

3P112

気相及びI-PVA フィルム中ポリヨウ素の励起エネルギーと遷移モーメントに関する理論的研究
(慶大院理工) ○今井 章裕、小鷲 聡美、藪下 聡

【序】

LCD (液晶表示装置) に使われているヨウ素をドーブしたポリビニルアルコール(I-PVA)フィルムは、一軸延伸した PVA フィルムにヨウ素を吸着配向させたもので、ヨウ素分子は PVA 分子鎖と錯体を形成し、ポリヨウ素を生成する。このポリヨウ素は直線性が高く、延伸方向に振動する可視光はよく吸収するが、それと垂直方向に振動する光は透過するために、直線偏光が効率よく取り出せるとされている。^[1]ここでは遷移モーメントが分子軸に平行である平行遷移の光吸収が強く起こることが仮定されている。I-PVA 錯体中には、 I_1^-, I_3^-, I_5^- が含まれるとされ (含有量 (重量比) の例、 $[I_1^-]:[I_3^-]:[I_5^-]=64:21:15$ ^{[1])}、その UV-Vis スペクトルにおいて 2.1 eV, 4.1 eV のピークは I_5^- 、2.6 eV, 3.5 eV のピークは I_3^- 、5.9 eV のピークは I_1^- に帰属されている。^[1]本研究では、I-PVA フィルムの偏光特性のメカニズムを解明すべくポリヨウ素の励起エネルギーと遷移モーメントについて計算する。

【計算・理論】

励起エネルギーと遷移モーメントを、COLUMBUS プログラムを用いて、 I_3^- はスピン軌道配置間相互作用 (SOC)法、 I_5^- は縮約スピン軌道配置間相互作用 (COSOC)法により求めた。4d までを内殻、5s5p 軌道を原子価殻とする Christiansen らの相対論的有効内殻ポテンシャル^[2]を用い、基底関数は [4s4p1d1f] とした。 I_3^-, I_5^- とも CI 計算に使用した一電子分子軌道は、5s 原子軌道からなる σ 軌道は閉殻とし、5p 原子軌道からなる分子軌道として、 I_3^- では 9 つの軌道に 16 電子を、 I_5^- では 15 個の軌道に 26 電子を入れ、平均状態 SCF 法により決定した。また、構造最適化は Gaussian 03 を用いて MP2 計算により行った。また、miki らのモデル^[3]を参考にポリヨウ素を 4 つの syndiotactic 型 PVA 鎖が囲むモデルによりポリヨウ素の構造最適化を行った。PVA 中の炭素原子とポリヨウ素中の I 原子との最近接距離を 5.1 Å とした。計算は ONIOM(MP2/4s4p1d1f:B3LYP/LanL2DZ) とした。

【結果・考察】

構造最適化した結果、 I_3^- は直線構造を取り、 I_5^- は V 字型構造の方が直線構造より 3.75 kcal/mol 安定であった。気相中での I_3^-, I_5^- の吸収強度の強い励起エネルギーを求めると、 I_3^- では 4.64, 3.74 eV となり、 I_5^- の V 字型構造では 4.34, 3.62 eV、直線構造では 3.99, 3.15 eV となり、いずれも I-PVA フィルム中の 2.6 eV (I_3^-), 2.1 eV (I_5^-) の低エネルギーピークとはかけ離れた結果となった。このことから I-PVA フィルム中での I_3^-, I_5^- は PVA 分子と錯体を形成し、気相中とは異なる構造をとっていると考えられる。そこで、I-PVA フィルムのモデルから求めたポリヨウ素の構造と気相中の構造を表 1 に示した。EXAFS の解析結果^[4]によると、 I_3^- -PVA の構造が $d_{12} = 2.91$ Å、 I_5^- -PVA の構造が $d_{12} = 2.93$ Å, $d_{23} = 2.80$ Å の直線分子とされている。

