

액정 후보 물질로서 C₁₆H₁₆O₃의 분자구조 및 전하이동성 특성분석에 관한 연구

박혜민 · 김승준*

한남대학교 생명나노과학대학 생명나노과학부 화학전공
(2007. 1. 11. 접수, 2007. 1. 24. 승인)

Theoretical investigation for the molecular structure and Charge transport property analysis of C₁₆H₁₆O₃ as a candidate of liquid-crystal

Hye-min Park and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea
(Received January 11, 2007; Accepted January 24, 2007)

요 약 : C₁₆H₁₆O₃의 중성분자, 음이온, 그리고 양이온에 대하여 양자역학적 방법을 사용하여, 분자구조, 진동주파수 그리고 HOMO-LUMO 차이와 재편성에너지(reorganization energy)를 통한 전하이동성 특성을 연구하였다. 분자구조는 B3LYP/6-311G** 수준까지 최적화 하여 안정한 구조를 찾았다. 또한 진동주파수를 계산하여 안정한 상태의 분자구조를 확인하였으며, 액정의 전하이동성 특성을 분석하기 위해서 HOMO-LUMO 에너지 차이와 재편성에너지를 계산하였다. C₁₆H₁₆O₃의 HOMO-LUMO 에너지 차이는 중성분자의 경우 4.45 eV, 음이온과 양이온에 대해서는 각각 1.46 eV, 1.53 eV로 계산되었고, 재편성에너지는 음이온의 경우 0.59 eV, 그리고 양이온의 경우 0.43 eV로 계산되었다.

Abstract : The geometrical parameters, total and relative energies, vibrational frequencies, the HOMO-LUMO energy gap, and reorganization energies for the neutral molecule, anion, and cation of C₁₆H₁₆O₃ have been determined using density functional method (DFT). The highest level of theory employed in this study is B3LYP/6-311G**. Harmonic vibrational frequencies were determined at the B3LYP/6-311G** level of theory. All positive vibrational frequencies were obtained to confirm minimum structures. The HOMO-LUMO energy gap and reorganization energies were calculated to predict the charge transport property of liquid-crystal.

Key words : C₁₆H₁₆O₃, 액정, DFT(B3LYP), HOMO-LUMO gap, 재편성에너지(reorganization energy)

1. 서 론

액체의 유동성을 나타냄과 동시에 물리적(광학적,

전기적) 성질이 결정과 같은 비등방성을 나타내는 물질을 액정(liquid crystal)이라고 한다. 1888년, 오스트리아의 식물학자 Reinitzer는 cholesteryl benzoate를 가

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8820 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail: sjkim@hannam.ac.kr

열하면 145.5°C에서 녹아 탁한 액체가 되고, 178.5°C에서 녹아 투명한 액체가 된다는 것을 발견하게 되었다.¹ 그 후 1889년, 독일의 물리학자 Lehmann은 이 탁한 액체를 편광현미경으로 관찰한 결과, 복굴절하는 성질이 있다는 것을 확인하여 이 상태를 액정이라고 이름 붙이게 되었다. 액정은 분자구조에 따른 화학적 상관관계를 규명하기에 유용한 물질로 이용되며, 그 응용 면에 있어 전자표시장치, 열감지기, 환경오염 분석기 등에 널리 이용 되어 왔고, 많은 연구자들의 관심이 되어오고 있다.^{2,4} 액정이 될 수 있는 분자의 모양으로는 가늘고 긴 막대모양이나 평평한 널빤지모양인 분자가 유리하며, 적당한 크기의 분자 간 인력을 가지게 됨으로써 평형 배열을 유지할 수 있게 된다. 예를 들면, 영구 쌍극자를 가진 작용기가 있는 구조이거나 직선모양에 가까운 트랜스형 및 para형인 분자구조, 분자의 말단에 -COOH기를 가져 수소결합이나 이합체화 하여 직선성이 증가하는 분자구조, 분자 내에 벤젠 고리나 쌍극자를 가지는 -OR, 분극 되기 쉬운 -C=O 나 -C=C-를 가진 분자 등이 적당한 분자간의 힘을 가지게 된다.

최근 액정화합물에 관한 연구로서 1999년에는 액정화합물로서의 가능성이 있으며, 광학재료로 많이 이용되고 있는 MBBA(4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline)의 기체 상태에 대한 분자구조를 Konaka와 그 연구진들이 이론적으로 계산 하였다.² 계산 방법으로 HF/4-21G 수준에서 분자구조 및 상대에너지 등에 대한 연구결과를 발표하였다. 2003년도에는 Kumar 등이 MBBA 분자에 대하여 이전과는 다른 DFT 방법을 이용하여 B3LYP/STO-3G 수준에서 분자구조를 계산 하였다.⁵ 2004년도에 와서는 Yamaguchi와 그의 연구진들이 MBBA에 대하여 HF/6-31G(d)와 MP2/6-311+G(3df,2p)의 이론 수준에서 분자구조를 최적화 하였으며, 열역학적함수인 Gibbs free energy(열역학적 안정화 에너지)를 MP2/6-311+G(3df,2p) 수준에서 계산 하였다.⁶

이런 MBBA 액정화합물 이외에도 2000년도에는 Lee와 그 연구진들이 ethyl-4-[4'-oxy-4-biphenylcarbonyloxy]-4'-biphenylcarboxylate에 대한 C=O 작용기 사이의 수소결합을 micro-Raman spectroscopy를 통해 연구하여 그 결과를 발표하였다.⁷ 또한 2004년도에는 Ramasamy와 그 연구진들이 2-MTBN (2-[methylthio]benzonnitrile)이란 화합물에 대하여 이론연구와 실험연구를 병행하여 수행 하였다. 이론 계산은 B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311+G** 수준에서 분자구조를 최적화

하여 분자구조를 예측하고, 조화진동수를 계산하여 IR 과 Raman 스펙트럼을 예측하였다.⁸ 2004년도에는 Cornil과 그 연구진들이 새로운 형태의 액정화합물인 tirphenylen과 그 유도체들에 대한 실험 및 이론 연구 결과를 발표하였다.⁹ PR-TRMC (pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity)을 이용하여 액정 분자간의 전하이동성을 측정하고, HOMO-LUMO 에너지차이와 재편성에너지를 계산함으로써 액정의 전하이동성(charge transport property)을 연구하였다.

