

【序】

液晶ディスプレイの偏光板にも利用されている 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。フィルムの延伸方向にポリヨウ素が直線的に配向しており、その方向に振動する可視光はよく吸収され、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] I-PVA 錯体中には、 Γ, I_3^-, I_5^- が含まれるとされ、その UV-Vis スペクトルには主なピークとして 2.1, 2.6, 3.5, 4.1, 5.9, 6.5 eV 付近の 6 つのピークがあり、2.1 eV は I_5^- 、2.6 eV は I_3^- 、5.9, 6.5 eV は Γ に帰属されているが、残りの二つのピークの帰属は論文により異なり不明確である。^{[1][2][3]}そこで、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の大きさ、向きについて計算し、考察した。

【計算手法】

I_3^-, I_5^- の構造最適化計算を Gaussian 03 を用いて DFT(B3LYP)法により行なった。励起エネルギーと遷移モーメントを、COLUMBUS を用いて、 I_3^- はスピン軌道配置間相互作用(FO-SOCI)法、 I_5^- は縮約スピン軌道配置間相互作用(FO-COSOCI)法により求めた。Christiansen らの RECP^[4]を用い、基底関数は[4s4p1d1f]とした。一電子軌道は、5s 軌道からなる σ 軌道を二重占有軌道とし、5p 軌道からなる原子価軌道のうち、 I_3^- では活性軌道($2\sigma_u, 1\pi_u, 1\pi_g, 2\pi_u, 3\sigma_g, 3\sigma_u$)内に 16 電子、 I_5^- では活性軌道($3\sigma_u, 4\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 3\pi_u, 4\sigma_u, 5\sigma_g, 5\sigma_u$)内に 26 電子を分配することによる状態平均 SCF 法で決定し、これら CAS 型多参照関数からの 1 電子励起 CI 計算を行った。また、励起エネルギーのヨウ素数依存性を調べるために、GAMESS を用いた CAS-CI 計算により直線型 I_{2n+1}^- ($1 \leq n \leq 4$) の励起エネルギーを評価し、さらに、一重項励起状態と混ざりやすい三重項励起状態を調べるために、スピン軌道相互作用行列要素も求めた。この時の I-I 間結合距離は全て 3.0 Å に統一した。

【結果・考察】

構造最適化の結果、 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 4.04 kcal/mol 安定であった。気相中における吸収強度の強い励起エネルギーを求めると、 I_3^- では 3.41, 4.35 eV、 I_5^- の V 字型構造では 3.35, 4.09 eV、直線構造では 2.91, 3.74 eV となり、いずれも I-PVA フィルム中の 2.1 eV(I_5^-)、2.6 eV(I_3^-) の低エネルギーピークとはかけ離れた結果となった。気相中で I_5^- が V 字型構造をとる理由は二次ヤーンテラー(SOJT)効果で説明できる。直線構造を基準点にとった時、核の変位に対しての摂動論による分子系のエネルギー変化は(1)式で表される。(1)式の第三項は核配置の変化に基づく電子分布の再編成による緩和エネルギーを表現している。(1)式の第三項の分子 $\left\langle \psi_n \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \right| \psi_0 \right\rangle^2$ において ψ_0 を電子基底状態 $^1\Sigma_g^+$ 、 ψ_n を電子励起状態 $^1\Pi_u$ とすると、これらは π_u 対称の基準振動 (図 1) を通して振電相互作用する。この時、第三項の分母 $E_n - E_0$ は $^1\Pi_u$ 状態の励起エネルギーであり、この励起エネルギーを計算すると I_5^- (2.3 eV) < I_3^- (3.3 eV) となり、 I_3^- に比べて I_5^- は π_u との振電相互作用が大きく、 $D_{\infty h}$ 構造から C_{2v} 構造への対称性の低下が起こり V 字型構造をとっていると考えられる。

$$E_0(Q_i) = E_0 + \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \psi_0 \left| \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_i^2} \right)_0 \right| \psi_0 \right\rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \left\langle \psi_n \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2}{E_n - E_0} \right\} Q_i^2 \quad \dots (1)$$

EXAFS の解析結果^[5]によると、 I_3^- -PVA の構造が $d_{12} = 2.91 \text{ \AA}$ 、 I_5^- -PVA の構造が $d_{12} = 2.93 \text{ \AA}$ 、 $d_{23} = 2.80 \text{ \AA}$ (d_{12} は外側の I-I 間距離、 d_{23} は内側の I-I 間距離)の直線分子とされている。この構造パラメータを元に計算した主たるピークの励起エネルギーと遷移モーメントを

