

3L10

有機結晶の発光スペクトルの理論研究： π 共役面の湾曲による発光強度の向上

○田村宏之, 濱田幾太郎, Hui Shang, 男庭一輝, Tienan Jin, 浅尾直樹, 山本嘉則,
Kanagasekaran Thangavel, 下谷秀和, 池田進, 谷垣勝己
東北大 WPI-AIMR

hiroyuki@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

有機発光トランジスタの性能向上のためには、有機結晶の電荷移動度と発光効率を同時に向上させる必要がある。 π 共役分子のH会合体のパッキングを密にすると電荷移動度が向上する反面、最低励起子状態が双極子禁制になるため発光効率が悪いというトレードオフがある。チオフェン-フェニレン-コオリゴマー (BP2T) の単結晶は有機発光トランジスタの発光層として利用されている。新たに合成したチオフェン-フェニレン-フラン-コオリゴマー (BPFT) の単結晶は BP2T と同等の電荷移動度を持ち、より高い発光効率を示した。BPFT の結晶構造は半分の分子が π 共役面を湾曲させたユニークな構造をとる (図1)。

本研究では、BPFT の高い発光効率の起源を理論的に解明した[1]。有機結晶中のエキシトンを $8 \times 8 \times 4$ サイトの Frenkel エキシトンモデルで記述し、on-site 励起エネルギー、エキシトンカップリング、及び遷移双極子モーメントは TDDFT 計算で決定した。最低励起子準位からの室温のボルツマン分布を考慮して発光スペクトルを計算した。分子内振電相互作用については Franck-Condon 因子を波束動力学で求めた。分子の並進運動の熱揺動はモンテカルロ法で考慮した。

計算された BPFT の発光強度は BP2T より高く (図2) 実験の傾向を再現している。スペクトルのピーク位置も実験と良い一致を示している。単分子の遷移双極子モーメントは BP2T と BPFT で同等なため、会合体の性質が発光強度を支配していると考えられる。BP2T のH会合体の最低励起子は双極子禁制となるのに対し、BPFT 結晶では flat 分子と bent 分子がH会合体をつくり双極子がキャンセルされないため発光に有利であることが分かった (図3)。

本研究で、H会合体の対称性が破れるような有機結晶では、分子が密にパッキングした状況でも発光強度に有利であることが示唆された。これは、発光有機トランジスタの性能向上のための材料設計の指導原理の一つになる。

[1] Tamura et al. J. Phys. Chem. C, in press.

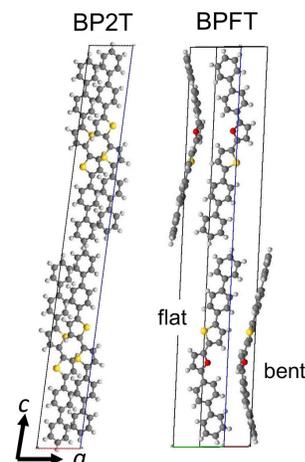


図1. BP2T と BPFT の結晶構造

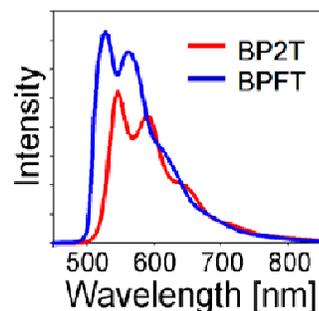


図2. 計算された BP2T と BPFT の発光スペクトル

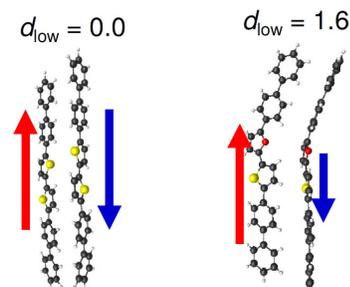


図3. BP2T と BPFT のH会合体の遷移双極子モーメント

多価に帯電した多環芳香族炭化水素分子クラスターの安定性

○中村 正人¹, 市村 淳²¹日大理工, ²宇宙科学研

mooming@phys.ge.cst.nihon-u.ac.jp

多環芳香族炭化水素分子 (PAH) はベンゼン環が平面状に結合した有機分子であり、星間空間に広く存在していると考えられている。このようなとき PAH はしばしばクラスターの形として存在していることが示唆されている。PAH 分子や PAH クラスターと荷電粒子との衝突過程は星間雲における分子進化などを考える上で重要である[1]。