본 연구에서는 기존에 액정으로서 비교적 많은 연구가 수행되었으며, C₁₆H₁₆O₃와 어느 정도 유사한 형태의 구조 및 액정성을 가질 것으로 예상되는 MBBA에 대한 분자구조를 여러 이론 수준에서 계산하여 분자구조 최적화에 적당한 이론 수준을 결정하고, 액정으로서의 가능성이 있는 C₁₆H₁₆O₃ (ethyl-4'-methoxybiphenyl-4-carboxylate)에 대하여 같은 수준의 계산을 통하여 액정으로서의 가능성을 타진해 보고자 한다. 먼저 MBBA와 C₁₆H₁₆O₃의 분자구조를 SCF 및 DFT 방법으로 6-31G**, 6-311G, 6-311G** 등의 다양한 basis set을 이용하여 최적화 하고, 조화 진동주파수를 계산함으로써 최적화된 분자 구조가 안정한 평형 상태를 판단한다. 나아가 HOMO-LUMO 에너지 차이와 재편성 에너지(reorganization energy) 등을 계산하여 액정의 전하이동성(charge transport property)을 예측하고자 한다.

2. 이론적 방법

본 연구에서 사용될 basis set은 6-31G**, 6-311G 그리고 6-311G** 이다.^{10,11} 계산 방법으로는 self-consistent field(SCF)^{12,13} 및 density functional theory(DFT) 방법을 사용하여 분자구조 및 분광학적 성질을 계산하고자 한다. SCF 방법은 주어진 하나의 전자 배치에 대한 single slater determinant를 전자의 파동함수로 가정하여 푸는 방법으로 전자 하나가 다른 전자들과 독립적으로 움직이며, 전자 사이의 척력을 평균값으로 처리하여 계산된 것이다. 그러나 실제로 전자들은 상호간에 영향을 주므로 electron correlation 효과가 고려되어야지 보다 더 정확한 계산 값을 얻을 수 있다. 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)은 지금까지의 일반적인 양자역학적 방법들과는 여러 면에서 구별되고 대조되는 방법으로, 1980년대 후반부터 분자에 대한 DFT방법의 유용성이 점차 강조되기 시작하였고, 1990년대 들어오면서부터 양자화학에 바탕을

둔 계산화학 분야에서 매우 널리 사용되는 방법이 되고 있다. 밀도 범함수 이론(DFT)의 기본은 “바닥상태의 에너지는 전자밀도(ρ)에 의하여 결정된다.” 라는 Hohenberg and Kohn의 정리이다.¹⁴ 이 정리는 어떤 계에서 전자의 밀도와 계의 에너지 사이에 일대일 대응 관계가 성립함을 의미한다. 즉, 전자의 수에 따라 상태함수가 복잡해지지만, 전자의 밀도는 여전히 3개의 좌표에만 의존하므로 전자밀도에 대한 함수가 상태함수보다 훨씬 더 간단하게 다루어 질 수 있는 가능성을 제시한다. 본 논문에서는 DFT 방법 가운데 하나인 B3LYP를 사용하여 계산할 계획이다.¹⁵ 프로그램으로는 Gaussian98을 사용할 것이며, 계산은 PC (Linux system) cluster에서 수행될 것이다.¹⁶

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자 구조

MBBA의 분자구조는 GED(gas-phase electron diffraction), 및 XRD(X-ray diffraction)로 측정된 실험값이 이미 보고된 바 있다.^{2,4} 실험 결과와 비교하기 위하여 본 연구에서 가장 높은 수준의 이론 계산인 B3LYP/6-311G**에서 최적화된 분자구조를 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다. 결합길이는 0.012 Å의 오차 범위 내에서 실험값과 잘 일치하고 있으며, 결합각 또한 실험값과 5° 이하의 오차 범위 내에서 계산 되었다. 전체적인 구조의 모양은 C₃-C₂(H₂₁)=N₁-C₉의 평면구조를 가지고, butyl group을 가진 벤젠 링과 뒤틀린 모습으로 dihedral angle은 39°로 계산되었다. MBBA는 이전의 액정화합물에 비해 말단의 *n*-butyl group으로 인하여 더욱 길어진 분자 모양을 갖고 있으며, 이로 인하여 증가된 굴곡성 때문에 더 낮은 녹는점을 가지게 되어 더 넓은 온도 범위를 가질 수 있다고 알려져 있다. B3LYP/6-311G**에서 최적화된 MBBA의 분자구조가 실험값과 잘 일치함을 보여서 C₁₆H₁₆O₃의 분자구조도 같은 수준까지 계산하였다.

Neutral C₁₆H₁₆O₃에 대한 분자구조는 여러 basis set에서 HF과 DFT방법으로 최적화되었으며, 그 가운데 비교적 높은 이론 수준인 B3LYP/6-31G**와 B3LYP/6-311G** 수준에서 최적화된 결과를 Table 2에 나열하였다. 가장 높은 이론 수준인 B3LYP/6-311G** 수준의 계산 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Basis set에 따른 분자구조의 변화는 결합길이에서 0.004 Å 이내로서 그렇게 크지 않은 것으로 나타났으며, 결합각 또한 거의 변화가 없는 것으로 계산되었다. B3LYP/6-311G**

Table 1. Comparison of the structural parameters of MBBA the geometry determined by GED (gas-phase electron diffraction), XRD (X-ray diffraction) and calculated by DFT (B3LYP/6-311G**)

| | GED ^a | XRD ^b | B3LYP/6-311G** |
|--|------------------|------------------|----------------|
| bond lengths | | | |
| N ₁ =C ₂ | 1.290 | 1.284 | 1.278 |
| C ₉ -N ₁ | 1.413 | 1.417 | 1.404 |
| C ₂ -C ₃ | 1.467 | 1.479 | 1.463 |
| C ₁₂ -C ₁₇ | 1.513 | 1.528 | 1.514 |
| C ₁₇ -C ₁₈ | 1.541 | 1.483 | 1.544 |
| C ₁₈ -C ₁₉ | 1.534 | 1.539 | 1.532 |
| C ₁₉ -C ₂₀ | 1.533 | 1.524 | 1.532 |
| C ₆ -O ₁₅ | 1.364 | 1.373 | 1.359 |
| C ₁₆ -O ₁₅ | 1.430 | 1.419 | 1.422 |
| bond angles | | | |
| C ₂ N ₁ C ₉ | 119.0 | 119.3 | 120.5 |
| N ₁ C ₂ C ₃ | 121.6 | 120.5 | 122.9 |
| N ₁ C ₂ H ₂₁ | 122.5 | | 121.6 |
| N ₁ C ₉ C ₁₄ | 128.5 | 125.2 | 123.6 |
| C ₂ C ₃ C ₄ | 121.2 | 119.6 | 120.0 |
| C ₆ O ₁₅ C ₁₆ | 122.0 | 116.9 | 118.7 |
| C ₅ C ₆ C ₁₅ | 129.3 | 124.5 | 124.7 |
| C ₁₁ C ₁₂ C ₁₇ | 121.1 | 121.1 | 121.7 |
| dihedral angles | | | |
| N ₁ C ₂ C ₃ C ₈ (Φ_1) | 0 | 4 | 1 |
| C ₂ N ₁ C ₉ C ₁₄ (Φ_2) | 48 | 24 | 39 |
| C ₅ C ₆ O ₁₅ C ₁₆ (Φ_3) | 180 | 176 | 180 |
| C ₁₁ C ₁₂ C ₁₇ C ₁₈ (Φ_4) | 88 | 67 | 78 |
| C ₁₂ C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉ (Φ_5) | 180 | 174 | 180 |
| C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀ (Φ_6) | 180 | 179 | 180 |
| C ₉ N ₁ C ₂ C ₃ (Φ_7) | 180 | 177 | 179 |

