

オリゴチオフェンのカチオン状態における構造変形と振電相互作用

○志津 功将¹、佐藤 徹^{1,2}、田中 一義^{1,3}¹ 京都大学大学院工学研究科(〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)² 京都大学福井謙一記念研究センター(〒606-8103 京都府京都市左京区高野西開町 34-4)³ 科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 (JST-CREST)

【緒言】

ポリチオフェン鎖がアクセプターによってイオン化されると、ポリチオフェン鎖の一部はキノイド構造に変わり、ポーラロンが形成されると考えられている[1]が、そのような構造変形が起こる理由は十分に理解されていない。ポーラロン形成のメカニズムの理解はポリチオフェンの伝導機構を解明する上で重要である。本研究では、2~9 量体 α -オリゴチオフェンカチオンの振電相互作用定数および振電相互作用密度を計算し、イオン化によってポーラロン形成に対応する構造変形が起こる理由について考察した。

【方法】

2~9 量体 α -オリゴチオフェンカチオンの振電相互作用定数 (Vibronic Coupling Constant, VCC) を計算した。Hellmann-Feynman の定理を成立させるため、基底関数系として 6-31G にその一次微分を加えたものを用いた。さらに振電相互作用密度[2,3]を計算し、その分布に基づいて分子内における振電相互作用の局所的な描像および VCC の値の大小について考察した。

【結果】

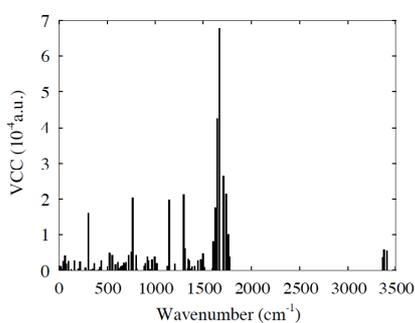


Fig. 1. 9 量体 α -オリゴチオフェンカチオンの VCC スペクトル

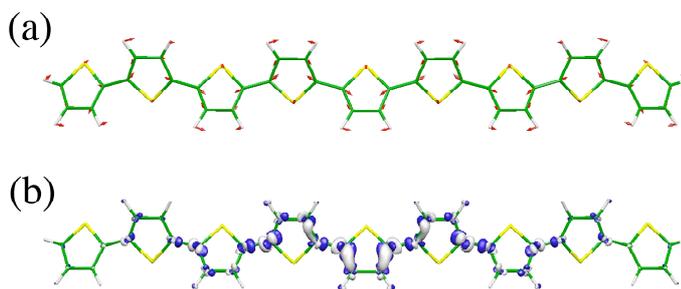


Fig. 2. (a)最大の VCC を持つモードおよび(b)そのモードの振電相互作用密度

Fig. 1 に 9 量体 α -オリゴチオフェンカチオンの VCC スペクトルを示す。最も強いピークは、C=C 二重結合の伸縮振動に対応している (Fig. 2(a))。この振動モードは中性の芳香族型の構造をキノイド型へ変形させる向きである。Fig. 2(b)に振電相互作用密度を示す。Fig. 2(b)から、イオン化によって引き起こされる振電相互作用は、主に中央の 5 つのチオフェン環上で起こることがわかる。また他のモードの振電相互作用密度と比較することで、C=C 二重結合の伸縮振動が最も大きな VCC を持つ理由を理解できる。本研究の結果、イオン化によって α -オリゴチオフェンの構造がキノイド型へ変形する理由を、振電相互作用密度解析により理解できることが示された。

参考文献

- [1] 吉村進：高分子素材 One Point-5, 導電性ポリマー (共立出版, 1995)
 [2] T. Sato *et al*, *J. Chem. Phys.* **124**, 024314 (2006).
 [3] K. Tokunaga *et al*, *J. Chem. Phys.* **124**, 154303 (2006).