最近フランスのカーンで低速の ³He イオンと PAH クラスターの衝突の実験が行われている[2]。この実験では2価に帯電したアントラセンおよびコロネンのクラスターが 15 量体以上で検出されている。本研究ではこの実験結果をモデル計算で再現することを試みた。

多価に帯電したクラスターの安定性は、分子間の凝集力と電荷間の反発力との競合関係で決まる。クラスターのサイズが大きくなれば前者が後者に対して優勢になるため、安定に存在できる。このサイズを出現サイズという。Echt ら[3]は液滴模型を用いて、いろいろな原子分子について多価に帯電したクラスターイオンの出現サイズを求め、実験とよい一致を得た。

ところでいくつかの理論計算[4]ではサイズの小さい PAH クラスターは層状構造をなすことが示されている。そこで本研究[5]では図 1 のように PAH クラスターが層状構造をなすと考え (層状モデル)、クラスター 2 価イオンが二つのクラスター 1 価イオンに分裂する場合の解離ポテンシャルを計算した。このポテンシャルに障壁があれば、クラスター 2 価イオンが安定になるものと考えた。同時に Echt の提唱した液滴モデル[2]を適用した計算も行った。

表 1 が 3 種類の PAH (ベンゼンを含む) クラスター 2 価イオンの出現サイズである[2]。実験値と理論値との間には大きな食い違いが生じた。これらの原因などについて議論を行う。なお本研究は日本大学理工学部基礎科学研究助成金から助成を受けた。

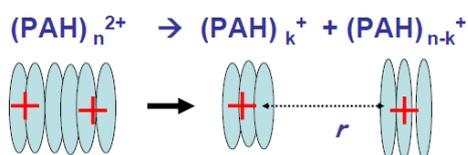


図 1 PAH 二価クラスターイオンの分裂のモデル

表 1 PAH クラスター二価イオンの出現サイズ

構成分子 (化学式)	実験値	計算値 層状模型 (液滴模型)
ベンゼン (C ₆ H ₆)	23	9 (18)
アントラセン (C ₁₄ H ₁₀)	15	6 (6)
コロネン (C ₂₄ H ₁₂)	15	3 (3)

[1] e.g. A. G. G. M. Tielens et al., Annu. Rev. Astron. Astrophys. **46**, 289(2008)[2] Holm et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 21349 (2010), H. A. B. Johansson et al., Phys. Rev. A **84**, 043201 (2011), P. Rousseau et al., Nucl. Instrum. Phys. Res. B **279**, 143 (2012)[3] O. Echt et al., Phys. Rev. A **38**, 3236 (1988)[4] e.g. M. Rapacioli et al., J. Phys. Chem. A **109**, 2487 (2005)

[5] M. Nakamura and A. Ichimura, Physica Scripta (in press)

CeO₂触媒はニトリル基の水和によるアミド化反応において基質特異性を示す。OH付加で開始する水和反応では、基質反応性は2-cyanopyridine(以下2CNPy)より4-cyanopyridine(以下4CNPy)の方が有利である。しかし、CeO₂触媒を用いると反応性が逆転する。この基質特異性は吸着構造に起因していることが実験で示唆された。また、この反応では表面酸素欠陥量と反応活性に相関がある。これは欠陥上で水が解離して生成したOH基が水和反応に関与するためと予想されるが、その詳細は不明である。そこで、反応活性と予想されるCeO₂(110)表面を用いて、CNPyの吸着構造や表面OH基の反応性などを密度汎関数法計算で研究した。

計算プログラムはQuantum EspressoのPWscfを用いた。平面波基底のDFT計算では、擬ポテンシャルにVanderbiltのultrasoft型を採用した。CeO₂(110)面には6原子層からなる(2×2)表面スラブ模型を用い、真空層は14Åとした。汎関数はPBE、サンプルk点はMonkhorst-Packの2×2×1を使用し、1.5eVのHubbard U値でDFT+U計算を行った。吸着エネルギーの定義は $E_{ad} = E(\text{孤立系}) - E(\text{吸着系})$ とし、正の値が安定な吸着を示す。

