

■原 著■ 2019 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

アルキル置換オリゴシランの励起状態に関する研究

辻 勇人^{1,4} 金澤悠紀² 江原正博^{2,3}

Studies on Excited State of Alkylated Oligosilanes

Hayato Tsuji^{1,4}, Yuki Kanazawa² and Masahiro Ehara^{2,3}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, 259-1293, Japan

² Sokendai, The Graduate University for Advanced Studies, Okazaki City, Shizuoka 444-8585, Japan

³ Institute for Molecular Science and Research Center for Computational Science, Okazaki City, Shizuoka 444-8585, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed. E-mail: tsujiha@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Geometric optimization of the excited states of n -Si₅Me₁₂ and n -Si₇Me₁₆ was performed using time-dependent density functional theory calculations to compare their structures and emission properties. It was found that the geometry of n -Si₅Me₁₂ changes from all-*transoid* in the ground state to all-*anti* in the excited state, whereas that of n -Si₇Me₁₆ remains all-*transoid* in both states. This is related to elongation of the Si-Si bond lengths in the excited state, showing σ^* : those of pentasilane elongate to 2.45-2.49 Å with bond angles up to 141° in the excited state, which facilitates its conformation to relax all-*anti* by releasing the 1,3-repulsion between the methyl groups. Meanwhile, those of heptasilane (less than 2.434 Å and 125°) do not elongate as much as those of pentasilane, which restrict its conformation similar to that in the ground state. Calculated emission wavelengths and oscillator strengths of these oligosilanes effectively reproduced the experimental data: large and small Stokes shifts in pentasilane and heptasilane, respectively, were estimated in agreement with calculated geometric changes.

Keywords: oligosilanes, excited state, structure, photophysical properties

序論

半導体シリコンとその加工等は現在のエレクトロニクスを支える重要な物質とテクノロジーであるが、いわゆるムーアの法則の限界が近づいていると言われるように、小型化による高集積化が困難になってきている。これを踏まえて、従来のトップダウン的手法が変わって、ナノもしくはサブナノサイズの分子をボトムアップ的に構築する分子デバイスへのパラダイムシフトが注目されている。現在は不飽和炭素を基本骨格とする π 共役系有機化合物が主流であり、分子ワイヤなどの研究が盛んに行われている^{1,2}。その一方で、半導体シリコンの一次元類縁体であるオリゴシランについても、 π 共役系に比べればはるかに例は少ないものの、実験および理論の双方から様々なアプローチがなされてきた^{3,4}。このような研究がなされてきた背景としては、オリゴシランが単結合しかもたないにも関わらず、炭素 π 共役系(炭

素-炭素多重結合を持つ物質)に似た性質を示すという点に注目されたためである。1960年代に、紫外光領域の吸収や発光特性が報告され、これがケイ素-ケイ素 σ 軌道の非局在化効果(σ 共役)によるものであると説明されている。

われわれの研究グループも2000年代から、炭素鎖を用いることでケイ素主鎖の立体配座が制御されたオリゴシランを構築し、それらを用いて実験と計算の両方を用いて、主鎖構造と電子状態の関係性について研究を行っている⁵⁻¹⁵。これまでの研究から、基底状態の情報についてはかなりのことが明らかとなり、ケイ素主鎖の構造と電子状態との関係性や、それに基づく吸収スペクトル等の解釈などが可能となった。それに対して、励起状態の研究については、実験的検証に適したモデル化合物の欠如や励起状態の分子構造決定の困難さのためにほとんど進んでお

らず、その一方で、近年の計算機とプログラムの進化のために、計算を用いた理論的研究が先行している。励起状態に関する知見は、発光スペクトルや光反応等の解釈に関連するため、これらを予測し、分子設計へとフィードバックする上で重要であり、「一次元シリコン」化合物の応用のための基盤となるものである。

筆者らは2年前の本誌で、直鎖のドデカメチルペンタシラン ($n\text{-Si}_5\text{Me}_{12}$) と、ケイ素主鎖構造が all-anti に制御されたペンタシラン化合物の励起状態について、計算による最適化構造を報告した。その際の課題であった、ケイ素鎖長の違いによる励起状態の局在化/非局在化の違いに関する知見と、発光スペクトルのシミュレーションについて今回検討を行ったので報告する。