^aReference 2

^bReference 3, 4

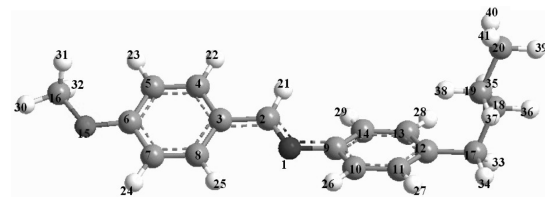


Fig. 1. The optimized structure of MBBA at the B3LYP/6-311G** level of theory.

에서 최적화된 분자구조를 살펴보면 벤젠 링과 링 사이의 dihedral angle은 37°로 계산되어 어느 정도 뒤틀린 구조를 나타내었으며, C₃-C₁₁ 결합길이가 1.482 Å로 계산되어 일반적인 C-C 단일결합 (1.54 Å) 보다 약간 짧게 계산되어 링과 링 사이에 약한 파이(π) conju-

Table 2. Geometrical parameters of $C_{16}H_{16}O_3$, anion ($C_{16}H_{16}O_3^-$), and cation ($C_{16}H_{16}O_3^+$) at B3LYP/6-31G** and B3LYP/6-311G** levels of theory

| | $C_{16}H_{16}O_3$ | | Anion | | Cation | |
|--|-------------------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | 6-31G** | 6-311G** | 6-31G** | 6-311G** | 6-31G** | 6-311G** |
| R(C ₁ -C ₂) | 1.388 | 1.384 | 1.384 | 1.382 | 1.369 | 1.365 |
| R(C ₂ -C ₃) | 1.409 | 1.407 | 1.428 | 1.427 | 1.432 | 1.430 |
| R(C ₃ -C ₆) | 1.400 | 1.397 | 1.400 | 1.397 | 1.421 | 1.419 |
| R(C ₃ -C ₁₁) | 1.482 | 1.482 | 1.450 | 1.449 | 1.447 | 1.446 |
| R(C ₄ -H ₉) | 1.086 | 1.084 | 1.085 | 1.083 | 1.083 | 1.081 |
| R(C ₁₂ -H ₁₇) | 1.086 | 1.084 | 1.087 | 1.085 | 1.083 | 1.082 |
| R(C ₁₄ -C ₂₆) | 1.488 | 1.488 | 1.433 | 1.433 | 1.503 | 1.504 |
| R(C ₂₆ -O ₂₇) | 1.217 | 1.210 | 1.239 | 1.233 | 1.214 | 1.206 |
| R(C ₂₆ -O ₂₈) | 1.354 | 1.352 | 1.406 | 1.405 | 1.336 | 1.333 |
| R(O ₂₈ -C ₂₉) | 1.445 | 1.447 | 1.418 | 1.420 | 1.462 | 1.464 |
| R(C ₂₉ -C ₃₀) | 1.516 | 1.515 | 1.522 | 1.520 | 1.514 | 1.512 |
| R(C ₃₀ -H ₃₃) | 1.094 | 1.093 | 1.096 | 1.095 | 1.094 | 1.0925 |
| R(C ₆ -O ₂₁) | 1.364 | 1.362 | 1.391 | 1.389 | 1.320 | 1.316 |
| R(O ₂₁ -C ₂₂) | 1.420 | 1.421 | 1.406 | 1.407 | 1.446 | 1.448 |
| R(C ₂₂ -H ₂₃) | 1.097 | 1.096 | 1.101 | 1.099 | 1.093 | 1.091 |
| ∠(C ₂₉ -C ₃₀ -H ₃₃) | 109.8 | 109.8 | 110.7 | 110.6 | 109.3 | 109.3 |
| ∠(C ₁₄ -C ₂₆ -O ₂₈) | 112.5 | 112.5 | 112.8 | 112.8 | 112.1 | 112.0 |
| ∠(C ₁₄ -C ₂₆ -O ₂₇) | 124.5 | 124.5 | 127.6 | 127.7 | 122.4 | 122.4 |
| ∠(C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₉) | 119.5 | 119.5 | 118.8 | 118.7 | 119.4 | 119.3 |
| ∠(C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄) | 120.4 | 120.4 | 121.8 | 121.8 | 120.3 | 120.3 |
| ∠(C ₃ -C ₁₁ -C ₁₂) | 121.0 | 121.0 | 122.6 | 122.6 | 121.0 | 121.0 |
| ∠(C ₂ -C ₃ -C ₁₁) | 121.2 | 121.2 | 122.5 | 122.5 | 121.5 | 121.5 |
| ∠(C ₂ -C ₃ -C ₄) | 117.4 | 117.4 | 114.7 | 114.7 | 117.2 | 117.2 |
| ∠(C ₅ -C ₆ -O ₂₁) | 124.8 | 124.9 | 125.2 | 125.3 | 124.8 | 124.9 |
| ∠(C ₆ -O ₂₁ -C ₂₂) | 118.3 | 118.5 | 117.0 | 117.4 | 121.3 | 121.6 |
| ∠(O ₂₁ -C ₂₂ -H ₂₃) | 111.6 | 111.5 | 112.2 | 112.1 | 110.2 | 110.1 |
| φ ₁ , C ₅ C ₆ O ₂₁ C ₂₂ | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| φ ₂ , C ₄ C ₃ C ₁₁ C ₁₆ | 36 | 37 | 15 | 15 | 20 | 20 |
| φ ₃ , C ₁₅ C ₁₄ C ₂₆ O ₂₈ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| φ ₄ , C ₁₃ C ₁₄ C ₂₆ O ₂₇ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

All bond lengths are in angstroms (Å) and bond angles are in degrees (°).

