kyoto University

**【Abstract】** Polysilanes, which have silicon-silicon (Si-Si) single bonds in their main chains and mainly have organic groups in their side chains, show unique photophysical properties due to  $\sigma$ -electron delocalization ( $\sigma$ -conjugation) for their conformational dependence.  $\sigma$ -Delocalized systems generally show high conformational flexibility, and thus their optical properties can in principle be controlled by molecular design. In this work, we studied about the relationship between the Stokes shifts and excited state structures of the normal chain oligosilanes ( $\text{Me}_3\text{Si}(\text{SiMe}_2)_{n-2}\text{SiMe}_3$ ) ( $n = 4-6$ ) and a rigid  $n = 5$  oligosilane of which conformation is fixed by alkyl chains by using time-dependent density functional theory with the PBE0 xc-functional. As the results, we obtained structure-property relationships between the Stokes shifts and Si-Si bond lengths in the ground and excited state.

**【序】**ケイ素が鎖状に連なったポリシランと呼ばれる物質群は、主鎖全体に  $\sigma$  電子が非局在化した Si-Si  $\sigma$  結合電子の非局在化効果 ( $\sigma$  共役) により、可視から紫外視領域に吸収・発光を示す。また、構造の柔軟性により、温度によって吸収/発光波長の変わるサーモクロミズムの性質をもつ。

特に、直鎖ポリシラン ( $\text{Me}_3\text{Si}(\text{SiMe}_2)_{n-2}\text{SiMe}_3$ ) では鎖長が短いとき ( $n$  が 6 以下) 励起状態が局在化し、ストークスシフトが大きくブロードな蛍光を与え、鎖長が長くなると ( $n$  が 7 以上) ストークスシフトが小さくシャープな蛍光を与えることが、実験グループによって Fig. 1 のように観測されている。

このうち、今回は励起状態の構造及びストークスシフトの変化に注目して、 $n = 4-6$  の直鎖ポリシランにおいて、励起状態における分子構造変化、垂直励起エネルギー (光吸収) および発光エネルギー (蛍光発光) の量子化学計算を行った。

**【方法 (実験・理論)】** 基底状態は B3LYP/6-311G(d) で構造最適化を行い、垂直励起エネルギーは TD-PBE0/6-311G(d) で計算した。励起状態の構造最適化は、TD-PBE0/6-311G(d) により行った。このとき、対称性を  $C_2$  に固定したものと、しなかったもの ( $C_1$  対称) との両方を検討し、それぞれの安定構造における発光エネルギー (蛍光発光) の計算を行った。量子化学計算はナノプラットフォーム協力研究、大規模量子化学計算、江原 G のクラスター計算機を利用した。

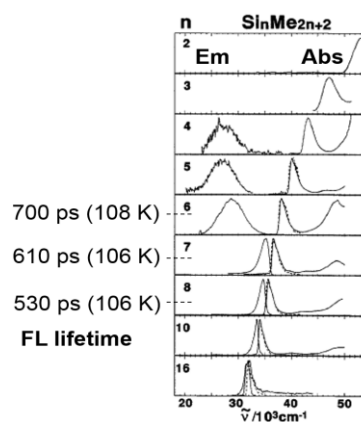


Fig. 1 Absorption and emission spectra of linear polysilanes.

**【結果・考察】**  $C_1$  対称で分子構造を最適化した直鎖状ポリシランの第一励起状態( $S_1$ )の吸収・発光スペクトルは Fig. 2 のようになり、全てにおいて大きなストークスシフトが見られた。ストークスシフトの値は、2.48 eV ( $n = 4$ ), 2.04 eV ( $n = 5$ ), 1.71 eV ( $n = 6$ )であった。基底状態から励起状態の安定構造への構造変化は、Fig. 3 のように局所的に s(Fig. 3 赤線) Si-Si 結合長が伸びることによって起きていることがわかった。特に  $n = 5$  の場合においては、中心二つの Si-Si 結合のうち、片方の結合長のみが 2.38 Å から 2.63 Å に大きく変化したことにより、大きく対称性が崩れていることがわかった。Fig. 3 の赤線以外の Si-Si 結合距離は最大でも?? Å しか伸びなかった。