材料と方法

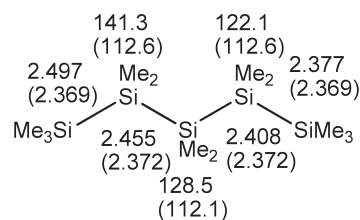
実験から、励起状態が非局在化すると考えられている¹⁶⁾直鎖のメチル置換ヘキサシラン化合物 ($n\text{-Si}_7\text{Me}_{16}$) の励起状態における構造最適化を行い、基底状態の構造と比較した。また、ヘキサシランとペンタシラン化合物の構造の比較も行った。計算には、基底状態は密度汎関数 (DFT)、励起状態は時間依存 DFT (TD DFT) 法を用い最低励起状態の構造最適化を行った。汎関数には TPSSh、基底関数としては、Si には 6-31G(d)、C と H には 6-31G を用いた。

結果

構造最適化計算によって求められたケイ素-ケイ素結合長と結合角のデータを Fig. 1 に示す。ペンタシランとヘプタシラン共通して、基底状態ではいずれの化合物も C_2 対称性を有し、ケイ素-ケイ素結合長は 2.37 Å 前後で、結合角はほぼ 112°、主鎖中のケイ素原子 4 つが形成する二面角は 163-164° と all-transoid 配座をとっていた。励起状態では、いずれの化合物も非対称化した。ペンタシランの結合長は 4 つのうち 2 つは 2.497 および 2.455 Å (基底状態比 103.5%) にまで伸張する一方で、他の 2 つは 2.377、2.408 Å に留まった。結合角は 122°、128°、141° と大幅に増大した。ケイ素主鎖の二面角は 2 つとも 180° となり、all-anti 配座へと変化することがわかった。

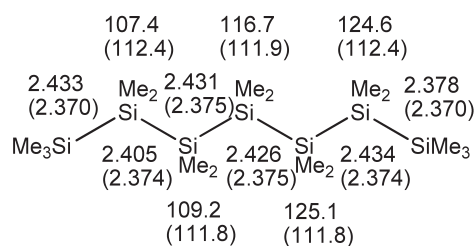
ヘプタシラン化合物では、結合長は 2.378-2.434 Å の範囲で、6 つあるケイ素-ケイ素結合のうち 4 つまでは 2.43 Å 前後と、ほぼ均等に伸張しており、その程度はペンタシランよりも小さかった (最大で 2.7% の伸張)。結合角は、2 カ所は 107°、109° と小さくなり、別の 2 カ所は 125° と増大し、残りの

$n\text{-Si}_5\text{Me}_{12}$ C_2 (C_1)



$$\omega = 180.0 (163.2), 180.0 (163.2)$$

$n\text{-Si}_7\text{Me}_{16}$ C_2 (C_1)



$$\omega = 164.7 (163.0), 162.8 (164.1), 166.5 (164.1), 178.4 (163.0)$$

Fig. 1. Optimized structures of $n\text{-Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ with $n = 5$ and 7. Bond lengths and angles of the excited states, together with those of the ground state in the parentheses are shown.

2 カ所は基底状態と大きな変化はなかった。ケイ素主鎖の二面角については、1 カ所だけ 178° にまで増加したが、そのほかは 162.8-166.5° と基底状態からほとんど変化が見られなかった。

吸収および発光極大の計算値は、ペンタシランではそれぞれ 233 nm (振動子強度 $f = 0.835$)、372 nm ($f = 0.166$) で、Stokes シフトは 16,000 cm^{-1} と大きな値であった。ヘプタシランでは吸収波長 260 nm ($f = 1.057$)、発光波長 301 nm ($f = 0.166$) と計算され、Stokes シフトは 5,200 cm^{-1} と、ペンタシランに比べるとかなり減少していた。

討論

これまでの研究から、ケイ素鎖長が 3 以上のオリゴシランでは、一般に第一励起状態 (S_1) は $\sigma\sigma^*$ 性、すなわち σ 結合性軌道から反結合性軌道に 1 電子が遷移した状態に相当することが知られている。したがって、励起状態ではケイ素-ケイ素結合長は基底状態に比べて伸張することが予測され、実際に計算でもそれが反映されている。ケイ素の数が少ない化合物ではケイ素-ケイ素結合 1 つあたりの伸張率が大きくなることが予測され、実際にペンタシランでは一部の結合が基底状態に比べて著しく伸張するのに対し、ヘプタシランでは多くの結合がほぼ均等に伸張するという傾向がみられた。このような、励起

