

アントラセンを基本骨格とした発光分子の理論設計: 遷移双極子モーメント密度と振電相互作用密度の応用

○上島 基之¹ 佐藤 徹^{1,2*} 田中 一義¹ 梶 弘典³

¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂),

² 京都大学大学 触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂),

³ 京都大学化学研究所 (〒 615-0011 京都府宇治市五ヶ庄)

【緒言】 アントラセン (A) の蛍光量子収率は 33% であり、塩素二置換体である 9,10-二塩化アントラセン (DCA) では 55% に向上する [1]。DCA の蛍光量子収率が向上することが解明できれば、その知見をもとにして、高い量子収率を有する分子の設計指針が得られると期待できる。蛍光量子収率を向上するためには無輻射過程を抑制し、蛍光過程を向上させればよい。無輻射過程である内部転換 (IC) や振動緩和 (VR) は振電相互作用により引き起こされるため、振電相互作用定数 (VCC) が小さいことが望ましい。また、蛍光過程を促進するためには遷移双極子モーメント (TDM) を大きくすればよい。振電相互作用密度 (VCD) [2] の概念を用いると、振電相互作用を電子構造と振動構造の関係から解析でき、振電相互作用を制御することができる。遷移双極子モーメント密度 (TDMD) [3] は VCD と類似の概念であり、これにより TDM を制御できる。本研究では VCD および TDMD の概念を用いてアントラセンにおける塩素置換の効果を明らかにした。さらに得られた知見をもとに発光分子の設計指針を提案する。

【振電相互作用密度と遷移双極子モーメント密度】

二つの一重項電子状態を S_m, S_n 、振動モードを α とする。VCC の行列要素を $V_{mn,\alpha}$ とすると、対角 VCC ($m = n$) は、Franck-Condon (FC) S_n 状態における VR の大きさを表す。対角成分 VCC を $V_{n,\alpha}$ と簡略する。FC S_n 状態における再配列エネルギーはその状態の振動数 $\omega_{n,\alpha}$ を用いて

$$\Delta E_n = \sum_{\alpha} \frac{(V_{n,\alpha})^2}{2\omega_{n,\alpha}^2} \quad (1)$$

と表される。 $V_{n,\alpha}$ が小さいほど VR よるエネルギー散逸は抑制される。一方、非対角 VCC ($m \neq n$) は、 S_m-S_n 間における IC の大きさを表す。そのため、無輻射過程抑制のためには VCC の低減が重要である。VCC は振電相互作用密度 (VCD) $\eta_{mn,\alpha}$ の空間積分で表される [2]:

$$V_{mn,\alpha} = \int \eta_{mn,\alpha} d^3\mathbf{r} \quad (2)$$

$\eta_{mn,\alpha}$ は電子-核ポテンシャル $u(\mathbf{r})$ の規準座標 Q_{α} に関する導関数 $v_{\alpha}(\mathbf{r}) = (\partial u / \partial Q_{\alpha})_{\mathbf{R}_0}$ を用いて

$$\eta_{mn,\alpha} = \begin{cases} v_{\alpha} \Delta \rho_n & (m = n) \\ v_{\alpha} \rho_{mn} & (m \neq n) \end{cases} \quad (3)$$

と定義される。 $\Delta \rho_n$ は S_n-S_0 間の差電子密度 $\Delta \rho_n = \rho_n - \rho_0$ 、 ρ_{mn} は S_m-S_n 間の重なり密度を表す。VCD 解析を用いれば電子状態と振動状態に基づいて振電相互作用を制御することができる。遷移双極子モーメント密度 (TDMD) [3] は TDM を密度で表したものであり、TDMD $\tau_{mn}(\mathbf{r})$ は重なり密度 ρ_{mn} と位置ベクトル \mathbf{r} の積で定義される。TDMD $\tau_{mn}(\mathbf{r})$ の空間積分は TDM μ_{mn} に等しい。重なり密度 ρ_{mn} が広範囲に分布していると、原点 $\mathbf{r} = 0$ から遠方で $\mu_{mn} = \rho_{mn} \times \mathbf{r}$ が大きくなるため、TDM が増大する。そのため、蛍光過程が促進される。

【計算方法】 S_0 で対象分子を構造最適化し、振動解析を行った。得られた構造から S_1 の force 計算を行い、FC 状態における VCC $V_{1,\alpha}$ を求め、さらに VCD 解析を行った。 S_0 は B3LYP/cc-pVTZ、 S_1 は TD-B3LYP/cc-pVTZ で計算を行った。プログラムパッケージは Gaussian 09 である。

