

【緒言】有機シリカメソ多孔材料(Periodic mesoporous organosilica, PMO)[1] (Fig. 1)は、規則正しい細孔構造および有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有する新規な材料であり、我々は光機能性材料への応用を図っている。細孔壁中の有機基は互いに近い距離に存在し、電子的に相互作用しうる。この相互作用を解明するため、実験に加えて理論計算を併用している。我々は、まず有機基相互作用を表現可能な最小のモデルである分子二量体を用いた計算を行い、励起状態における強い引力的相互作用と短い分子間距離(エキシマー形成)、およびエキシマー蛍光波長を再現可能なことを確認した[2]。一方、実際の有機基はシリカ骨格につなぎとめられ、分子運動が制限された環境下で相互作用する。そこで次に、有機基(フェニル基, Ph)をシロキサン Si-O-Si で架橋したシクロファン型のモデル **Ph2-fr1** (Fig. 2a)を用いて計算を行った[3]。その結果、分子二量体の場合と同様に、励起状態におけるエキシマーの形成が予測された。その際、フェニル基間距離 $r(\text{Ph-Ph})$ は基底状態の構造から 0.60\AA 短くなるのに対し、Si-O-Si の Si-Si 間距離はほとんど変化せず(0.1\AA 以下)、フェニル基はむしろ Si-Ph-Si 部位のたわみ構造変化により接近した。この結果は、シロキサン部位が大きく変形せずとも、架橋有機基がエキシマーを形成する可能性を示唆している。そこで本研究では、Si 位置を制御した新たなモデル **Ph2-qfr** (Fig. 2b)による計算を行い、有機基に対する制限が有機基間相互作用およびエキシマー形成・蛍光の挙動に与える影響を理論的に解析した。

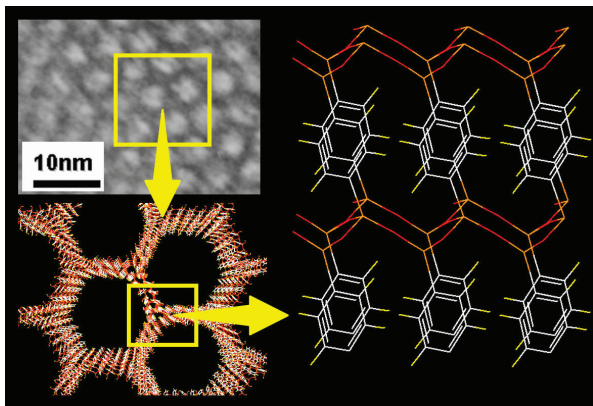


Fig. 1 ベンゼン架橋 PMO の TEM 像および構造モデル

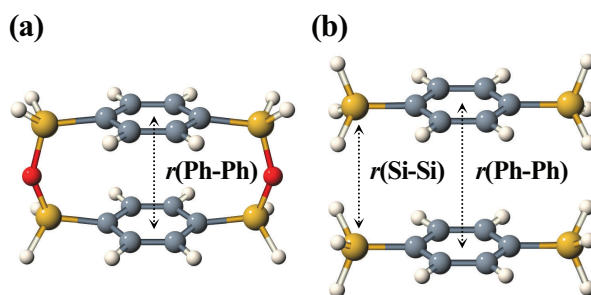


Fig. 2 シロキサンに架橋されたフェニル基のモデル
(a) Ph2-fr1 (b) Ph2-qfr (本研究において採用)

【計算の詳細】 **Ph2-qfr** は 2 つの $\text{H}_3\text{Si-Ph-SiH}_3$ を重ねたモデルである。各 Si 原子は、シロキサンの Si を表現している。フェニル基は Si-Ph-Si のたわみ構造変化により接近したという結果に基づき、分子間 Si-Si 距離 $r(\text{Si-Si})$ を $r(\text{Si-Si}) = 4.6, 4.8, 5.0, 5.2, 5.4\text{\AA}$ の各距離で一定とする制限を加えた。各 $r(\text{Si-Si})$ の条件について $r(\text{Ph-Ph}) = 2.7 \sim r(\text{Si-Si})$ の範囲における励起状態 S_1 のポテンシャルエネルギーカーブを MCQDPT[4]により計算した。各点の構造は、 $r(\text{Si-Si})$ および $r(\text{Ph-Ph})$ を一定とする構造最適化(B3LYP)により緩和した。各カーブについて、平衡フェニル基間距離 r_e を求め、さらに $r(\text{Ph-Ph}) = r_e$ における S_0 状態のエネルギーを計算して $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の波長(エキシマー蛍光に相当)を求めた。基底関数系を 6-31G(d) とした。全ての計算に、量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS [5]を使用した。