表 1 を見ると、I-PVA フィルムのモデルで最適化された結合距離は気相中とあまり変わらず、 I_5^- の中央の結合角は気相中では 104.7° であったのに対して、135.4° と大きくなっているが、このモデルでは、 I_5^- が PVA 中では直線構造をとっていることは示せなかった。次に、EXAFS の解析結果を元に励起エネルギーと遷移モーメントを求めて、その主たるピークの励起エネルギーと遷移モーメントを表 2 に示す。(括弧内は I-PVA フィルムの実験値) また、高エネルギー側のピーク、低エネルギー側のピークのそれぞれの状態に対し d_{12}, d_{23} をそれぞれ 0.05 Å 刻みで変化させた時の励起エネルギーの変化を調べたものを図 2~4 に示す。表 2 に示した平行遷移 ($\Omega = 0_g^+ \rightarrow 0_u^+$) の遷移モーメントの値は、他の垂直遷移 ($\Omega = 0_g^+ \rightarrow 1_u^+$) の値 ($\mu^2 \leq 0.1$) に比べ非常に大きいことが分かり、平行遷移が起こりやすいという結果が得られた。いずれのピークも図 5, 6 に示した HOMO \rightarrow LUMO 励起に対応する $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u (I_3^-)$, $4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g (I_5^-)$ を主に含んでいる。この平行遷移の遷移モーメント $\langle 3\sigma_u | z | 3\sigma_g \rangle, \langle 5\sigma_g | z | 4\sigma_u \rangle$ (z 軸は分子軸方向) は、これらの HOMO と LUMO と z 座標の積の体積積分で表現され、その被積分関数は最も外側のヨウ素原子の領域で同符号の大きな値を持つ。このため、HOMO \rightarrow LUMO 励起強度は非常に強い。また、 $1^1\Sigma_{0+g}^+ \rightarrow 3^1\Pi_{0+u}$ の遷移はスピン禁制遷移であるが、強いスピン軌道相互作用のために、励起状態で三重項の配置

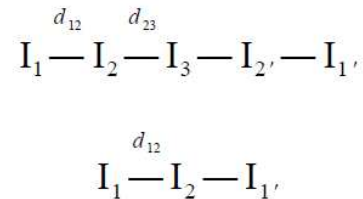


図 1. ポリヨウ素の構造
パラメータの定義

関数に一重項の配置関数が混ざり、さらに基底状態の配置関数にも三重項の配置関数が混ざることによる強度借用が起こり許容遷移となっている。計算値と実験値の誤差に関しては、ポリヨウ素の構造に関して不明確な点が多いことが挙げられる。実際、図 2~4 を見ると励起エネルギーは I-I 間結合距離に非常に敏感で、I-I 間結合距離とともに励起エネルギーは小さくなることがわかった。図 2~4 に関して、図 5,6 から、 I_3, I_5 共に d_{12} の値が大きくなるにつれて、反結合性軌道である LUMO のエネルギーが下がるからと考えられる。

表 1. 気相中と I-PVA フィルムのモデルで最適化されたポリヨウ素の構造パラメータ

system	1-2	2-3	$\angle 2-3-2'$ ($\angle 1-2-1'$)	$\angle 1-2-3$
I_5 - 気相(linear)	2.791 Å	3.076 Å	180.0°	180.0°
I_5 - 気相(bent)	2.811 Å	3.043 Å	104.7°	178.8°
I_3 - 気相	2.923 Å	—	180.0°	—
I_5 - PVA (linear)	2.785 Å	3.053 Å	180.0°	180.0°
I_5 - PVA (bent)	2.800 Å	3.019 Å	135.4°	176.2°
I_3 - PVA	2.937 Å	—	180.0°	—