表 1 に示す。表 1 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($\mu^2 \leq 10^{-2}$)に比べ際立って大きく、平行遷移が起こりやすいという結果となった。いずれのピークも HOMO \rightarrow LUMO 励起に対応する $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u(I_3^-)$, $4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g(I_5^-)$ (図 2, 3) を主成分としている。この遷移モーメント $\langle 3\sigma_g | z | 3\sigma_u \rangle$, $\langle 4\sigma_u | z | 5\sigma_g \rangle$ (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与えられ、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。 I_3^- の励起エネルギーの計算結果と、気相中での実験値 (3.43, 4.25 eV) [6]から、3.5, 4.1 eV は I_3^- 由来のピークであると考えられる。 I_5^- は直線構造・V字型構造共に励起エネルギーの計算値が UV-Vis スペクトルの低エネルギーピーク(2.1 eV)と対応しない。そこで、励起エネルギーのヨウ素数依存性を調べると、図 4 のように主成分が一重項状態の励起エネルギーはヨウ素数が増えると大幅に減少する一方、その一重項状態と SO 相互作用しやすい三重項を主成分とする状態の励起エネルギーはヨウ素数に殆ど依存しない結果となった。また、図 4 の計算において、I-I 間結合距離は 3.0 Å に統一しているが、 I_3^- , I_5^- の計算から励起エネルギーは I-I 間結合距離にも大きく依存することがわかっている。これらのことから、PVA フィルム中で I_5^- は、気相中と大きく異なっている可能性、または、単体の I_5^- ではなく、ポリヨウ素の繰り返し構造をとっている可能性が考えられる。ポリヨウ素の励起エネルギーの I-I 間結合距離依存性の詳細などについては当日発表する。

表 1. I_3^- , I_5^- の励起エネルギーと遷移モーメント

I ₃ ⁻ -PVA		
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	7.31
$0.74^1 \Sigma_{0+u}^+(3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u) + 0.48^3 \Pi_{0+u}(1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u)$	4.70	13.5
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	19.8
$0.66^1 \Sigma_{0+u}^+(4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g) - 0.43^3 \Pi_{0+u}(2\pi_u \rightarrow 5\sigma_g)$	3.75	26.9

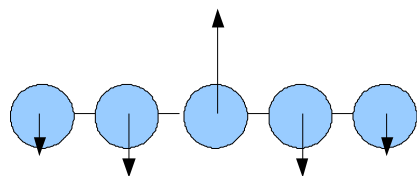


図 1. I_5^- の基準振動 π_u

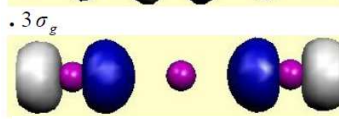
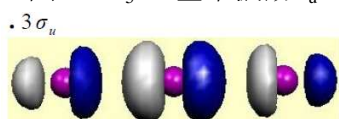


図 2. I_3^- の $3\sigma_g$ と $3\sigma_u$

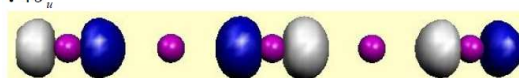
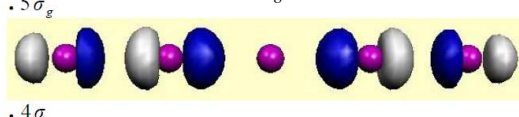


図 3. I_5^- の $4\sigma_u$ と $5\sigma_g$

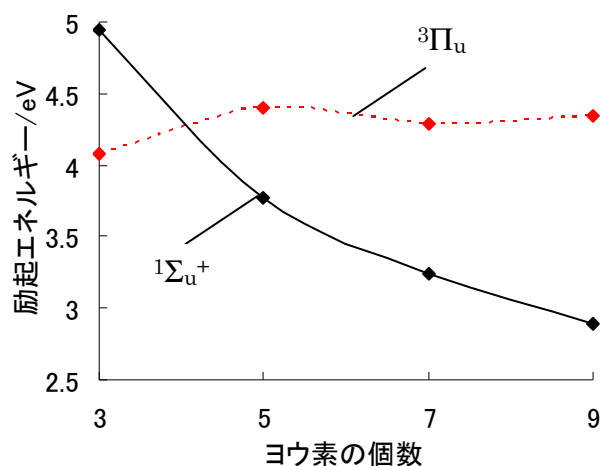


図 4. 励起 E のヨウ素数依存性 (I_{2n+1}^-)

[1]T. Yokoyama, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 489 (1995).[2]K. Ohishi, et al., *Polymer*, **51**, 687 (2010).[3]A. Sengupta, et al, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 25 (1996).[4]L. A. LaJohn, et al., *J. Chem. Phys.*, **87**, 2812 (1987).[5]T. Fujikawa, *SIS Letters*, **11**, 2 (2010).[6]R. Nakanishi, et al., *J. Chem. Phys.*, **126**, 204311 (2007).