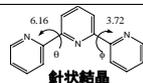
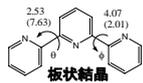


## 【緒言】

複数のピリジン環が 2,6-位で結合した 2,2'-ビピリジン (bpy) や 2,2':6',2''-テルピリジン(tpy) などのオリゴピリジル化合物は、金属キレートや超分子構成ユニットとして幅広く利用されており、オリゴピリジル金属錯体の光機能性についても多くの研究が行われている。いっぽう、オリゴピリジル誘導体単独では興味深い光特性を示すものは少なく、蛍光性化合物としては注目されてこなかった。我々は、蛍光性オリゴピリジル誘導体の探索過程で、tpy の結晶系の違いに由来する顕著な蛍光特性の差異を見出し、この特性を利用した有機固体発光材料の可逆的ヒートモード on/off スwitchングを提案している [1]。しかし、この蛍光特性差異の原因については不明である。本報告では、量子化学計算によって得られた情報(励起状態準位、振動子強度、自由エネルギー変化)を用いて、Marcus 理論に基づく無輻射遷移速度の比較を行い、この蛍光特性差異の理論的解釈を試みた。

## 【実験的知見：tpy の蛍光特性と分子構造】

Tpy は各種溶媒中ではほとんど蛍光を示さない。Tpy の固体状態は、針状結晶(tpy-N)、板状結晶(tpy-P)、アモルファス(tpy-Am)の3形態を取り、このうち tpy-P が顕著に強い蛍光を示し、tpy-N と tpy-Am は蛍光を示さない。ヘキサンで再結晶することで、tpy-N/tpy-P 両形態を可逆的に遷移させることができ、蛍光 on/off スwitchングが実現される。X 線構造解析によると、中央のピリジン環に対して両端のピリジン環が、同旋方向(tpy-N)、逆旋方向(tpy-P)に僅かに捻れている。

	吸収最大波長 (nm)	発光最大波長 (nm)	量子収率	発光寿命 (ps)
 針状結晶	305	353	<0.01	0.8
 板状結晶	308	365	0.2	4.5
アモルファス	305	348	<0.01	
溶液 (in cyclohexane)	279	335	0.003	

## 【理論および計算手法】

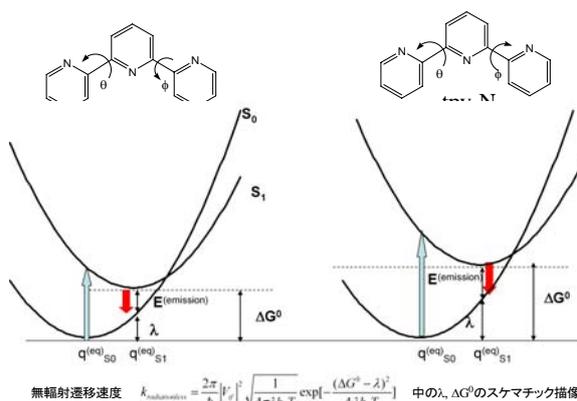
蛍光特性の違いは、(1)発光遷移の電子的要因 (2)無輻射遷移過程の関与 の二つが考えられる。

Marcus 理論に基づいて、励起状態からの無輻射遷移過程を、inverted region からの電子移動過程として記述する

[2]。Franck-Condon 項中の再配置エネルギーと自由エネルギー変化が、無輻射遷移速度に強く影響する。これらのパラメーターを算出し、無輻射遷移速度の tpy-N/tpy-N 相対値を求めた。計算には、AM1-SDCI, CIS/6-31G(d), TD-DFT/6-31G(d)を用いた。

## 【結果および考察】

電子的要因に関して、tpy-P/tpy-Nの振動子強度の比較を行ったが、有意な差は見いだせなかった。また、tpy-P/tpy-NのS<sub>1</sub> 状態における隣接三重項状態とのエネルギー差を比較したが、これも有意な差を見いだすことはできずスピン軌道相互作用の関与も小さいと考えられる。この結果は、tpy-P/tpy-Nの分子構造の差異が非常に小さく、両者の電子状態に質的差異がないことを示唆している。次に、S<sub>1</sub>状態からの無輻射遷移速度の差異を調べるため、tpy-P/tpy-Nの再配置エネルギー(λ)と自由エネルギー変化(ΔG)をCIS/6-31(d)で算出した。その結果、tpy-Pの蛍光強度がtpy-Nより大きくなるためには(λ, ΔG)が特定の関係を満たす必要がある。tpy-P において、S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>遷移エネルギーロスと自由エネルギーゲインで補償できる場合にのみ、この関係が満たされることが明らかとなった、この結論は、tpy-P/tpy-Nの蛍光特性の違いは、両者の電子的要因の違いではなく、分子内(間)無輻射緩和過程の違い(Franck-Condon因子)に由来していることを示唆している。



## 【参考文献】

- [1] T.Mutai, H.Sato and K.Araki, *Nature Mater.* 4, 685 (2005)  
 [2] (a) K.M.Omberg, P.Chen, T.J.Meyer, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 106, 553, (1999), (b) J.Jortter, M.Bixon, *Ber.Bunsen-Ges.Phys.Chem.*, 99, 296, (1995)