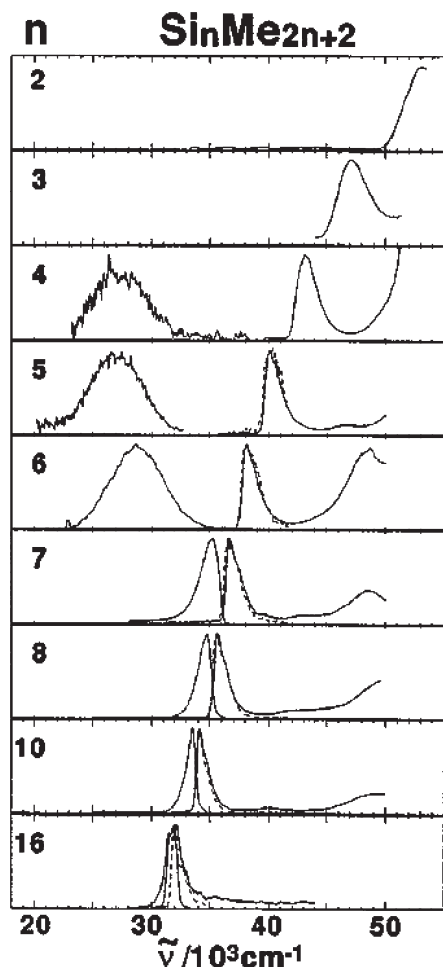


Fig. 2. Emission (left solid line from $n = 4$) and absorption (right solid line for all) spectra of n - $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ ($n = 2-8, 10, 16$). Copyright (1999) Wiley. Used with permission from Ref 16.

状態における結合1つあたりの「負担」の系統的な変化は直感と一致するが、Fig. 2の実験データに見られるようなヘキサシランからヘプタシランへの変化によるスペクトル、特に発光スペクトルの顕著な変化はどのように理解すれば良いのであろうか？

これを考える鍵が立体配座の変化にあると考えられる。よく知られるように、ブタン (C_4H_{10}) は炭素主鎖の二面角が 180° の *anti* 配座がエネルギー的に最安定な立体配座である。これに対して、メチル置換テトラシラン ($n\text{-Si}_4\text{Me}_{10}$) ではケイ素主鎖の二面角が 165° の *transoid* 配座がエネルギー的に最安定であり、 180° の *anti* 配座はエネルギー的に極大に相当する。これは、一般式 A_4X_{10} で表される化合物に対して、主鎖内の A-A 結合長 $r_{\text{A-A}}$ に対する置換基 X の van der Waals 半径 $r_{\text{X}}^{\text{vdW}}$ の比 $R = r_{\text{X}}^{\text{vdW}}/r_{\text{A-A}}$ の違いによって、最安定配座が異なることに起因する¹⁷⁾。すなわち、置換基 X が嵩高いと、主鎖の二面角が 180° の際には1位と3位（または2位と4位）の置換基 X 間の立体反発（1,3-立体反発）が大

きく、これを解消するために主鎖が捻れ、その結果、*transoid* 配座が最安定配座となる。

このモデルにしたがって、オリゴシランの鎖長依存性を考えると、ペンタシランのようなケイ素主鎖が短いものの励起状態では $r_{\text{A-A}}$ が大幅に伸びるために比 R が小さくなり、したがってメチル基の1,3-立体反発が解消されるためにブタンのように *anti* 配座が最安定配座となると考えられる。その結果、*all-transoid* から *all-anti* へと構造緩和を示す。一方で、ヘプタシランのように $r_{\text{A-A}}$ 変化が小さくなると、 R の変化が認められず、その結果励起状態でも *all-transoid* 配座に留まるものと考えられる。最安定配座が *anti* か *transoid* かを決める R の閾値がケイ素鎖6と7の間に存在するため、このような急峻な物性の変化として顕在化すると考えられる。したがって、ケイ素鎖が短いヘキサシランまでは励起状態で *all-anti* へと構造緩和を示し、基底状態と構造が大きく異なるために Stokes シフトが大きく振動子強度が小さな蛍光を示すのに対し、ケイ素鎖が長いヘプタシランになると両者の構造にほとんど変化が見られないために Stokes シフトが小さく振動子強度が大きな蛍光を示すことが理解される。

