

(京大院工) ○江原 正博、Biswajit Saha、中辻 博

【序】光電子移動や電界発光(EL)を利用した光機能性分子は工業的にも重要な研究課題である。本研究では、発光素子として期待される有機EL分子や、化学センサーとして有用な蛍光プローブ分子の光化学と励起ダイナミクスについて理論研究を行った。これらの光機能物性を有する分子については、光電子過程のメカニズムを解析することにより、理論設計が有効である。しかしながら、分子は共役系で連結した多量体で分子サイズが大きいことや、蛋白質や溶媒中における機能発現であることから、精密な理論研究の方法を確立することが重要である。

【方法】励起状態の理論計算は、DZ1Pレベルの基底関数を用いてSAC-CI SD-R法で行った。基底状態の構造最適化はDFT法で行った。励起状態は、SAC-CI法またはCIS法による構造最適化を行い、発光エネルギーはSAC-CI法で計算した。

フルオレン-チオフェン(FT)・オリゴマー

フルオレン骨格をもつ重合体は、有機溶媒に可溶性であり、側鎖により発光波長を調節できることから、有機EL素子として注目されている。特にこの系は青色発光を示す発光素子として期待されている。Fluorene-Thiophene (FT) および Fluorene-Methylthiophene (FMT)のオリゴマーの光吸収・発光過程について理論研究を行った[1]。図1に基底状態の分子内回転に対するポテンシャル曲線を示す。回転のエネルギーバリアは低く、室温で熱分布した状態で光吸収が起こることが分かる。また、メチル基を導入することにより、ねじれ角の大きいコンフォメーションが安定となる。励起状態はこのねじれ角に強く依存しており、図2に示すように、 S_1 および S_3 励起状態は相互作用しており、ねじれ角が大きいコンフォメーションほど励起エネルギーは高くなる。これに基づき、分子内回転の熱分布を考慮した理論スペクトルは、実験のスペクトルの形状を精密に再現した(図3)。また、励起状態の構造最適化を行ったところ、 S_1 状態では平面構造をとることが分かり、その構造に基づいて発光過程を明らかにした。オリゴマーの光物性や Fluorene-Phenylene (FP)についても報告する。

