

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

有機共軛分子材料的物理與化學性質之理論研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2113-M-002-039-

執行期間：93年08月01日至94年09月30日

執行單位：國立臺灣大學化學系暨研究所

計畫主持人：金必耀

共同主持人：左家靜

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 4 月 14 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 91-2113-M-002-039-

執行期限：92年08月01日至93年09月31日

主持人：金必耀 副教授 執行機構：國立台灣大學化學系

一、中文摘要

本計畫在發展一套半經驗量子化學方法，處理複雜共軛體系的激發態性質。利用中性激子與電荷轉移激子，我們發展出一套 Matlab 的量子化學工具箱，可是用在以碳氫為主的共軛 π 電子系統，這包括單分子，雙聚物，團聚物，以及一維螺旋共軛系統。目前，我們以針對幾類不同的體系，進行激發態的計算：第一類系統為 4N 系列的 biphenylene dimer；第二類系統為單層半導體奈米碳管。

關鍵詞：有機共軛材料、激子、螢光，奈米碳管

Abstract

We have developed a powerful matlab toolbox for semiempirical charge-transfer exciton calculation based on Pariser-Parr-Pople model. The codes are easy to modify and extend for various applications including standard electronic calculations, linear and nonlinear optical response functions, small molecules or systems with translational symmetry. Currently, we have applied this method to two classes of systems: the unusual exciton coupling in the excited states of biphenylene dimers; the excitonic spectrum of semiconducting single-wall carbon nanotube, particularly the dependence of excitation on the diameter and chiral-vector.

Keywords: exciton, biphenylene, nanotube, quantum chemistry

二、緣由與目的

複雜系統激發態的量子化學計算一直是一個極具挑戰性的問題，主要的原因來自激發態有大量的簡併，導致不能使用以單電子圖像的量子化學方法，例如 Hartree-Fock 法。最起碼必須使用組態作用，對於小分子，困難度不大，許多現成的方法可以採用，包括 SCI、SDCI、CCSD 等。但必須注意所有的 truncated CI 都有與系統尺度放大不一致的問題，其他如 CC 計算量太大，無法應用到複雜的量子體系。

因此在處理超大分子與多分子聚合體系的電子構造問題上，必須避開傳統方法面臨許多困難，最重要的想法是利用局域法則。激發態雖然是非局化在整個體系上，但是利用適當的表象，仍然可以將體系以局域的圖像呈現，這有個優點：一是在計算上，可以利用局域法則，簡化問題的複雜度，第二是局域圖像提供跟直觀的物理圖像較接近的詮釋。

我們在本計畫中發展了局域分子軌域為基礎的局域量子化學方法。目前是以 PPP 模型為基礎上的局域量子化學程序，可以進行雙分子聚合體，具有螺旋對稱高分子，以及多種量子化學方法的計算。

三、具體成果：

4n 系列的碳氫化合物與 4n+2 系列 (PAH) 不管在物性與化性上都呈現出截然不同的趨勢。因此可以想見由此兩類所組成之 phane 化合物也應該相當不一樣，本系梁文傑教授合成出一系列 biphenylene cyclophane，其吸收與螢光光譜確實相當特殊，具有特別大之 Stokes 位移。我們結合 PPP/MIM 與圓

周模型 (Perimeter Model) 探討由 $4n$ 個 π 原子系列所形成之Cyclophane的激發態電子構造，成功地鑑別出 $4n$ -發色團在三度空間的排列，交互作用與其激發態位置以及振子強度間的相互關連，理論計算結果與實驗工作發表在 J. Org. Chem.，關於 $4n$ -PAH所組成雙層及多層phane的激子 (exciton) 激發一般理論也正在進行當中。

利用Molecule-in-Molecule的SCI計算，與本系陸天堯教授合作，我們利用這個方法成功的分析一系列cyclophanene分子中兩個發色團激發態耦合的途徑，確立 phanene 分子的激發態是透過雙鍵(through double bond)而非透過空間(through-space)的機制，這與傳統由單鍵連結的cyclophane之通過空間的耦合機制截然不同。完整之報告目前在林欣杰準博士的論文中，預計於今年底發表。