基質と表面との相互作用を調べるために、欠陥のないCeO₂(110)表面のCe原子上に4CNPyおよび2CNPyを吸着させて構造最適化した。

Fig.1に構造最適化結果と、吸着エネルギー E_{ad} を示す。

4CNPyはピリジン環のNで吸着した構造が最も安定で、CN基が表面から離れた構造をとる。2CNPyはCN基のNとピリジン環のNの二点で吸着し、CN基が表面と近い構造となった。

水の解離吸着では反応OH基が表面に形成されるので、表面と近いCN基の構造の方が表面OH基と反応しやすい。したがって、この吸着構造をとることがCeO₂触媒の基質特異性の要因となることを示唆している。

反応物質の水は欠陥サイトで解離し、Fig.2に示すように表面に対して垂直配向(A)と平行配向(B)の2種の表面OH基を形成する。これらのうち、垂直OH基の位置は表面から0.8Å上昇し、電子密度解析から表面との結合が平行OH基より弱いことがわかった。したがって、垂直OH基の方が水和反応に関与する。

表面OH基に隣接するCe原子の酸強度は弱くなる。そこで、隣接Ce原子上で2CNPyが二点吸着できるかどうかを計算した。その結果、吸着エネルギーは欠陥のない表面上での吸着より0.03 eV大きくなった。これは、表面OH基の生成によって、二点吸着に用いられる二個のCe間距離が伸びたためである。VSEPR則によれば、ニトリル(CN)と酸点(Ce)の結合はC-N-Ceが直線上に並ぶとよい。

OH基生成によって伸びたCe原子上では、C-N-Ce結合における結合角が欠陥のない表面での吸着構造よりも開く。その結果、結合角増加による結合強化が、OH基形成によるCe原子の酸強度弱体化を凌ぎ、吸着は強くなった。このように解離した水が共吸着しても、2CNPyが二点吸着構造をとりやすいCe原子間距離になることがCeO₂触媒の特色といえる。

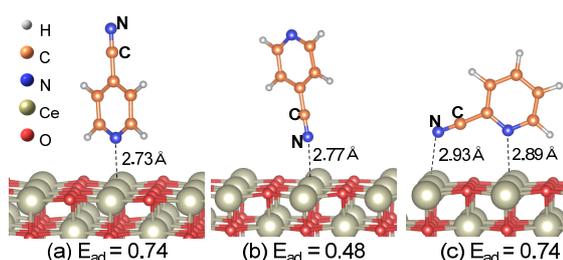


Fig.1 CeO₂(110)面への4CNPy(a,b),2CNPyの吸着構造と吸着エネルギー

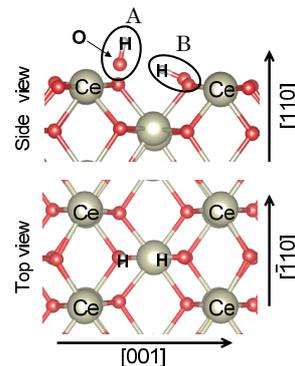


Fig.2 酸素欠陥で水が解離した構造

3L13

Unraveling the Adsorption Mechanism of Aromatic and Aliphatic Diols on TiO₂ Surface: A DFT analysis

○Giorgi Giacomo^{1,2}, 藤沢潤一², 瀬川浩司², 山下晃一¹

¹東大院工, ²東大先端研

giacomo@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

Understanding the adsorption mechanism of organic molecules on inorganic semiconductors is a process of paramount relevance to control functions in organic-inorganic materials. We have here comprehensively investigated, by means of density functional theory, the adsorption structure and the energetic stability of aliphatic and aromatic diols on the most stable (101) anatase TiO₂ surface using ethylene glycol, 1,2-*n*-decanediol, and catechol.

Our calculations clearly show that the non-dissociative bidentate adsorption is more stable than the dissociative one for both the aliphatic diol, both at low and high coverage conditions, result far different from many other chemical anchor cases for which the dissociative mechanism usually prevails. On the other hand, for catechol the dissociative bidentate is the most stable at low coverage conditions, whereas, surprisingly, increasing the coverage with catechol makes the non-dissociative mechanism the most stable one, revealing the possible coexistence of a dissociative and non-dissociative anchoring at high coverage.

Here we unraveled a variety of adsorption fashions of the diol compounds in conjunction with the impact of the coverage effect, highly dependent on the nature of the lateral chain of the anchor group.