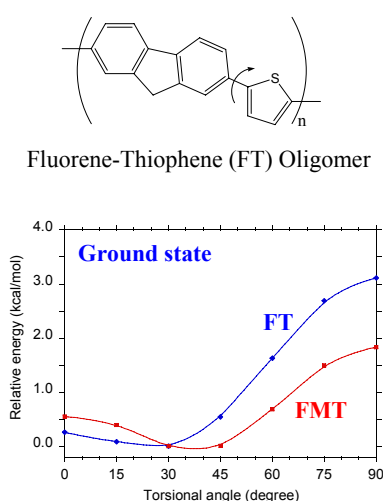


図1. FT および FMT の基底状態の分子内回転に対するポテンシャル曲線

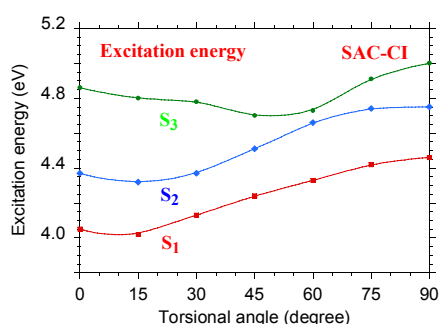


図2. FT の励起エネルギーの分子内回転の依存性

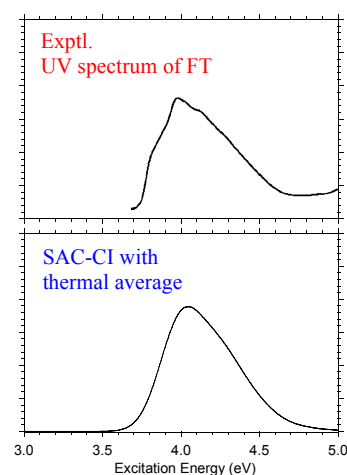


図3. FT の吸収スペクトル: UV および熱分布を考慮した理論スペクトル

フェニレンビニレン多量体

ポリフェニレンビニレン(PPV)の1量体~5量体について、吸収強度の強い S_1 励起状態を研究した[4]。基底状態は、DFT法による構造最適化を行ったところ、全ての多量体について平面構造が安定であることが示された。この構造において、SAC-CI法により S_0 - S_1 励起の吸収スペクトルを計算し、図4に示すように実験と良い一致を得た。実験値からの誤差は0.2 eV以内である。吸収エネルギー・発光エネルギーの鎖長依存性を図5に示す。TDDFT法がこの系について正しく鎖長依存性を評価していないのに対して、SAC-CI法による結果は実験を極めてよく再現している。次に S_1 励起状態は $\pi\pi^*$ 遷移であるが、分子は平面構造をとることが示された。 S_1 状態では、励起は主に分子中央に局在しており、ビニレン部分の結合距離の変化が大きく、ビニレン部分のC=Cは増加し、C-C距離は短くなる結果が得られた(図6)。また、構造変化は T_1 状態の方が S_1 状態よりも大きい結果が得られた。これらの構造変化は基底状態と励起状態の電子密度の差を評価することにより説明することができる。この他に、非平面構造を持つポリフェニレン(PP)の吸収・発光過程についても理論計算した結果を報告する。

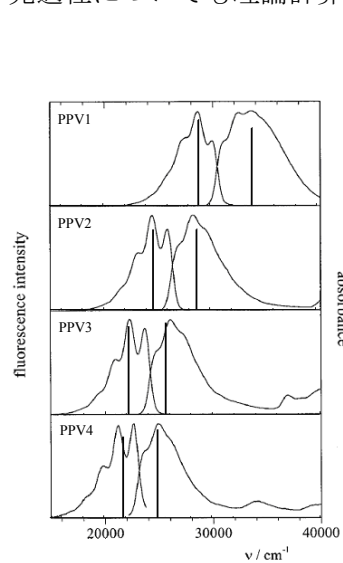


図4. PPV1-PPV4の吸収および発光スペクトル Vertical solid line: SAC-CI スペクトル

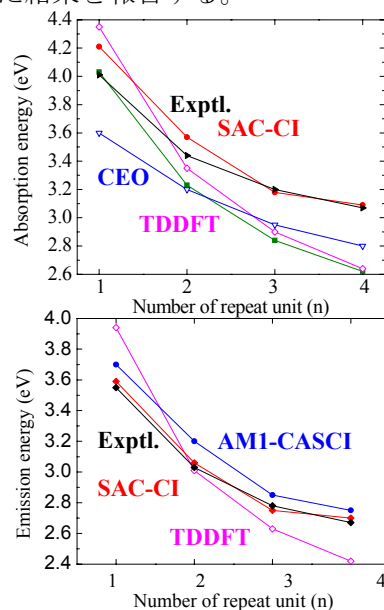


図5. 吸収および発光エネルギーの鎖長依存性

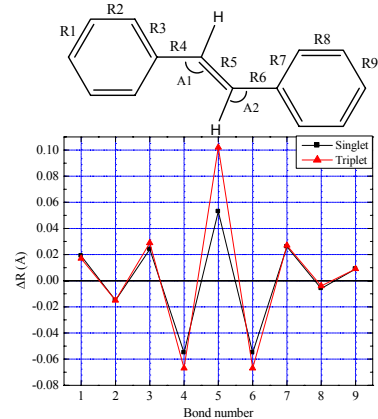


図6. PPV1の一重項および三重項励起状態の構造変化

蛍光プローブ分子の光電子過程

生体反応をトレースする様々な蛍光プローブ分子が開発されている。アクリジンの誘導体について、吸収・発光過程を研究した。表1に、吸収エネルギーを示す。蛍光プローブとしての機能にはCT状態が関与している。CIS計算の結果によると、CT状態では、水溶媒を配位させた場合の効果は~0.2eVと小さいが、構造変化による安定化は~1.1eVであり、置換基を導入したときの蛍光強度の変化を説明することができる。今後、金属が配位した場合にどのように蛍光強度に変化が生じるか、発光過程のメカニズムを詳細に研究し、発表する予定である。

表1. アクリジン誘導体の励起状態

状態	理論		実験	
	ΔE (eV)	f	ΔE (eV)	f
1A ₁	3.67	0.122	3.5	0.09
1B ₂	3.67	0.032		
1B ₁ (CT)	3.73	0.002		
1B ₂	4.76	0.000		

[1] P. Poolmee, S. Hannongbua, M. Ehara, H. Nakatsuji, *Polymer*, **46**, 6474-6481 (2005)

[2] B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, submitted for publication.