

## 2P107 ポリチオフェンのポーラロン： DFT 計算ならびに ENDOR 実験

(産総研ナノテク<sup>1</sup>・名大工<sup>2</sup>・東工大資源化学研<sup>3</sup>)

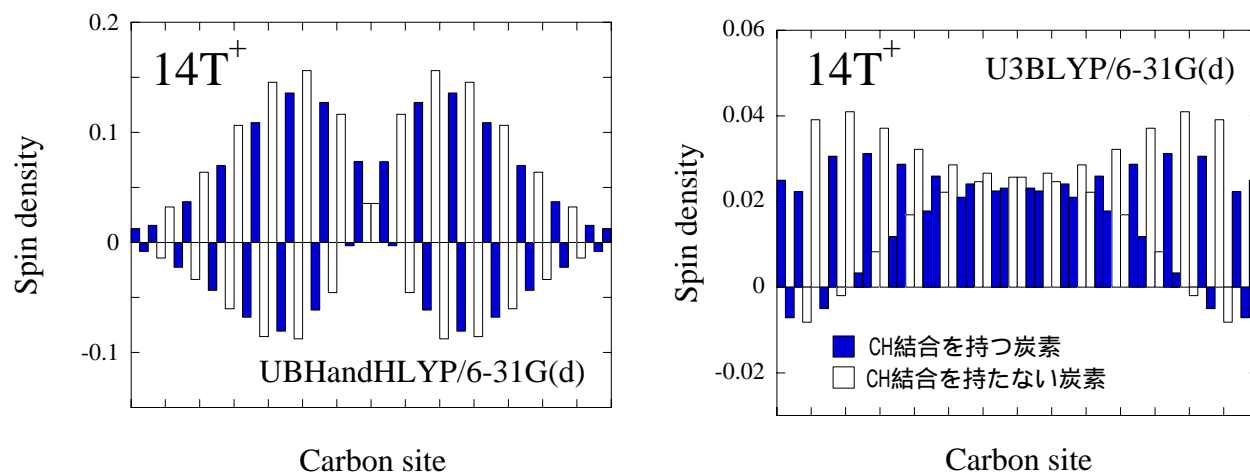
下位幸弘<sup>1</sup>、阿部修治<sup>1</sup>、坂中敏展<sup>2</sup>、丸本一弘<sup>2</sup>、黒田新一<sup>2</sup>、小久保尚<sup>3</sup>、山本隆<sup>3</sup>

【序】ポリチオフェンならびにその誘導体は、高い移動度や化学的安定性など優れた性質を持つ代表的な共役高分子として注目されている。その電荷キャリアとして、分子構造変化により自己局在化したポーラロンが考えられている。ポーラロンは電荷とともにスピンを持つため、ESR 法ならびに ENDOR (電子核二重共鳴) 法は有効な実験手段である[1,2]、本研究では、長いオリゴチオフェンの荷電状態に対する密度汎関数(DFT)計算を行った。それをもとに、実験で得られたポリチオフェンの ESR ならびに ENDOR スペクトルと比較することにより、ポーラロンの空間形状などの性質を解明することを目的としている。

【計算、実験手法】 14 量体までのオリゴチオフェンの荷電状態に対して、2つのイブリッド型汎関数 UBHandHLYP ならびに UB3LYP を用いた計算を行った。6-31G(d)軌道を適用し、真空中で構造最適化を行った。実際の計算は Gaussian03 パッケージを使用した。

ESR ならびに ENDOR 実験には粉末試料を用い、X-バンド ESR スペクトロメータ BRUKER E-500 と ENDOR システム E560D を用いて 4 K の低温まで測定を行った。

【結果】図 1 に、オリゴチオフェン 14 量体ラジカルカチオンに対して、Mulliken ポピュレーション解析により求められた炭素原子上のスピン密度を分子鎖に沿って示す。2つの汎関数でスピン密度の空間分布がかなり異なっている。UBHandHLYP ではスピン密度が分子の中心部分に局在して、ポーラロンの特徴がよく現れている。一方、UB3LYP ではスピン密度の空間変化が少なく一様に分布する傾向がある。この汎関数を用いた場合の本来のポーラロン幅は分子鎖より長いと考えられる。最大スピン密度の大きさも両者で大きく異なっており、CH 結合がある位の炭素で見ると UBHandHLYP で 0.14、UB3LYP では 0.03 である。さらに、UBHandHLYP で、大きな負のスピン密度を持つ。



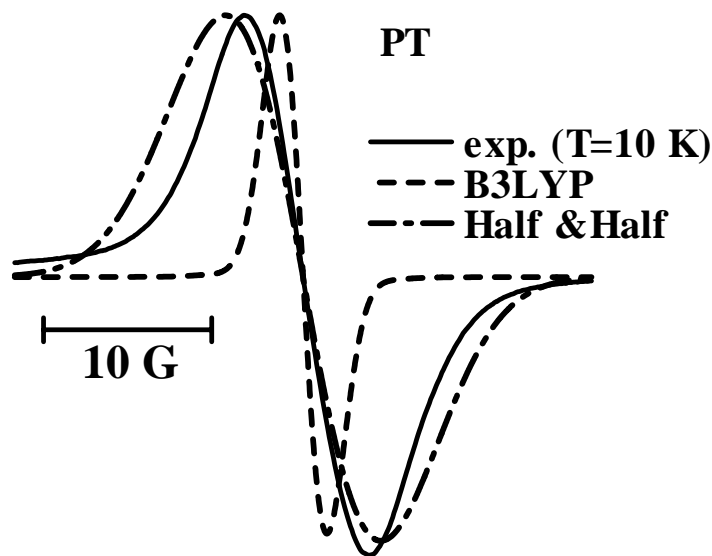


図2 ポリチオフェンに対して10Kで測定したESRスペクトル(実線)ならびに図1で示したスピン密度を基にして計算されたESRスペクトル(点線、一点鎖線)。

図2に、10Kで測定したポリチオフェンのESRスペクトル、ならびに、図1で示したスピン密度を用いて計算されたスペクトルを示す[3]。計算は無配向を仮定し、25 GaussのMcConnell定数など電子系に典型的なパラメータを用いた。実験結果は2つの汎関数を用いた計算結果の間にあり、UBHandHLYPの方が再現がよい。4Kで観測された最大ENDORシフトから見積もられたポーラロンのがりの半値幅は約8チオフェン環である。この結果は、計算で用いた2つの汎関数の中間的なものを用いることにより再現可能と思われる。

当日は、ENDORスペクトルの実験と計算の比較、ラジカルアニオンや鎖長依存性に関する計算結果についても報告する予定である。

[1] S. Kuroda, Y. Shimoi, S. Abe, T. Noguchi, T. Ohnishi, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 3936.

[2] S. Kuroda, K. Marumoto, H. Ito, N.C. Greenham, R.H. Friend, Y. Shimoi, S. Abe, Chem. Phys. Lett. **325** (2000) 183.

[3] 黒田新一、坂中敏展、丸本一弘、下位幸弘、阿部修治、小久保尚、山本隆一、日本物理学会講演概要集 59 巻1号4分冊 (2004) P863.