【結果と考察】

A, DCA とともに S_1 - S_0 間で電気双極子遷移が許容であることが分かった。塩素置換により振動子強度が 0.0524 から 0.0904 へほぼ倍増しているが、これは TDM が増大しているためである。**A, DCA** の S_1 の FC 状態における最大相互作用モードの VCC に差はなかった。VCC が二番目に大きいモード α では塩素置換により VCC が 5.0×10^{-4} a.u. から 3.6×10^{-4} a.u. へと低下し、それに伴い ΔE_1 も 0.233 eV から 0.221 eV と低減していることが分かった。**A, DCA** の FC S_1 状態における対角 VCD 解析をそれぞれ図 1,2 に示す。モード α は C-C 伸縮モードである。ポテンシャル導関数 v_α は図 1a,2a のようになり、C-C 伸縮が大きい炭素原子で v_α が大きいことが分かる。 S_1 と S_0 の間の差電子密度 $\Delta\rho_1$ は図 1b,2b のようになり、アントラセン両端の炭素における $\Delta\rho_1$ が大きい。塩素置換によりアントラセン両端の $\Delta\rho_1$ が低減していることが分かった。 v_α と $\Delta\rho_1$ の重なりにより図 1c,2c のような振電相互作用密度 $\eta_{1,\alpha}$ が得られる。アントラセン両端の炭素における v_α と $\Delta\rho_1$ の重なりが大きく、 $\eta_{1,\alpha}$ が大きいことから、振電相互作用は両端の炭素の領域で生じていることが分かる。塩素置換によりアントラセン両端の $\Delta\rho_1$ の低減に伴って $\eta_{1,\alpha}$ が小さくなる。そのため塩素置換により VCC が小さくなることが分かった。アントラセン両端の $\Delta\rho_1$ を低減すれば VCC が小さくなり、VR における再配列エネルギーが抑制されると考えられる。

【結論】

以上の対角 VCD 解析の考察に加え、非対角 VCD 解析, TDMD 解析からアントラセンを基本骨格とした高効率蛍光分子の設計指針を得ることができた。

【参考文献】

- [1] S. Atez and A. Ildiz, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **79**, 853 (1983).
- [2] T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, J. Phys. Chem. **A112**, 758 (2008).
- [3] T. Sato *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **428**, 012010 (2013).

【謝辞】

本研究は総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成された。

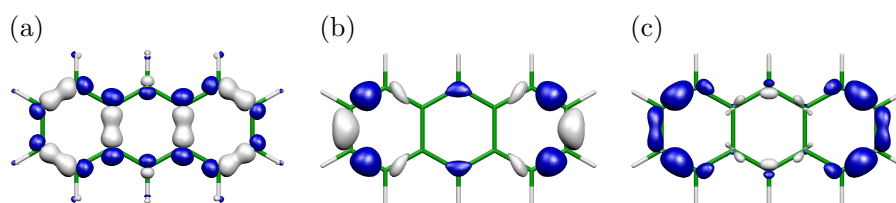


図 1: アントラセンのフランクコンドン S_1 状態における対角振電相互作用密度解析: (a) ポテンシャル導関数 v_α ; (b) 差電子密度 $\Delta\rho_1$; (c) 振電相互作用密度 $\eta_{1,\alpha}$ 。

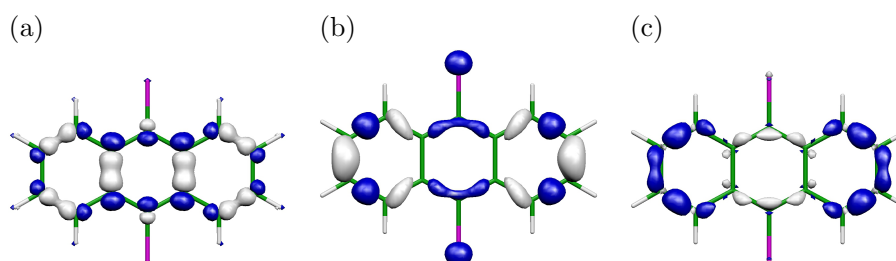


図 2: 二塩化アントラセンのフランクコンドン S_1 状態における対角振電相互作用密度解析: (a) ポテンシャル導関数 v_α ; (b) 差電子密度 $\Delta\rho_1$; (c) 振電相互作用密度 $\eta_{1,\alpha}$ 。