This direct comparison between the three diols reveals that on the basis of a pure thermodynamical analysis the molecule of 1,2-decanediol may act as a better anchor group, as a consequence of the less rigid structure associated with the aliphatic C *sp*³ hybridization, with possible great improvements in DSSC and in other photovoltaics oriented applications.

3L14

第一原理計算を用いた F ドープ TiO₂ 系のキャリア活性化率と TiOF₂ 生成の熱力学

○神坂 英幸¹, 水口 菜々子², 山下 晃一², 長谷川 哲也¹

¹ 東大院理, ² 東大院工

kami@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[序論]

第一原理バンド計算の発展によって、機能性遷移金属酸化物の物性発現機構が解明されつつある。本研究では、フッ素ドープした TiO₂ (FTO) を GGA+U 法で研究した。この物質は、透明電極材料になる可能性をもつが、実験ではキャリア活性化率が 20 - 30% 程度に留まっている。また合成条件によっては、TiOF₂ 相が混入する[1]。

[研究手法]

GGA 部分には PBE 型汎関数を採用し、Hubbard +U パラメータを Ti 3d, O 2p, F 2p 軌道それぞれに加えた。+U パラメータは、一般化 Koopmans 定理 (generalized Koopmans' Theorem ; gKT) を指針に決定し、誘電率や原子のイオン化エネルギーも参考にした。酸素置換型フッ素ドープ (F_O) およびチタン置換型 (F_{Ti}) を考慮し、複数の荷電状態について計算を行った。O/F が cis 配置をもつ TiOF₂ を計算し、FTO と自由エネルギーを比較した。アニオン分布によるエントロピー、自由電子の自由エネルギー、捕捉電子がもつスピン状態による常磁性エントロピーを考慮した。格子振動の影響は、デバイ模型で表現した。

[結果]

FTO 系では、F ドープサイトに隣接する Ti 原子に電子捕捉が生じていた (図 1)。捕捉準位の出現は、格子定数や +U パラメータ、格子変形に敏感であった。F_O⁻-Ti^{4++e} と F_O⁻-Ti³⁺ 状態の生成エネルギーを比較すると、フェルミ準位が伝導帯下端よりわずかに高い (0.1eV 程度) あるときに、電子捕捉が生じることがわかった。

[考察]

第一原理計算の結果と、アナターゼ TiO₂ での Burstein-Moss シフトを組み合わせ、簡単なモデル構築を行った。3% FTO および 6% FTO に対し、T = 300K および T = 800K でのキャリア活性化率を、統計力学によって求めた。その結果、実験値に対応するキャリア活性化率 10.0% - 31.5% が得られた。3% FTO、6% FTO、TiO₂、TiOF₂ の自由エネルギーを比較すると、実験結果に対応する温度・酸素分圧で FTO が安定となっており、今回の手法でうまく現象を説明できた。

[文献]

- [1] S. Mohri, Y. Hirose, S. Nakao, Y. Yamada, T. Shimada, T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **111**, 093528 (2012).
[2] H. Kamisaka, N. Mizuguchi, K. Yamashita, T. Hasegawa, *Adv. Chem. Lett.* (accepted).

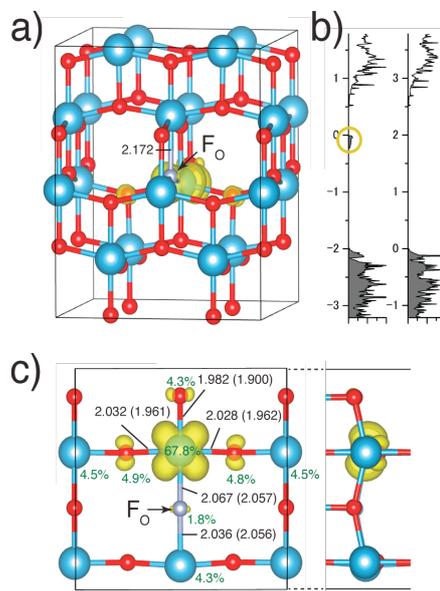


図 1: a) F_O 構造が捕捉した電子の電荷密度 (黄色は 0.03 Å⁻³)。b) 対応する電子状態密度。c) a) を上からみたところ。パーセントは Bader 電荷解析による電子ポビュレーションの数値。括弧内の核間距離は、捕捉電子がない場合 (F_O⁺)。