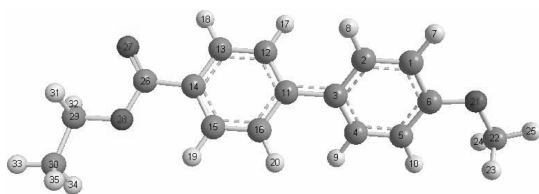


Fig. 2. The optimized structure for the neutral, anion, and cation of $C_{16}H_{16}O_3$ at the B3LYP/6-311g** level of theory.

gation 효과를 나타내고 있다고 보여진다. 벤젠 내에서의 C-C의 결합길이는 평균 1.396 Å으로 계산되었으며, 일반적인 벤젠 링 내의 C-C 결합길이인 1.396 Å과

잘 일치하였다. 한편 C-H의 결합길어도 1.084 Å로 계산되어 문헌 값인 1.082 Å과 잘 일치한다고 할 수 있다.¹⁷ C₂₆=O₂₇은 1.210 Å, C₂₆-O₂₈은 1.352 Å, C₆-O₂₁은 1.362 Å으로 일반적인 C=O의 1.42 Å이나 C-O의 1.45 Å에 비하여 작은 값을 가졌다. C₁₆H₁₆O₃ 분자구조의 말단 부분의 C₂₉-C₃₀의 결합길이는 1.515 Å으로 나타난다. 결합각은 전반적으로 109°에서 125° 사이의 값을 나타내었다.

Anion $C_{16}H_{16}O_3^-$ 에 대한 분자구조 또한 SCF와 DFT방법으로 최적화 하였으며, 역시 B3LYP/6-31G**와 B3LYP/6-311G** 수준에서의 결과를 Table 2에 나타내었다. 가장 높은 이론 수준의 값을 보면, 벤젠 링

과 링 사이의 C₃-C₁₁의 결합길이는 neutral C₁₆H₁₆O₃에 비해 0.033 Å 정도 작은 1.449 Å로 나타났으며, 벤젠 링 내에서의 C-C의 결합길이는 일반적인 벤젠 링 내의 C-C 결합길이가 1.396 Å과 비교하여 1.396 Å의 평균값으로 잘 계산되었고, C-H의 결합길이 또한 1.082 Å인 것과 비교하여 계산으로 평균값 1.084 Å 정도의 값을 얻었으므로 잘 일치한다고 할 수 있다. C₂₆=O₂₇은 1.233 Å, C₂₆-O₂₈은 1.405 Å, C₆-O₂₁은 1.389 Å으로 일반적인 C=O의 1.42 Å이나 C-O의 1.45 Å에 비하여 작게 계산되었다. C₁₆H₁₆O₃의 분자구조의 말단 부분의 C₂₉-C₃₀의 결합길이는 1.520 Å으로 나타났다. 결합각은 전반적으로 110°에서 128° 사이의 값을 나타냈다.

neutral 분자에 비해서는 결합길이와 결합각 모두 늘어난 경향을 보였다. 벤젠 링과 링 사이의 뒤틀림각 (dihedral angle, φ, C₂-C₃-C₁₁-C₁₂)은 15°로 계산되었다. Neutral 분자에 비하여 비교적 덜 뒤틀린 모습의 구조를 나타내었다.

Cation C₁₆H₁₆O₃⁺에 대한 분자구조 역시 B3LYP/6-31G부터 6-311G**까지 최적화 하였으며 B3LYP/6-31G**와 B3LYP/6-311G** 수준에서의 결과를 Table 2에 나열하였다. 그 결과 벤젠 링과 링 사이의 C₃-C₁₁의 결합길이는 neutral 분자에 비해 0.036 Å 정도 작은 1.446 Å로 나타났으며, anion과 거의 유사하게 계산되었다. 벤젠 내에서의 C-C의 결합길이는 1.396 Å의 평

Table 3. Vibrational frequencies of C₁₆H₁₆O₃ at the HF/6-311G** and B3LYP/6-311G** levels of theory