表 2. I_3, I_5 の励起エネルギーと遷移モーメント

I_3 - PVA		() 内は実験値 ^[1]	
励起状態	励起 E (eV)	遷移 M	μ^2 (a.u.)
$0.78^3 \Pi_{0+u} (1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u) - 0.46^1 \Sigma_{0+u}^+ (3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u)$	3.79 (2.6)	7.31	(3.8)
$0.74^1 \Sigma_{0+u}^+ (3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u) + 0.48^3 \Pi_{0+u} (1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u)$	4.70 (3.5)	13.5	(8.5)
I_5 - PVA			
$0.64^3 \Pi_{0+u} (2\pi_u \rightarrow 5\sigma_g) + 0.48^1 \Sigma_{0+u}^+ (4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g)$	2.98 (2.1)	19.8	(37)
$0.66^1 \Sigma_{0+u}^+ (4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g) - 0.43^3 \Pi_{0+u} (2\pi_u \rightarrow 5\sigma_g)$	3.75 (4.1)	26.9	(13)

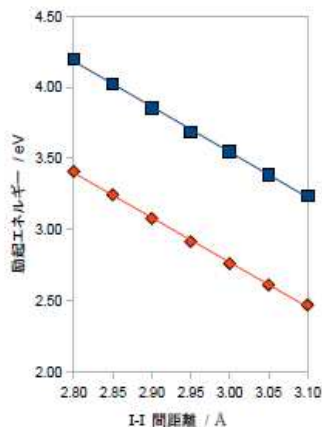


図 2. I_5 の d_{12} 変化と励起 E

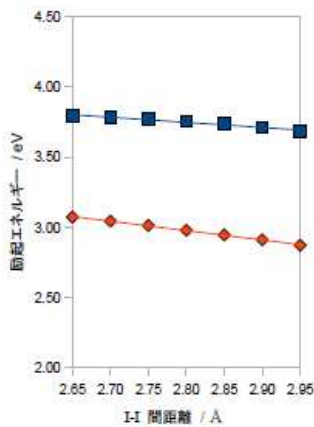


図 3. I_5 の d_{23} 変化と励起 E

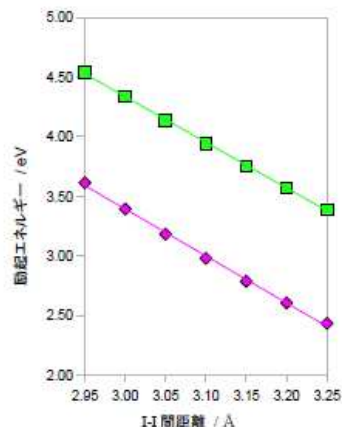


図 4. I_3 の d_{12} 変化と励起 E

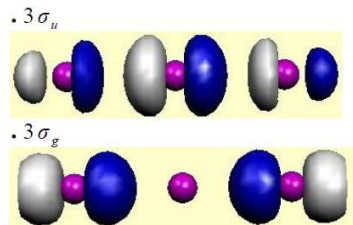


図 5. I_3 の $3\sigma_g$ と $3\sigma_u$

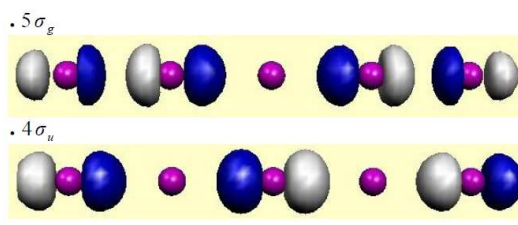


図 6. I_5 の $4\sigma_u$ と $5\sigma_g$

- [1]T. Yokoyama, K. Kaneyuki, H. Sato, H. Hamamatsu and T. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 489 (1995).
 [2]L. A. LaJon, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo and W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2812 (1987).
 [3]T. Miki, K. Oishi, S. Nagamatsu, T. Akatsuka, T. Konishi, T. Itatani and T. Fujikawa, *J. Phys. Conference*, **190**, 012117 (2009).
 [4]T. Fujikawa, *SIS Letters*, **11**, 2 (2010).