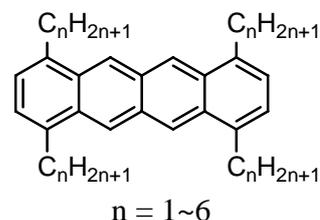


## 2P11 結晶構造を用いる分子間相互作用の評価とテトラセン固体の光予測への適用

(兵庫県立大院工) ○北村千寿・小原卓也・阿部靖・川月喜弘・米田昭夫

[緒言] 我々は、置換基を導入したテトラセンに関する結晶構造や固体の光物性あるいは半導体特性を測定し、置換基が分子配列にもたらす影響とそれに由来する物性の関係を調べている。アルキル側鎖の炭素数が1から6までの1,4,7,10-テトラアルキルテトラセンの合成を行ったところ、炭素の数により黄、橙、赤の3種類の固体色が得られた。全ての固体の結晶構造を明らかにすることができたので、その原子座標を用いた ZINDO 計算を行ってみたところ実際の色の傾向と違うことがわかった。そこで、分子間相互作用の補正項を計算に組み込むことを考えた。Kasha の二分子間の点遷移双極子近似モデルを3次元に拡張し、吸収バンドのエネルギーシフトを求め固体の色の評価を行うことにした。



[実験] 1) 遷移双極子モーメントが互いに平行であること、2) 距離が 20Å以内で隣接していること、3) クロモフォア間にアルキル基が存在していてもその効果を見捨てることの以上の条件を満たす位置に存在している二分子間の遷移双極子モーメント由来のエネルギーシフトの総和をとった。また、二分子間あたりのエネルギーシフトの量 ( $E_2$ ) は  $\mu^2(1-\cos^2 \theta) / r^3$  ( $\mu$ : 振動子強度,  $\theta$ : 角度,  $r$ : 距離) から計算を行った。

[結果と考察] 結晶構造は、赤色体ではテトラセン部位のヘリンボン型配列であり、黄と橙色では平行型配列であった。表1に各種エネルギーの値を示す。分子間相互作用由来のエネルギーシフト値  $E_2$  は黄色体では正の値をとり、橙と赤色体では負の値をとることがわかった。このことは、黄色体はブルーシフト、橙と赤色体はレッドシフトしていると示唆される。単分子の吸収バンドエネルギーの値 ( $E_1$ ) と  $E_2$  の和から全エネルギーを計算し、波長への変換を行った。黄色体で 402.3-397.4 nm、橙色体で 413.5-419.8 nm、赤色体で 418.0-421.2 nmの値となり、実際の固体の色調と計算結果の良い対応が得られることがわかった。

よって、クロモフォアの3次元の配列がわかれば、分子間相互作用の寄与を近似モデル計算から導き出すことができ、固体の色のある程度の予測ができることを明らかにした。

Table 1. Calculated energies

n	Solid color	$E_1 / \text{cm}^{-1}$	$E_2 / \text{cm}^{-1}$	total $E / \text{cm}^{-1}$
1	orange	24175	-256	23919 (418.1 nm)
2	yellow	24067	787	24854 (402.3 nm)
3	orange	24666	-482	24184 (413.5 nm)
4	yellow	24006	81	23744 (397.4 nm)
4	red	25084	-262	25165 (421.2 nm)
5	orange	24279	-458	23821 (419.8 nm)
6	red	24130	-207	23923 (418.0 nm)