| HF/6-311G** | | | | | B3LYP/6-311G** | | | | | | |
|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|----------------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-----|
| ω ₁ | 3284 | ω ₃₄ | 1452 | ω ₆₇ | 893 | ω ₁ | 3201 | ω ₃₄ | 1342 | ω ₆₇ | 813 |
| ω ₂ | 3277 | ω ₃₅ | 1443 | ω ₆₈ | 863 | ω ₂ | 3194 | ω ₃₅ | 1340 | ω ₆₈ | 791 |
| ω ₃ | 3277 | ω ₃₆ | 1421 | ω ₆₉ | 820 | ω ₃ | 3193 | ω ₃₆ | 1332 | ω ₆₉ | 740 |
| ω ₄ | 3267 | ω ₃₇ | 1407 | ω ₇₀ | 796 | ω ₄ | 3186 | ω ₃₇ | 1310 | ω ₇₀ | 738 |
| ω ₅ | 3251 | ω ₃₈ | 1383 | ω ₇₁ | 784 | ω ₅ | 3170 | ω ₃₈ | 1301 | ω ₇₁ | 717 |
| ω ₆ | 3250 | ω ₃₉ | 1375 | ω ₇₂ | 699 | ω ₆ | 3169 | ω ₃₉ | 1298 | ω ₇₂ | 657 |
| ω ₇ | 3243 | ω ₄₀ | 1314 | ω ₇₃ | 686 | ω ₇ | 3164 | ω ₄₀ | 1286 | ω ₇₃ | 645 |
| ω ₈ | 3242 | ω ₄₁ | 1299 | ω ₇₄ | 653 | ω ₈ | 3163 | ω ₄₁ | 1280 | ω ₇₄ | 610 |
| ω ₉ | 3210 | ω ₄₂ | 1295 | ω ₇₅ | 642 | ω ₉ | 3137 | ω ₄₂ | 1206 | ω ₇₅ | 563 |
| ω ₁₀ | 3185 | ω ₄₃ | 1294 | ω ₇₆ | 594 | ω ₁₀ | 3113 | ω ₄₃ | 1204 | ω ₇₆ | 536 |
| ω ₁₁ | 3169 | ω ₄₄ | 1287 | ω ₇₇ | 556 | ω ₁₁ | 3103 | ω ₄₄ | 1199 | ω ₇₇ | 507 |
| ω ₁₂ | 3158 | ω ₄₅ | 1265 | ω ₇₈ | 522 | ω ₁₂ | 3084 | ω ₄₅ | 1179 | ω ₇₈ | 488 |
| ω ₁₃ | 3143 | ω ₄₆ | 1234 | ω ₇₉ | 485 | ω ₁₃ | 3064 | ω ₄₆ | 1170 | ω ₇₉ | 432 |
| ω ₁₄ | 3132 | ω ₄₇ | 1229 | ω ₈₀ | 478 | ω ₁₄ | 3052 | ω ₄₇ | 1145 | ω ₈₀ | 428 |
| ω ₁₅ | 3109 | ω ₄₈ | 1193 | ω ₈₁ | 469 | ω ₁₅ | 3037 | ω ₄₈ | 1137 | ω ₈₁ | 421 |
| ω ₁₆ | 3086 | ω ₄₉ | 1163 | ω ₈₂ | 441 | ω ₁₆ | 3005 | ω ₄₉ | 1135 | ω ₈₂ | 408 |
| ω ₁₇ | 1821 | ω ₅₀ | 1150 | ω ₈₃ | 413 | ω ₁₇ | 1776 | ω ₅₀ | 1129 | ω ₈₃ | 366 |
| ω ₁₈ | 1777 | ω ₅₁ | 1144 | ω ₈₄ | 390 | ω ₁₈ | 1657 | ω ₅₁ | 1071 | ω ₈₄ | 354 |
| ω ₁₉ | 1775 | ω ₅₂ | 1130 | ω ₈₅ | 380 | ω ₁₉ | 1645 | ω ₅₂ | 1048 | ω ₈₅ | 280 |
| ω ₂₀ | 1722 | ω ₅₃ | 1126 | ω ₈₆ | 368 | ω ₂₀ | 1613 | ω ₅₃ | 1038 | ω ₈₆ | 271 |
| ω ₂₁ | 1699 | ω ₅₄ | 1122 | ω ₈₇ | 321 | ω ₂₁ | 1592 | ω ₅₄ | 1032 | ω ₈₇ | 253 |
| ω ₂₂ | 1679 | ω ₅₅ | 1107 | ω ₈₈ | 299 | ω ₂₂ | 1555 | ω ₅₅ | 1017 | ω ₈₈ | 240 |
| ω ₂₃ | 1658 | ω ₅₆ | 1097 | ω ₈₉ | 264 | ω ₂₃ | 1532 | ω ₅₆ | 1005 | ω ₈₉ | 212 |
| ω ₂₄ | 1650 | ω ₅₇ | 1096 | ω ₉₀ | 234 | ω ₂₄ | 1523 | ω ₅₇ | 992 | ω ₉₀ | 194 |
| ω ₂₅ | 1637 | ω ₅₈ | 1094 | ω ₉₁ | 213 | ω ₂₅ | 1505 | ω ₅₈ | 977 | ω ₉₁ | 158 |
| ω ₂₆ | 1627 | ω ₅₉ | 1074 | ω ₉₂ | 192 | ω ₂₆ | 1501 | ω ₅₉ | 960 | ω ₉₂ | 116 |
| ω ₂₇ | 1625 | ω ₆₀ | 1005 | ω ₉₃ | 171 | ω ₂₇ | 1492 | ω ₆₀ | 894 | ω ₉₃ | 107 |
| ω ₂₈ | 1612 | ω ₆₁ | 990 | ω ₉₄ | 158 | ω ₂₈ | 1488 | ω ₆₁ | 886 | ω ₉₄ | 84 |
| ω ₂₉ | 1608 | ω ₆₂ | 973 | ω ₉₅ | 131 | ω ₂₉ | 1478 | ω ₆₂ | 867 | ω ₉₅ | 81 |
| ω ₃₀ | 1577 | ω ₆₃ | 962 | ω ₉₆ | 125 | ω ₃₀ | 1456 | ω ₆₃ | 862 | ω ₉₆ | 61 |
| ω ₃₁ | 1559 | ω ₆₄ | 958 | ω ₉₇ | 101 | ω ₃₁ | 1431 | ω ₆₄ | 851 | ω ₉₇ | 52 |
| ω ₃₂ | 1532 | ω ₆₅ | 916 | ω ₉₈ | 82 | ω ₃₂ | 1430 | ω ₆₅ | 829 | ω ₉₈ | 34 |
| ω ₃₃ | 1525 | ω ₆₆ | 913 | ω ₉₉ | 75 | ω ₃₃ | 1401 | ω ₆₆ | 821 | ω ₉₉ | 30 |

균값으로 잘 계산되었고, C-H의 결합길이 또한 1.082 Å인 것과 비교하여 계산으로 평균값 1.082 Å 정도의 값을 얻으므로 문헌 값에 가장 잘 일치한다고 할 수 있다. C₂₆=O₂₇은 1.206 Å, C₂₆-O₂₈은 1.333 Å, C₆-O₂₁은 1.316 Å으로 neutral 분자보다도 더 작은 값을 나타냈으며, 일반적인 C=O의 1.42 Å이나 C-O의 1.45 Å에 비해서는 상당히 작은 값으로 계산되었다. C₁₆H₁₆O₃ 분자구조의 말단 부분의 C₂₉-C₃₀의 결합길이는 1.512 Å으로 나타났다. 결합각은 전반적으로 109°에서 125° 사이의 값으로 neutral 분자와 비슷한 범위 내에서 나타났다. 벤젠 링과 링 사이의 뒤틀림(dihedral angle, ϕ, C₂-C₃-C₁₁-C₁₂)은 20°로 계산되었다. Neutral 분자에

비하여 덜 뒤틀린 모습의 구조이고, anion과는 비슷한 뒤틀림을 나타내었다.

