

2P103 ジアリールエテンを用いた分子スイッチングに関する電子論的研究

熊本大院 自然科学 杉本 学・相良安寛・櫻井英夫

[緒言] 近年分子素子あるいはその構成要素となりうる分子材料の開発が活発に行なわれている。興味深い分子素子材料の一例は、光学過程の制御が可能なジアリールエテン誘導体である。フォトクロミック分子の代表例であるこの種の化合物では、光異性化を利用して電子移動と蛍光の制御が可能である。竹下と入江(Chem. Lett. 1123, 1998)は図1の分子で蛍光スイッチングが可能であることを示した。この分子の開環体と閉環体の等吸収点に相当する301 nmの紫外光を照射すると、開環体では420 nmに極大を示す蛍光を発するが、閉環体では発光が観測されない。本研究では、スイッチング機能と構造的因子、電子状態との相関を明らかにすることを目的として、密度汎関数(DFT)法による電子論的解析を行なった。

[計算方法] 分子構造をDFT(B3LYP)法により最適化した。励起状態は時間依存密度汎関数(TDDFT)法により計算した。基底関数には6-31Gを用いた。励起スペクトルは、各吸収バンドが幅 3000cm^{-1} のガウス型関数で表されるとして求めた。

[結果と考察]

(1) 吸収スペクトル: 計算による吸収スペクトルと実験スペクトルの比較から(図2)本計算は後者の特徴を良く再現していると言える。吸収極大については、開環体の場合、実験スペクトルの 3.94eV の吸収に相当する遷移が 3.80eV に計算された。これは S_4 状態に相当し、チオフェン-ベンズアルデヒド部位の $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属できる。閉環体については、実験スペクトルの吸収極大は 2.30 、 3.02eV に観測された。本計算では、これらは 2.13 、 2.71eV に計算された。 2.13eV の吸収は、 S_1 状態への遷移に相当し、2つのチオフェンとエテンからなる部位の $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属できる。

(2) 発光スペクトル: 発光状態の分子構造のモデルとして T_1 状態の構造最適化を行なった結果を図1に示す。図には、 S_0 状態と比較して 0.02\AA 以上変化した結合の結合距離を記した。この結果から、最適化された開環体の構造変化は主にベンズアルデヒドとそれに結合したチオフェンのみで起こることがわかる。一

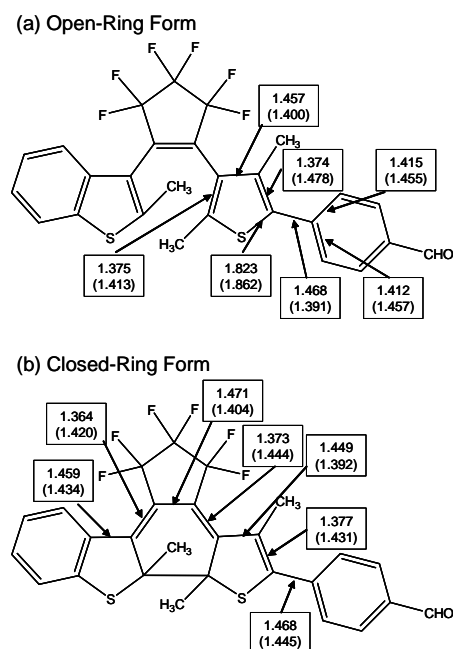


図1. 検討したジアリールエテン誘導体。数値は最適化構造での結合距離を示す。(上段: S_0 状態、下段: T_1 状態)