多發色團聚集體中的電子激發能量轉移的古典電動力學理論。這是本實驗室最近試圖開始發展的理论，越來越多的實驗顯示，生物體光合作用牽涉到多發色團的集體能量轉移。我們發現這些能量轉移，可以區分為古典與量子兩個部份，量子力學的影響主要是在決定單分子內的振子數目、頻率與強度，一但確定了，剩下的物理過程基本上是由古典電磁學所決定。能量轉移中的給體就像是一個或是一群相互耦合的Hertz 振盪子，透過振盪而在位於近程或是長程的受體發色團產生振動電場，因而導致能量吸收。受體發色團也可以用單一或是一群相互耦合的Hertz陣子。這個方法優美之處在於近場與遠場可以統一處理，在近程的極限電場與距離的三次方成反比，而遠場的極限電場與距離的一次方程反比，分別對應到Foster 過程與輻射再吸收機制。傳統的能量轉移理論只處理短程的 Dexter 與 Foster 機制，忽略輻射再吸收機制，通常稱此過程是 trivial，然而其理論卻也非顯然，更不必說能量轉移是如何從近場、中間區域、一路地過渡到遠程區域。Hertz 偶極基本上原本被 Fano-de Voe 應用到有機發色團聚集體與高分子的吸收光譜與CD光譜，通常稱為 Fano-de Voe 模型，相當於Time-Dependent Hartree 理

論。我們應用 Fano-de Voe 模型到能量轉移問題上，並且證明多發色團的能量轉移在形式上與古典能量轉移是相等的。進一步考慮實際系統，發色團各種不同空間排列對能量轉移的影響，以經由我研究室的江瑛芝同學完成初步的計算，結果將由她寫如碩士論文之中。目前我們所發展的古典理論包含了幾個優點：第一、圖像清晰，比量子力學容易理解與計算；第二、容易推廣到多發色團體系，多發色團體系是由各個發色團間的偶極交互作用耦合而成；第三、輻射的遲滯效應也可以一併的處理，第四、奈米金屬表面的表面電漿光極化子 (SPP) 的影響，SPP與小分子之交互作用基本上也是古典的，可用古典電動力學來描述，金屬表面與薄膜對能量轉移。

有機混價分子的量子化學計算，這個部份是剛完成碩士論文的李明鐘所做的研究。我們的目的是要利用量子化學套裝軟體計算幾類重要的混價化合物之電子耦合與電子聲子耦合常數，從而建立有機混價化合物的結構、鏈長與光譜間的關連。我們發現利用套裝軟體計算這些參數，一個關鍵的問題是如何分離電子耦合與晶格弛豫的貢獻，因此我們提出必須分離對稱與反對稱兩個方向，首先必須侷限在對稱空間，決定出混價化合物之過渡態，由此進行SCI可得電子耦合常數。投影掉對稱方向後，才能得到正確的晶格弛豫能。我們利用此法到最簡單的有機混價化合物 cyanine，探討了這些常數隨鏈長之改變，並與實驗的吸收光譜做比較，我們發現 polymethine 鏈的弛豫能非常小。若是在 amine 加上苯基的端外基團，電子弛豫能可以顯著地增加。應用這個方法到以triphenylamine 為單元的雙中心或是多中心混價化合物上。

與陸天堯教授實驗室楊小菁博士合作，用分子模擬方法探討雙股螺旋高分子的構型，決定雙股螺旋的tacticity與高分子構型間的關係。模擬發現三種重要的構型：梯型 (ladder type)、雙螺旋型 (double helix)、與卷型 (supercoil)。分子模擬發現這些構型的相對穩定性，以及各種構型間的變化，發現雙螺旋構型可以快速的轉變為卷

型，而與梯型的轉變則較不易。乍看下，雙螺旋與煙卷兩構型差異甚大。在實際空間之距離頗遠，為何能這麼容易的轉變。我們發現利用雙股高分子拓樸學上的限制可以解釋此現象，也就是連結數，扭轉數與扭曲數間有一定之關連，即 $Lk=Tw+Wr$ 。在雙股高分子的兩端固定的邊界條件下，連結數是個守恆量，雙股螺旋型與煙捲型間快速的變換，並不會破壞連結數，而是透過扭轉數與扭曲數的增減，分子模擬證實這個理論，發現這個構型變換是透過連結兩股間的橋連分子與螺旋軸間的角度之改變。DNA分子因存在有鹼基對間的 π - π 作用，這個自由度的變化被限制住，因此不允許有煙卷構型的生成。與實驗工作配合，這個結果最近已發表在 *Ange. Chemie. Int. Ed.* (2006)。

四、發表論文

1. Leung, M.-k.; Viswanath, M. B.; Chou, P.-T.; Pu, S.-C.; Lin, H.-C.; Jin, B.-Y., **2005**: The Phane Properties of *anti*-[2.2](1,4)Biphenylenophane. *J. Org. Chem.*, **70**, 3560-3568.
2. Yang, H.-C.; Lin, S.-Y.; Yang, H.-C.; Lin, W.-Y.; Lin, C.-L.; Tsai, L.; Huang, S.-L.; Chen, I.-W. P.; Chen, C.-H.; Jin, B.-Y. and Luh, T.-Y. **2006**, Molecular Architecture towards Helical Double Stranded Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 726-730.