3.2. 조화 진동수(Harmonic vibrational frequencies)

C₁₆H₁₆O₃의 최적화된 분자구조에 대한 진동 주파수를 HF/6-311G**와 B3LYP/6-311G** 수준에서 계산하여 Table 3과 Table 4에 나타내었다. 모두 양의 값으로 계산되어 최적화된 구조들이 true minima임을 확인하였다. C₁₆H₁₆O₃의 경우 35개의 원자로 된 비선형 분자이므로 99개의 독립적인 진동 방식을 갖는다. Table 3에 나열된 C₁₆H₁₆O₃에 대한 B3LYP/6-311G** 수준에서의 계산결과를 살펴보면 16개의 C-H stretching

Table 4. Vibrational frequencies of anion (C₁₆H₁₆O₃)⁻ and cation, (C₁₆H₁₆O₃)⁺ at the B3LYP/6-311G** level of theory

| Anion | | | | | | Cation | | | | | |
|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-----|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-----|
| ω ₁ | 3187 | ω ₃₄ | 1341 | ω ₆₇ | 779 | ω ₁ | 3226 | ω ₃₄ | 1372 | ω ₆₇ | 802 |
| ω ₂ | 3183 | ω ₃₅ | 1330 | ω ₆₈ | 735 | ω ₂ | 3225 | ω ₃₅ | 1357 | ω ₆₈ | 793 |
| ω ₃ | 3181 | ω ₃₆ | 1324 | ω ₆₉ | 709 | ω ₃ | 3223 | ω ₃₆ | 1346 | ω ₆₉ | 740 |
| ω ₄ | 3173 | ω ₃₇ | 1313 | ω ₇₀ | 698 | ω ₄ | 3214 | ω ₃₇ | 1337 | ω ₇₀ | 733 |
| ω ₅ | 3164 | ω ₃₈ | 1294 | ω ₇₁ | 663 | ω ₅ | 3213 | ω ₃₈ | 1330 | ω ₇₁ | 682 |
| ω ₆ | 3155 | ω ₃₉ | 1279 | ω ₇₂ | 658 | ω ₆ | 3207 | ω ₃₉ | 1300 | ω ₇₂ | 637 |
| ω ₇ | 3144 | ω ₄₀ | 1271 | ω ₇₃ | 639 | ω ₇ | 3202 | ω ₄₀ | 1298 | ω ₇₃ | 619 |
| ω ₈ | 3142 | ω ₄₁ | 1253 | ω ₇₄ | 605 | ω ₈ | 3201 | ω ₄₁ | 1294 | ω ₇₄ | 605 |
| ω ₉ | 3094 | ω ₄₂ | 1209 | ω ₇₅ | 525 | ω ₉ | 3183 | ω ₄₂ | 1226 | ω ₇₅ | 548 |
| ω ₁₀ | 3093 | ω ₄₃ | 1200 | ω ₇₆ | 506 | ω ₁₀ | 3132 | ω ₄₃ | 1207 | ω ₇₆ | 523 |
| ω ₁₁ | 3082 | ω ₄₄ | 1187 | ω ₇₇ | 488 | ω ₁₁ | 3126 | ω ₄₄ | 1199 | ω ₇₇ | 490 |
| ω ₁₂ | 3031 | ω ₄₅ | 1182 | ω ₇₈ | 444 | ω ₁₂ | 3114 | ω ₄₅ | 1175 | ω ₇₈ | 485 |
| ω ₁₃ | 3020 | ω ₄₆ | 1171 | ω ₇₉ | 438 | ω ₁₃ | 3102 | ω ₄₆ | 1158 | ω ₇₉ | 428 |
| ω ₁₄ | 3006 | ω ₄₇ | 1142 | ω ₈₀ | 426 | ω ₁₄ | 3065 | ω ₄₇ | 1153 | ω ₈₀ | 405 |
| ω ₁₅ | 3003 | ω ₄₈ | 1134 | ω ₈₁ | 412 | ω ₁₅ | 3049 | ω ₄₈ | 1151 | ω ₈₁ | 400 |
| ω ₁₆ | 2963 | ω ₄₉ | 1126 | ω ₈₂ | 396 | ω ₁₆ | 3044 | ω ₄₉ | 1146 | ω ₈₂ | 392 |
| ω ₁₇ | 1685 | ω ₅₀ | 1091 | ω ₈₃ | 355 | ω ₁₇ | 1777 | ω ₅₀ | 1125 | ω ₈₃ | 350 |
| ω ₁₈ | 1646 | ω ₅₁ | 1081 | ω ₈₄ | 330 | ω ₁₈ | 1659 | ω ₅₁ | 1023 | ω ₈₄ | 335 |
| ω ₁₉ | 1628 | ω ₅₂ | 1021 | ω ₈₅ | 283 | ω ₁₉ | 1628 | ω ₅₂ | 1020 | ω ₈₅ | 277 |
| ω ₂₀ | 1544 | ω ₅₃ | 1008 | ω ₈₆ | 269 | ω ₂₀ | 1544 | ω ₅₃ | 1019 | ω ₈₆ | 270 |
| ω ₂₁ | 1531 | ω ₅₄ | 1000 | ω ₈₇ | 256 | ω ₂₁ | 1539 | ω ₅₄ | 1012 | ω ₈₇ | 242 |
| ω ₂₂ | 1529 | ω ₅₅ | 990 | ω ₈₈ | 243 | ω ₂₂ | 1518 | ω ₅₅ | 1005 | ω ₈₈ | 229 |
| ω ₂₃ | 1511 | ω ₅₆ | 953 | ω ₈₉ | 213 | ω ₂₃ | 1516 | ω ₅₆ | 1000 | ω ₈₉ | 198 |
| ω ₂₄ | 1502 | ω ₅₇ | 938 | ω ₉₀ | 200 | ω ₂₄ | 1512 | ω ₅₇ | 997 | ω ₉₀ | 175 |
| ω ₂₅ | 1499 | ω ₅₈ | 934 | ω ₉₁ | 136 | ω ₂₅ | 1504 | ω ₅₈ | 992 | ω ₉₁ | 160 |
| ω ₂₆ | 1489 | ω ₅₉ | 905 | ω ₉₂ | 115 | ω ₂₆ | 1499 | ω ₅₉ | 990 | ω ₉₂ | 132 |
| ω ₂₇ | 1482 | ω ₆₀ | 899 | ω ₉₃ | 112 | ω ₂₇ | 1496 | ω ₆₀ | 888 | ω ₉₃ | 119 |
| ω ₂₈ | 1481 | ω ₆₁ | 817 | ω ₉₄ | 82 | ω ₂₈ | 1489 | ω ₆₁ | 874 | ω ₉₄ | 81 |
| ω ₂₉ | 1475 | ω ₆₂ | 810 | ω ₉₅ | 66 | ω ₂₉ | 1488 | ω ₆₂ | 869 | ω ₉₅ | 75 |
| ω ₃₀ | 1473 | ω ₆₃ | 806 | ω ₉₆ | 58 | ω ₃₀ | 1472 | ω ₆₃ | 864 | ω ₉₆ | 60 |
| ω ₃₁ | 1433 | ω ₆₄ | 797 | ω ₉₇ | 49 | ω ₃₁ | 1445 | ω ₆₄ | 836 | ω ₉₇ | 58 |
| ω ₃₂ | 1415 | ω ₆₅ | 789 | ω ₉₈ | 34 | ω ₃₂ | 1431 | ω ₆₅ | 813 | ω ₉₈ | 34 |
| ω ₃₃ | 1388 | ω ₆₆ | 782 | ω ₉₉ | 28 | ω ₃₃ | 1402 | ω ₆₆ | 811 | ω ₉₉ | 26 |