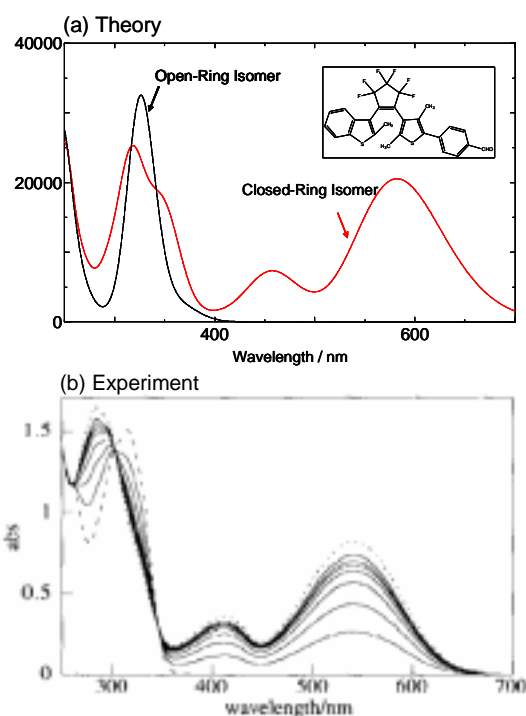


図2. ジアリールエテン誘導体の励起スペクトル。実験スペクトルの破線は開環体、実線は閉環体を示す。

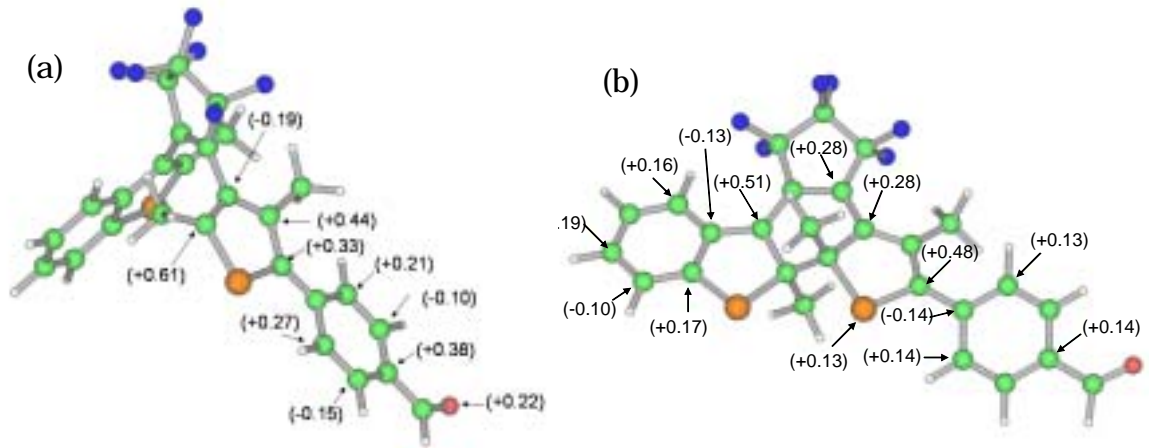


図3 . T_1 状態のスピンプポレーション。(a)開環体、(b)閉環体

方閉環体では、2つのチオフェンが融合した部位で大きな構造変化が見られる。

これらの構造での T_1 状態のスピンプポレーションを図3に示す。この図から、構造変化が起こる部位に電子状態の変化が局在していることが確認できる。

電子配置から、開環体の T_1 状態は S_0 状態の平衡構造における S_4 状態に相当することが分かった。閉環体の T_1 状態は S_1 状態と類似した性質を有する。これらの構造でスピン1重項状態に関する励起状態計算を行なった結果を図4に示す。ここでは、励起状態のポピュレーションを考慮していない。計算されたスペクトルは、300-400nm 領域で強度の変化が見られるものの、基本的に S_0 状態の安定構造における励起スペクトルを低エネルギー側にシフトしたものに相当する。従って、構造変化に伴う顕著な電子状態の変化は予測されない。

開環体の発光エネルギーは 3.18eV (振動子強度は 0.765) に計算された。これは実験的に観測された発光エネルギー (2.95eV) を良く再現するものである。

閉環体については、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が 1.55eV に計算された (表1)。この遷移の振動子強度は 0.322 であり、光学許容である。従って、Kasha 則が成立すると仮定すると、蛍光スイッチングを実現できる原因は、閉環体において S_1 状態からの輻射遷移が禁制になるような顕著な電子状態変化が起こるためではなく、無輻射過程が極めて効率よく起こるためであると考えられる。

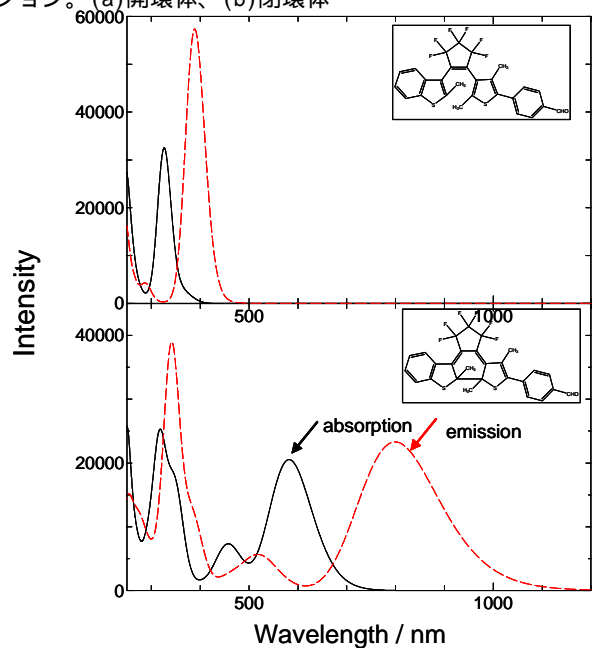


図4 . S_0 状態 (実線) T_1 状態 (破線) の最適化構造における一重項の励起スペクトル (上: 閉環体、下: 開環体)

表1 T_1 状態の最適化構造での閉環体の一重項励起状態

State	ΔE (eV)	Osc. Str.	Configuration
1	1.55	0.322	137 \rightarrow 138 (0.569)
2	2.37	0.074	136 \rightarrow 138 (0.671)
3	2.69	0.030	137 \rightarrow 139 (0.652)
4	2.97	0.001	134 \rightarrow 138 (0.586)
5	3.22	0.151	135 \rightarrow 138 (0.602)
6	3.59	0.382	133 \rightarrow 138 (0.553)