

## シリンダー型分子集合体を活用した 円偏光発光の理論的設計

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>計算科学研究センター, <sup>3</sup>ESICB, <sup>4</sup>総研大

○伊藤 聡<sup>1,2,3,4</sup>

### Theoretical Design of Circular Polarized Luminescence in Cylindrical Molecular Aggregates

○Taro Fukuoka<sup>1</sup>, Hanako Sendai<sup>2</sup>, Jiro Hyogo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Molecular Science, Japan

<sup>2</sup> Research Center for Computational Science, Japan

<sup>3</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

<sup>4</sup> SOKENDAI, The Graduate University for Advanced Studies, Japan

**【Abstract】** Circularly polarized luminescence is a photophysical phenomenon observed in molecular systems having no inversion center. Despite its potential applications for future functional materials, typical value of dissymmetry  $g$ , a measure of circular polarization in luminescence, is small  $g = 10^{-4}$ – $10^{-3}$  in small organic molecules. In this study, a theoretical study based on the exciton model with two level molecular aggregates are performed. Chiral nature of an aggregate is taken into by the exciton–exciton coupling between molecules in a chiral structure. Dependences of dissymmetry  $g$  on the twist angle and reorganization energy of molecules, and aggregation structures are discussed. Highly promising aggregation structure is proposed using the analysis results.

**【序】** 左右の円偏光強度が異なる光を発する円偏光発光は、反転対称中心を持たない分子系で広く観測される。円偏光発光測定は従来、溶液中でも可能な分子構造決定法として利用されていたが、円偏光発光を利用した新規光機能材料に近年特に注目が高まっている。円偏光の強度比を表す量として重要な非対称性因子

$$g = \frac{I_L - I_R}{(I_L + I_R)/2} \quad (1)$$

があり、これは $-2$  から  $2$  までの値をとる。  $I_L$  および  $I_R$  はそれぞれ左、右円偏光の発光強度である。不斉炭素を持つ小さな有機分子では  $|g| \sim 10^{-4}$ – $10^{-3}$  が典型的な値である。一方、アキラルな分子をキラルな構造へ集積させることでこれより一桁大きな  $|g| = 3.5 \times 10^{-2}$  を示した例があり、分子間相互作用と集積構造の制御がこうしたキラル特性の設計に有効であることを示している[1]。そこで、本研究ではキラルな構造、特に単層/多層シリンダー構造へ集積した分子集合体に着目し、その分子間相互作用・集積構造と円偏光発光を特徴付ける  $g$  値との関係について調べ、理論的設計の指針を得ることを目的とする。

**【方法 (理論)】** 分子間の相互作用、特に電子基底状態–励起状態の遷移を特徴付ける遷移双極子モーメント間の相互作用が分子集合体における円偏光特性を決定する上で特に重要であることが知られている[2]。

$$J_{ij} = \frac{\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \hat{R}_{ij})(\mu_j \cdot \hat{R}_{ij})}{R_{ij}^3} \quad (2)$$

モデル1として、基底状態と励起状態の二準位を持ち、その遷移双極子モーメントが $\mu$ の仮想分子がFig. 1のように円形に並んでいる状況を考える。分子の向き、すなわち遷移双極子モーメントの向きはFig.1bのように角度 $\theta$ だけ円垂直方向から傾いている。この時の系全体のハミルトニアンを以下の励起子-励起子相互作用型で考える。

$$H = \sum_i^{\text{chromophores}} (\varepsilon_c - \lambda\delta_{0i}) |i\rangle \langle i| + \sum_{i \neq j} J_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (3)$$

ここで、 $i$ は分子 $i$ 上の励起状態、 $\varepsilon_c$ は分子の励起エネルギー準位、 $\lambda$ は発光分子の再配向エネルギーである。式(3)を各モデル分子集合体について対角化し、最低励起状態のエネルギーを発光状態とみなして、これの非対称性因子 $g$ を計算した。

**【結果・考察】**モデル1の非対称性因子 $g$ について、再配向エネルギー $\lambda$ と、分子の円垂直方向に対する角度 $\theta$ の依存性をFig. 2に示す。再配向エネルギーが0の場合を除いて、いずれも角度 $\theta$ が大きくなるにつれて小さな正の $g$ 値を示した後、 $\theta \sim 37^\circ$ を境に符号が反転した。どの $\lambda$ のときも、正の値よりも負の値をとるときの方が絶対値は大きかった。正負絶対値のピークは、再配向エネルギーが小さいほど大きかった。また、励起状態が完全に非局在化した極限 $\lambda = 0$ では $g \sim -2$ となる領域が $\theta \sim 88^\circ$ に見られた。

$g$ 値の正負逆転は分子間の相互作用の符号(式(2))が逆転することが原因と考えられる。また、 $\lambda$ 依存性については、 $\lambda$ が小さいほど励起状態が全体に非局在化し、円偏光性を産む磁気双極子モーメントを大きくすることが原因と考えられる。

より詳細な解析、および円形のモデル1に加えてこれを積層したモデル、さらにその拡張体についての結果も当日報告する。これにより、より有効な円偏光発光物質の設計指針を得る。

### 【参考文献】

- [1] T. Kaseyama et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3684, (2011).  
 [2] N. Harada and K. Nakanishi *Acc. Chem. Res.* **5**, 257, (1972).

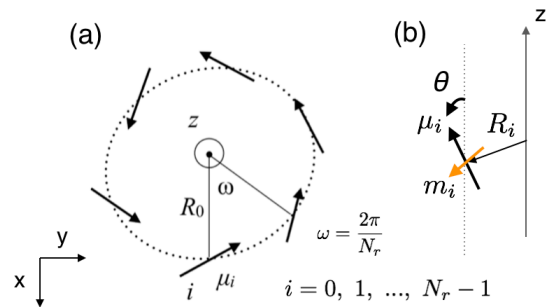


Fig. 1 Structure of the model ring molecular aggregate (a) and definition of the twist angle  $\theta$  (b). Each molecule has the same energy level  $\varepsilon_c$  and electric transition dipole moment  $\mu_i$ . Non-zero twist angle  $\theta$  induces chirality in this system.

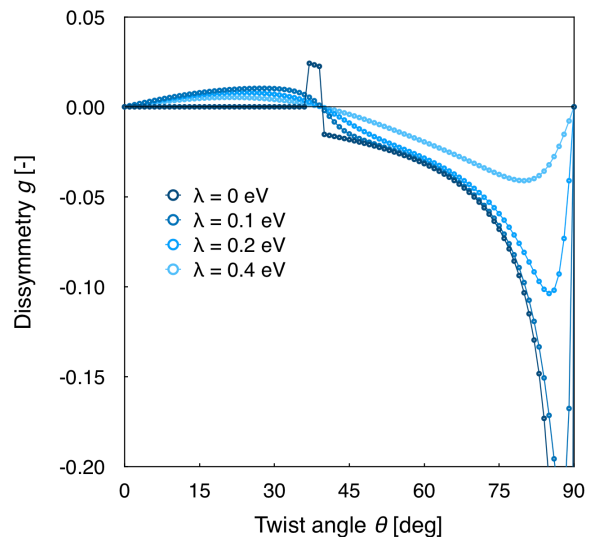


Fig. 2 Twist angle  $\theta$  and reorganization energy  $\lambda$  dependence of dissymmetry  $g$  for the Model 1 (Fig. 1). Parameters are:  $\varepsilon_c = 3$  eV,  $\mu = 3$  au,  $R_0 = 6$  Å,  $N_r = 6$ .