mode가 3000~3200 cm⁻¹ 정도에서 관찰될 것으로 예측되었으며, 말단부분의 C=O 이중결합의 stretching mode에 대한 값은 1776 cm⁻¹에서 나타날 것으로 예측되었으며, 벤젠고리에 대한 C-H bending mode가 1400 cm⁻¹~1700 cm⁻¹ 사이의 영역에서 연속된 값으로 나타날 것으로 예측된다. 1000 cm⁻¹ 이하의 값들은 C와 H 사이의 rocking, twisting, wagging 등의 bending 모드 및 benzene ring의 torsional mode로 예측된다. 한편 Table 4에 나열된 음이온의 경우 C-H stretching mode에 대한 진동주파수는 중성의 C₁₆H₁₆O₃ 보다 약 10~20 cm⁻¹ 정도 red shift, 그리고 양이온의 경우에는 약 20 cm⁻¹ 정도 blue shift 되는 경향을 나타내었다.

3.3. 전하 이동성 특성(Charge transport property)

식 1에 나타낸 전하 이동성의 비율로써 분자 내에서의 전하 이동을 이해할 수 있다.¹⁸

The rate of charge mobility =

$$\left(\frac{4\pi^2}{h}\right)\tau^2(4\pi\lambda k_B T)^{-0.5}\exp(-\lambda/4k_B T) \quad (1)$$

이 식에서 중요한 요소는 τ 와 λ 이다. Intermolecular transfer integral을 나타내는 τ 는 분자 간의 electronic coupling의 세기이며, HOMO-LUMO 차이의 절반 값으로 나타낼 수 있다. 재편성(reorganization) 에너지 λ 는 Fig. 3에 나타냈듯이 Frank-Condon principle에 의하여 중성 분자와 이온 사이에 수직전이가 일어날 때 다시 이온의 안정한 상태로 가기 위하여 발생하는 에너지를 의미한다. 식 1에서 알 수 있듯이, τ 가 클수록 또는 λ 가 작을수록 전하 이동성 비율은 좋아지게 된

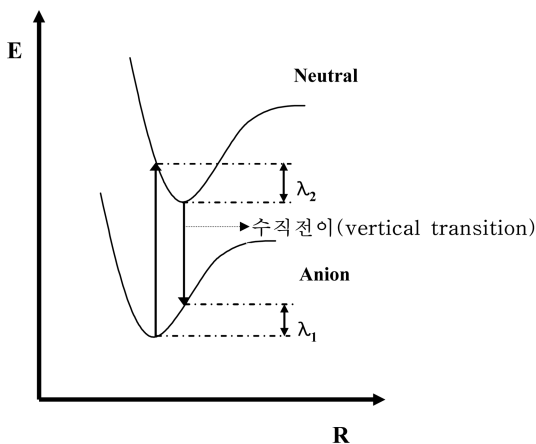


Fig. 3. The definition of Reorganization energy ($\lambda=\lambda_1+\lambda_2$).

다. Intermolecular transfer integral(τ)값을 예측하기 위하여 C₁₆H₁₆O₃의 HOMO-LUMO 에너지 차이를 여러 이론 수준에서 계산하였으며, 그 가운데 가장 높은 이론 수준인 B3LYP/6-311G**에서 계산된 값을 Table 5에 나열하였다. 중성분자의 경우 4.45 eV, 음이온의 경우 1.46 eV, 그리고 양이온의 경우 1.53 eV로 계산되었다. 분자 내에서 전자의 이동성은 중성분자와 음이온의 HOMO-LUMO 에너지 차이의 반으로 그 특성을 예측할 수 있으며 C₁₆H₁₆O₃의 경우 2.96 eV로서 상대적으로 큰 값을 나타내었다.¹⁹

재결합에너지는 Frank-Condon 원리에 의하여 중성 분자가 전자하나를 얻어 음이온이 될 때, 수직전이가 일어나며 다시 가장 안정한 상태로 되돌아가는데 필요한 에너지로서 B3LYP/6-311G** 계산된 결과를 Table 6에 나타내었다. 음이온의 경우 중성분자 보다 더 낮은 에너지 potential curve를 나타내게 되며, 음이온의 가장 안정한 상태에서의 에너지와 중성분자의 가장 안정한 상태를 나타내는 분자구조에서의 single point 에너지 차이를 λ_1 로 정의한다. 한편 중성분자의 가장 안정한 상태에서의 에너지와 음이온의 가장 안정한 상태를 나타내는 분자구조에서의 single point 에너지 차이를 λ_2 로 정의하고 λ_1 과 λ_2 의 합으로 reorganization energy(λ)를 구할 수 있다. 결국 λ_1 은 중성분자가 전자하나를 얻었을 때 일어난 수직전이가 안정한 상태로 다시 가려는 에너지로 0.31 eV, 그리고 λ_2 는 음이온에서 전자 하나를 잃었을 때 일어난 수직전이가 안정한 상태로 다시 가려는 에너지로 0.28 eV로 계산되

Table 5. HOMO and LUMO energies and the difference between HOMO and LUMO energy (HLG) of Neutral C₁₆H₁₆O₃, Anion, and Cation at the B3LYP/6-311G** level of theory

| | HOMO (eV) | LUMO (eV) | HLG (eV) |
|---------|-----------|-----------|----------|
| Neutral | -5.98 | -1.53 | 4.45 |
| Anion | 0.90 | 2.36 | 1.46 |
| Cation | -10.2 | -8.67 | 1.53 |

Table 6. Absolute (in hartree) and reorganization (λ) energy (in eV) of C₁₆H₁₆O₃

| | Opt | Single point E | $\lambda_1(\lambda_2)$ | λ |
|---------|-------------|----------------|------------------------|-----------|
| Neutral | -845.243440 | -845.232972 | 0.28 eV | |
| Anion | -845.254762 | -845.243310 | 0.31 eV | 0.59 eV |
| Neutral | -845.243440 | -845.235606 | 0.21 eV | |
| Cation | -844.974000 | -845.965795 | 0.22 eV | 0.43 eV |

었다. 결과적으로 중성분자가 전자하나를 얻어 음이온이 될 때의 재결합에너지(λ_-)는 0.49 eV로 계산되었다.