謝辞

本研究の一部は2019年度総合理化学研究所共同研究助成 (RIIS201904) のサポートにより行われた。ここに感謝申し上げる。

文献

- 1) Schubert C, Margraf JT, Clark T and Guldi DM (2015) Molecular wires - impact of π -conjugation and implementation of molecular bottlenecks. *Chem. Soc. Rev.* **44**: 988-998.
- 2) Sukegawa J, Schubert C, Zhu X, Tsuji H, Guldi DM and Nakamura E (2014) Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron-vibration coupling. *Nature Chem.* **6**: 899-905.
- 3) Su TA, Li H, Klausen RS, Kim NT, Neupane M, Leighton JL, Steigerwald ML, Venkataraman L and Nuckolls C (2017) Silane and germane molecular electronics. *Acc. Chem. Res.* **50**: 1088-1095.
- 4) Miller RD and Michl J (1989) Polysilane high polymers. *Chem. Rev.* **89**: 1359-1410.
- 5) Tsuji H, Michl J and Tamao K (2003) Recent experimental and theoretical aspects of the conformational dependence of UV Absorption of short chain peralkylated oligosilanes. *J. Organomet. Chem.* **685**: 9-14.
- 6) Kanazawa Y, Tsuji H, Ehara M, Fukuda R, Casher DL, Tamao K, Nakatsuji H and Michl J (2016) Electronic transitions in conformationally controlled peralkylated hexasilanes. *ChemPhysChem*, **17**: 3010-3022.

- 7) Tsuji H, Fogarty HA, Ehara M, Fukuda R, Casher DL, Tamao K, Nakatsuji H and Michl J (2014) Electronic transitions in conformationally controlled tetrasilanes with a wide range of SiSiSiSi dihedral angles. *Chem. Eur. J.* **20**: 9431-9441.
- 8) Fukazawa A, Tsuji H and Tamao K (2006) All-*anti*-octasilane: conformation control of silicon chains using the robust bicyclic trisilane as the building block. *J. Am. Chem. Soc.* **128**: 6800-6801.
- 9) Tsuji H, Fukazawa A, Yamaguchi S, Toshimitsu A and Tamao K (2004) All-*anti* pentasilane: conformation control of oligosilanes based on bis (tetramethylene)-tethered trisilane unit. *Organometallics* **23**: 3375-3377.
- 10) Mallesha H, Tsuji H and Tamao K (2004) UV absorption and mass spectra of n-alkylsilyl end-capped *anti*, *cisoid*-alternating oligosilanes up to docosasilane (Si₂₂). *Organometallics* **23**: 1639-1642.
- 11) Seki S, Okamoto K, Matsui Y, Tagawa S, Tsuji H, Toshimitsu A and Tamao K (2003) Transient absorption spectroscopy of radical ions of rigid *anti*- and *syn*-yetrasilane. *Chem. Phys. Lett.* **380**: 141-145.
- 12) Tsuji H, Terada M, Toshimitsu A and Tamao K (2003) σ σ^* Transition in *anti*, *cisoid* alternating oligosilanes: clear-cut evidence for suppression of conjugation effect by a *cisoid* turn. *J. Am. Chem. Soc.* **125**: 7486-7487.
- 13) Fogarty HA, Tsuji H, David DE, Ottosson CH, Ehara M, Nakatsuji H, Tamao K and Michl M (2002) Peralkylated tetrasilanes: conformational dependence of the photoelectron spectrum. *J. Phys. Chem. A* **106**: 2369-2373.
- 14) Tsuji H, Toshimitsu A, Tamao K and Michl J (2001) UV, MCD, and LD spectra of a conformationally constrained *ortho*-tetrasilane: support for the avoided crossing model of conformational effects on excited states. *J. Phys. Chem. A* **105**: 10246-10248.
- 15) Tamao K, Tsuji H, Terada M, Asahara M, Yamaguchi S and Toshimitsu A (2000) Conformation control of oligosilanes based on configurationally constrained bicyclic disilane units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**: 3287-3290.
- 16) Raymond MK and Michl J (1999) Quantum confinement induced collapse of a large to a small radius self-trapped exciton in a permethylated polysilane chain. *Int. J. Quantum Chem.* **72**: 361-367.
- 17) Neumann F, Teramae H, Downing JW and Michl J (1998) *Gauche*, *ortho*, and *anti* conformations of saturated A_nX₁₀ chains: when will all six conformers exist? *J. Am. Chem. Soc.* **120**: 573-582.