高スピンナイトレン化合物の零磁場分裂テンソルにおける重原子効果の理論的研究

○杉崎研司¹, 豊田和男¹, 佐藤和信¹, 塩見大輔¹, 北川勝浩², 工位武治¹¹ 阪市大院理, ² 阪大院基礎工

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

【序】スピン多重度が三重項以上の分子系の電子スピン構造を特徴付ける零磁場分裂テンソル(Dテンソル)の第一原理計算が近年注目されている。零磁場分裂の主な起源はスピン-スピン双極子相互作用とスピン軌道相互作用であり、それぞれ摂動一次および二次の項として現れる。我々は D テンソルのスピン軌道項(D^{SO}テンソル)の高精度計算手法として、ハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提案し、種々の分子系へと適用してきた[1]。

Figure 1 左に示す基底七重項トリナイトレンは臭素誘導体 **3** の D テンソルが他のハロゲン誘導体 **1, 2** と大きく異なり、重原子効果が顕著に現れることが明らかにされている[2-4]。1-3 の D テンソル計算は、Misochko らによる DFT 計算の報告があるが[4]、重原子効果の起源は議論されていない。我々は、ナイトレン化合物の D テンソルに対する重原子効果について系統的に調べるため、1-3 および基底三重項ハロゲン置換フェニルナイトレン 4-7 の D テンソル計算を ab initio 法により行った。

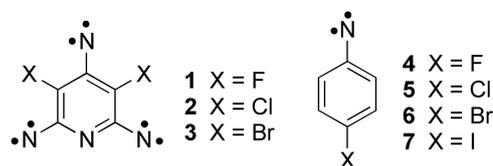


Figure 1. 計算対象とした分子

【計算条件】分子構造は、1-3 は UHCTH/407/6-31G*法で、4-7 は UHCTH/407/Sapporo-DZP-2012 法で構造最適化を行った。D テンソルのスピン-スピン双極子項(D^{SS} テンソル)は、CASSCF 法で、D^{SO} テンソルはハイブリッド CASSCF/MRMP2 法で計算した。CASSCF 計算における基底関数は、1-3 では cc-pVDZ を、4-7 では Sapporo-DZP-2012 を用いた。CASSCF の活性空間は、1-3 では (20e,16o)、4-7 では(12e,10o)とした。

【結果と考察】Table 1 に、1-3 の D テンソル計算結果を示す。D^{SS+SO} 計算値は実験値を 15% 以下の誤差で再現している。以前に報告された DFT 計算では、**3** の D^{SO} 値の絶対符号は正であるが、我々の計算では負となり、DFT 法の結果とは定性的に異なる。本計算により、重いハロゲン原子の導入は、C-X 結合方向の D^{SO} テンソルの値を負方向にシフトする傾向があり、このマイナスシフトに特に重要な寄与をする励起状態は、臭素の孤立電子対からπ性の SOMO への励起が主配置の七重項状態であることが分かった。ハロゲン原子の導入による D^{SO} テンソルのマイナスシフトは、基底三重項フェニルナイトレン 4-7 についても確認され、トリナイトレン 1-3 と同様、ハロゲン原子の孤立電子対からπ性 SOMO への励起による三重項状態が重要な寄与をしていることが分かった。

Table 1. 1-3 の零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2$) の計算値および実験値

Molecule	D^{SS}/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	D^{SS+SO}/cm^{-1}	$ D(\text{Exptl.})/\text{cm}^{-1}$	$D^{SO}_{\text{PK-PBE}}/\text{cm}^{-1}$
1	-0.1035	-0.0124	-0.1159	0.1018 ^[2]	-0.007 ^[4]
2	-0.1011	+0.0065	-0.1055	0.1019 ^[3]	+0.013 ^[4]
3	-0.1019	-0.2537	-0.2539	0.297 ^[4]	+0.194 ^[4]

[1] (a) Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 369-373. (b) Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. In *EPR of Free Radicals in Solids I, 2nd Edition*, Springer: Chapter 8, pp. 363-392., and references therein.

[2] Chapyshev, S. V.; Grote, D.; Finke, C.; Sander, W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7045-7051.

[3] Misochko, E. Y.; Akimov, A. V.; Chapyshev, S. V. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 174510.

[4] Misochko, E. Y.; Akimov, A. V.; Masitov, A. A.; Korchagin, D. V.; Yakushchenko, I. K.; Chapyshev, S. V. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064308.