한편 양이온의 경우에는 중성분자 보다 높은 에너지 potential curve를 나타내게 되며, 양이온의 가장 안정한 상태에서의 에너지와 중성분자의 가장 안정한 상태를 나타내는 분자구조에서의 single point 에너지 차이를 λ_1 로 정의하며, 중성분자의 가장 안정한 상태에서의 에너지와 양이온의 가장 안정한 상태를 나타내는 분자구조에서의 single point 에너지 차이를 λ_2 로 정의한다. 결국 λ_1 은 중성분자에서 전자하나를 잃었을 때 일어난 수직전이가 안정한 상태로 다시 가려는 에너지로 0.22 eV, 그리고 λ_2 는 양이온이 전자 하나를 얻었을 때 일어난 수직전이가 안정한 상태로 다시 가려는 에너지로 0.21 eV로 계산되었다. 결과적으로 중성분자가 전자하나를 잃어 양이온이 될 때의 재결합에너지(λ_-)는 0.43 eV로 계산되었다. 앞에서 언급하였듯이 λ 는 작을수록 전하 이동성에 효율을 높일 수 있다.

4. 결 론

1888년, 오스트리아의 Reinitzer로부터 액정이 발견된 이후 이에 관한 연구는 현재에 이르기까지 다양한 형태로 진행되어 오고 있다. 본 연구에서는 액정으로써의 가능성을 가진 $C_{16}H_{16}O_3$ (ethyl 4-methoxybiphenyl-4-carboxylate)에 대하여 분자구조 및 전하이동성에 대하여 계산하였다. Table 7에는 기존에 연구된 판상형 액정화합물들의 dihedral angle, 재편성에너지, 그리고 intermolecular transfer integral을 나열하고 있다. 표를 살펴보면, dihedral angle은 20°에서 60°사이의 범위에서 존재하고, 재편성 에너지는 0.11 eV부터 0.49 eV의 범위 내에서 존재한다. 그리고 intermolecular transfer integral은 0.23 eV부터 12.66 eV의 대체로 넓은 범위

Table 7. The comparison of $C_{16}H_{16}O_3$ with other discotic liquid crystal complexes

| Molecule | Dihedral angle | λ_+/ λ_- | 1/2E(H-L) |
|-------------------------------|----------------|------------------------|-----------|
| TSC2 ^a | 45 | 0.16/0.24 | 1.01 |
| TOC2 ^a | 60 | 0.33/0.40 | 0.23 |
| HATSC2 ^a | 40 | 0.17/0.32 | 6.86 |
| HATOC2 ^a | 25 | 0.38/0.49 | 0.80 |
| HATNASC2 ^a | 25 | 0.10/0.11 | 12.66 |
| HATNAOC2 ^a | 20 | 0.22/0.20 | 3.22 |
| $C_{16}H_{16}O_3$ (This work) | 37 | 0.43/0.59 | 2.23 |

^a reference 9.

에 걸쳐 존재하고 있다. $C_{16}H_{16}O_3$ 분자의 경우 dihedral angle이 중성분자에서 37°, 음이온에서 15°, 양이온에서 20°로 계산되었으며, 재편성 에너지는 음이온의 경우 0.59 eV로, 양이온의 경우 0.43 eV로 예측되어 기존의 액정화합물의 계산 값 범위 안에 존재하고 있으며, HOMO-LUMO 에너지 차이의 절반값은 중성분자에서 2.23 eV로 계산되어 범위 안에 존재함을 확인할 수 있었다. 결과적으로 $C_{16}H_{16}O_3$ 의 전하이동성 특성에 관한 분석으로는 액정으로서의 가능성이 충분하다고 판단되며, 보다 구체적인 물성에 관한 연구는 지금까지의 이론연구를 바탕으로 monomer 간의 상호작용을 통한 재편성에너지 및 HOMO-LUMO 에너지 차이의 변화에 관한 연구가 좀 더 진행되어야 할 것으로 사료된다. 나아가 기능기(functional group)들을 다양하게 변화하여 재편성 에너지를 작게 하는 기능기를 찾아내고, 또한 HOMO-LUMO 에너지 차이를 크게 할 수 있는 기능기들에 관한 연구가 병행된다면 보다 효율적인 액정 화합물을 찾아낼 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**(1), 421-441 (1888).
2. N. Kuze, H. Fujiwara, H. Takeuchi, T. Egawa, and S. Konaka, *J. Phys. Chem. A*, **103**(16), 3054-3061 (1999).
3. S. V. Sereda, T. V. Timofeeva, M. Y. Antipin, and Y. T. Struchkov, *Liq. Cryst.* **11**(6), 839-850 (1992).
4. R. Boese, M. Y. Antipin, M. Nussbaumer, and D. Blser, *Liq. Cryst.* **12**(3), 431-440 (1992).
5. R. Bhattacharyya and A. Kumar, *Chemical Physics Letters.* **372**(1), 35-44 (2003).
6. K. Tozaki, H. Hayashi, and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **108**(35), 13163-13176 (2004).
7. S.-C. Yu, Y. Choi, and M. Lee, *Macromolecules*, **33**(17), 6527-6533 (2000).
8. V. Krishnakumara, G. Kereszturyb, T. Sundiusc, and R. Ramasamy, *Journal of Molecular Structure*, **702**(1), 9-21 (2004).
9. V. Lemaur, D. A. Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. Craats, K. Sent-

- hilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J. Bredas, and J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(10), 3271-3279 (2004).
10. H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.*, **3**(2), 214-218 (1982).
11. C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.*, **17**(1), 49-56 (1996).
12. P. Pulay, In *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer, Ed. Plenum, New York, **4**, 153 (1977).
13. J. D. Goddard, N. C. Handy, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **71**(4), 1525-1530 (1979).
14. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**(3B), B864-B871 (1964).
15. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**(7), 5648-5652 (1993).
16. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, GAUSSIAN 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
17. A. Cabana, J. Bachand, and J. Giguere, *Can. J. Phys.*, **52**(12), 1949-1955 (1974).
18. J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**(9), 5804-5809 (2002).
19. C. Majumder, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Journal of Molecular Structure*, **681**(1), 65-69 (2004).