【結果および考察】ポテンシャルカーブを Fig. 3 に示した。また、 r_e および $r(\text{Ph-Ph}) = r_e$ における $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の波長を Table 1 にまとめた。 $r(\text{Si-Si}) \leq 5.0 \text{ \AA}$ では、カーブが引力的となり、励起状態におけるフェニル基の接近(エキシマー形成)を示唆した。 $r(\text{Si-Si})$ が長距離となるに伴い、極小はより浅く、エキシマーは不安定となった。しかし、いずれの条件でも r_e は約 3.1 \AA と短く、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の波長も $\text{H}_3\text{Si-Ph-SiH}_3$ モノマーより長波長であった。それに対し、 $r(\text{Si-Si}) \geq 5.2 \text{ \AA}$ では、たわみによる不安定化が引力的相互作用による安定化を上回る結果、カーブが反発的となり、エキシマーは形成されないと予測された。それに伴い、 r_e は約 5.0 \AA と長くなり、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の波長もモノマーに近くなっている。つまり、エキシマー形成・蛍光の挙動は、フェニル基の剛直さと引力的相互作用の強さのバランスにより、ある $r(\text{Si-Si})$ (ここでは 5.0 \AA と 5.2 \AA の間) を境に不連続に変化する。 $r(\text{Si-Si}) = 5.0, 5.2 \text{ \AA}$ の各条件の $r(\text{Ph-Ph}) = r_e$ における構造を Fig. 4 に示した。計算結果は、有機基の変位に対してシリカサンが大きく変形せずとも、 5 \AA 以内に存在するフェニル基はエキシマーを形成しうることを示唆している。なお、フェニル基を架橋有機基とし、結晶性の細孔壁をもつ PMO(フェニル基間距離: 4.4 \AA , Fig. 1)のエキシマー蛍光波長は約 320 nm であり、計算結果は実験値と対応した。本モデルは、計算負荷を低く抑えつつ、シリカ骨格の制限を受けた有機基の相互作用および励起状態における挙動を表現しうるため、他の様々な架橋有機基の理論的解析にも有用と考えられる。

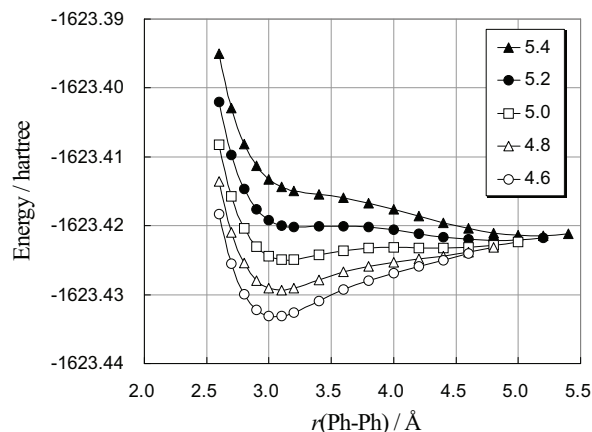


Fig. 3 Ph2-qfr のポテンシャルエネルギーカーブ (凡例中の値は $r(\text{Si-Si})$ の設定値: 単位 \AA)

Table 1 各 $r(\text{Si-Si})$ の r_e および $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の波長

$r(\text{Si-Si})$ (\AA)	r_e (\AA)	$S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の波長 (nm)
4.6	3.05	326.8
4.8	3.10	321.7
5.0	3.14	317.1
5.2	4.84	266.6
5.4	5.14	266.2
モノマー	—	268.4

※ モノマー = $\text{H}_3\text{Si-Ph-SiH}_3$

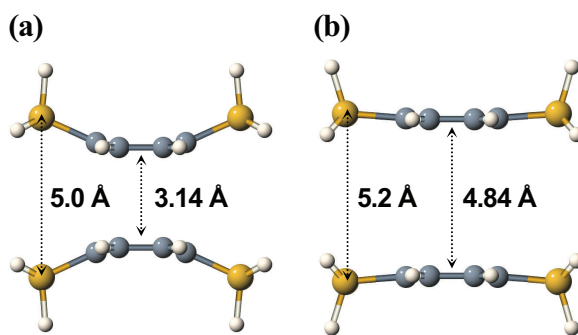


Fig. 4 (a) $r(\text{Si-Si}) = 5.0 \text{ \AA}$ および (b) $r(\text{Si-Si}) = 5.2 \text{ \AA}$ の各条件の $r(\text{Ph-Ph}) = r_e$ における構造

[1] (a) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611.

(b) Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, 416, 304.

[2] 白井, 谷, 兵頭, 稲垣, 分子科学討論会 2008 福岡 3E03

[3] 白井, 谷, 兵頭, 稲垣, 第 12 回理論化学討論会 1P40

[4] (a) Nakano, H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 93, 7983. (MCQDPT) (b) Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 374. (MRMP)

[5] Schmidt, N.W. et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, 14, 1347.