続いて、分子構造を  $C_2$  対称性に固定してストークスシフトを計算したところ、それぞれ 2.04 eV ( $n = 4$ ), 0.63 eV ( $n = 5$ ), 1.67 eV ( $n = 6$ )であった。これらはいずれも  $C_1$  対称性で計算したそれよりも小さい。このとき、 $n = 5$  での結合長は、中心二つの Si-Si 結合がともに 2.38 Å から 2.50 Å へと 0.12 Å 伸長していた。

以上は、結合長の局所的に大きな伸長と、対称性の低下によって大きなストークスシフトが引き起こされたことを示唆している。

また、アルキル架橋によって Si-Si-Si-Si 二面角を  $180^\circ$  付近に固定したペンタシランについても検討した(Fig. 4)。この初期構造は実験の論文に示された X 線結晶構造を用い、対称性を  $C_2$  に固定して最適化した。

結果、ストークスシフトは実験値 0.56 eV に対し、0.29 eV と計算された。これは、直鎖ポリシランの  $C_2$  対称における  $n = 5$  (0.63 eV) の値よりも小さい。Si-Si 結合は、末端にある二つが 2.38 Å から 2.44 Å へ 0.06 Å 伸長した。これは、同じく二つの Si-Si 結合が伸長した  $C_2$  対称における  $n = 5$  ポリシランの Si-Si 結合伸長と比べ、半分の変化量である。

これらにより、鎖長を伸ばすこと、および同じ鎖長・対称性でも架橋などによって構造制御することで、励起状態の構造変化やそれに伴うストークスシフトを抑えられることが分かった。

## 【参考文献】

[1] Aiko Fukazawa, Hideki Hirori, Hideyuki Inouye, Hayato Tsuji, Yoshihiko Kanemitsu, and Kohei Tamao, The 105th ICR Annual Symposium ( *ICR annual report*, **12**, 106-109 (2006) )

[2] Hayato Tsuji, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Akio Toshimitsu, and Kohei Tamao, *Organometallics* **23**, 3375-3377 (2004)

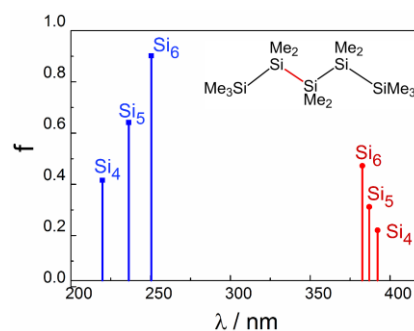


Fig. 2 Absorption (blue) and fluorescence (red) spectra of polysilanes ( $n = 4-6$ ).

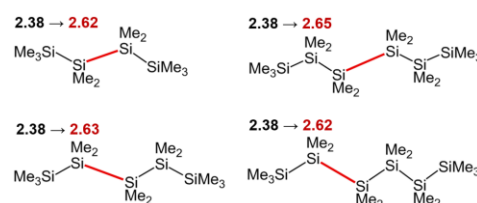


Fig. 3 Bond length in the ground state (black) and excited state (red) of polysilanes ( $C_1$  symmetry) in angstrom.

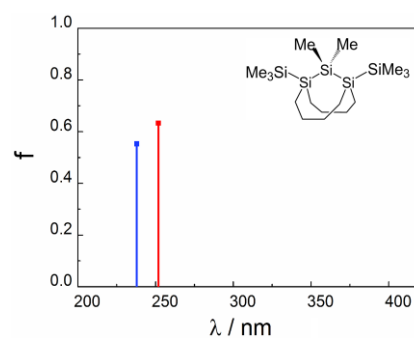


Fig. 4 Absorption (blue) and fluorescence (red) spectra of a rigid pentasilane fixed by alkyl chains.