

## アントラセン有機塩結晶の分子間相互作用と励起状態

(産総研・計算科学部門<sup>1</sup>、ナノテクノロジー部門<sup>2</sup>)

○片桐秀樹<sup>1</sup>、阿部修治<sup>2</sup>

【緒言】大阪大学の藤内らは、アントラセンジスルホン酸 (ADS) とアミンと有機溶媒からなる有機塩結晶において、アミンの種類や溶媒分子の組み合わせを変えることでアントラセンの配列様式 (配向) が変化し、それに伴って吸収・発光スペクトルの形状やピーク位置が変化することを発見した。その例として、2,6-ADS、*sec*-butylamine、有機溶媒として dioxane, thioxane, benzene のいずれかを組み合わせて得られた結晶では、①dioxane の場合には ADS 分子が zigzag に配列する結晶構造をとるのに対して、他の二つは ADS 分子が平行に配列する構造をとる、②可視光領域での発光スペクトルの比較では、スペクトルのピーク位置は dioxane, thioxane, benzene の場合でそれぞれ 438, 427, 423nm となり、dioxane では大きく低波長側にシフトしていること、③その原因としては、エキシマー形成による発光が考えられること、を報告している<sup>1)</sup>。

本研究では、アントラセンの分子間相互作用に着目して分子の配向と励起状態の関係を解析し、測定された発光スペクトルの違いとどう関連づけられるかを明らかにすることを目的として、ADS 結晶内のアントラセン2分子の励起エネルギーを量子化学計算によって調べた。

【方法】結晶中の近接する2つの ADS 分子を抽出し、スルホン基を水素置換したもの (アントラセンダイマー) について、配置 (分子間距離等) を変化させながら励起状態計算を行なった。計算手法としては single-CI (SCI) 法を用い、基底関数としては 6-31G(d) を用いた。また、基底状態における個々の ADS 分子の閉じ込めポテンシャル関数を推定するために、Lennard-Jones (LJ) 型の vdW 相互作用とクーロン相互作用による相互作用エネルギー計算を行なった (後述)。結晶構造は X 線回折実験による構造解析で決定されたものをそのまま用いた。

【結果】ここでは、有機溶媒として dioxane を用いた場合の ADS

の結晶構造を対象にして得られた計算結果を示す。図1に結晶構造から抽出したアントラセン2分子の構造を示した。

図2はアントラセンダイマーの第1および第2励起エネルギーについて、結晶構造における位置を基準にとり、重心間の距離を重心間のベクトル方向に動かして変化させながらプロットしたものである。第1励起エネルギーは二つのアントラセン分子が接近するにつれて顕著に減少する。一方で第2励起エネルギーも減少しているが、前者と比較するとその変化は緩やかである。結果として二つの励起エネルギーの差は二つのアントラセン分子が接近するに従って増大するが、これはアントラセン分子間の電荷移動による電子配置の重みが、分子間距離の減少に伴って増加することに対応している。

アントラセンが安定なエキシマーを形成するためには、2分子の配置の変化による励起エネルギーの減少が、配置の変化による反発エネルギーの増加に比べて十分大きいことが必要となる。ADS分子の結晶中における閉じ込めポテンシャルが、基底状態と励起状態ではほとんど変わらないと仮定して、LJ相互作用とクーロン相互作用のみを考慮して、配置の変化による反発エネルギーを見積もった。重心間の距離依存性のみを考慮して、エキシマー形成によるエネルギーシフトを計算したところ、非常に小さい値となった。詳細については当日報告する。

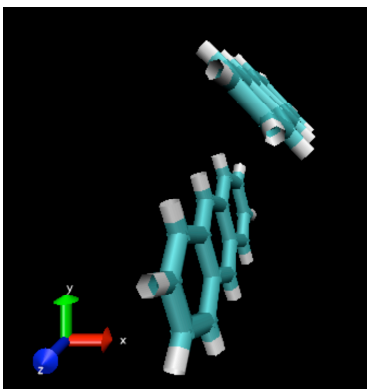


図1 ADS結晶から取り出したアントラセンダイマーの構造

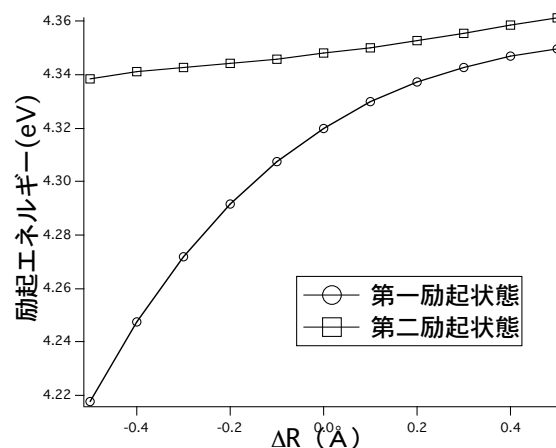


図2 アントラセンダイマーの励起エネルギーの重心間距離依存性

1) Y.Mizobe, M.Miyata, I.Hisaki, Y.Hasegawa, N.Tohnai, Org. Lett. 8, 4295 (2006).